



HAL
open science

Etude, Modélisation et optimisation d'un procédé de traitement des lisiers de porcs par couplage de la digestion anaérobie et du traitement biologique de l'azote

Pierre Rousseau

► **To cite this version:**

Pierre Rousseau. Etude, Modélisation et optimisation d'un procédé de traitement des lisiers de porcs par couplage de la digestion anaérobie et du traitement biologique de l'azote. Sciences du Vivant [q-bio]. Université de Rennes 1, 2009. Français. NNT : . tel-02824233

HAL Id: tel-02824233

<https://hal.inrae.fr/tel-02824233>

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.

N° Ordre : 3870

THESE

présentée devant

UNIVERSITE DE RENNES 1

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES 1

Mention : CHIMIE

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière

par

Pierre ROUSSEAU

**ETUDE, MODELISATION ET OPTIMISATION D'UN
PROCEDE DE TRAITEMENT DES LISIERS DE PORCS PAR
COUPLAGE DE LA DIGESTION ANAEROBIE ET DU
TRAITEMENT BIOLOGIQUE DE L'AZOTE**

préparée au CEMAGREF de Rennes

soutenue le 3 Février 2009 devant le jury :

Rapporteurs :	Pierre BUFFIERE	(Professeur – INSA, Lyon)
	Peter VANROLLEGHEM	(Professeur – Université Laval, Québec)
Directeurs :	Fabrice BELINE	(Chargé de Recherche – Cemagref, Rennes)
	Nicolas BERNET	(Directeur de Recherche – INRA, Narbonne)
Membres :	Abdeltif AMRANE	(Professeur – Université de Rennes 1, Rennes)
	Claire BOUGRIER	(Ingénieur – Véolia Environnement, Limay)
Invité :	Olivier THEOBALD	(Ingénieur – ADEME, Angers)



Résumé

Etude, Modélisation et Optimisation d'un Procédé de Traitement des Lisiers de Porcs par Couplage de la Digestion Anaérobie et du Traitement Biologique de l'Azote

L'industrialisation de l'élevage (porcs, volailles,...) a entraîné une spécialisation et une concentration de la production dans certaines zones (Bretagne, Pays de Loire). Cette concentration des élevages a participé à la pollution de l'eau par les nitrates et les obligations réglementaires ont entraîné le développement de procédés de traitement afin de réduire la charge azotée, notamment par les processus biologiques de nitrification/dénitrification. Parallèlement, face à l'augmentation des coûts énergétiques et afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre, la digestion anaérobie des déjections animales, et plus particulièrement leur valorisation sous forme de biogaz, est également une alternative très intéressante, mais n'affectant pas les quantités d'azote. Dans ce cadre, le couplage des procédés et la valorisation de l'énergie produite permettrait alors une réduction importante des coûts d'élimination de l'azote.

La maîtrise des interactions entre les procédés aérobie et anaérobie (influence des formes de l'azote sur la digestion anaérobie) et l'optimisation de l'utilisation de la matière organique (compétition entre la digestion anaérobie et la dénitrification) représentent les principaux enjeux techniques et scientifiques de cette thèse. Une des voies d'optimisation est l'obtention et le maintien du shunt des nitrates par arrêt de la nitrification au stade nitrite et dénitrification du nitrite (apport en oxygène moindre et économie de matière biodégradable). Afin de répondre à ces enjeux, deux approches parallèles et complémentaires ont été menées : une approche expérimentale et une approche numérique.

Les travaux expérimentaux, réalisés sur un pilote du procédé, ont permis de souligner (i) l'absence d'inhibition par l'ammoniac dans le digesteur, (ii) la lenteur des cinétiques de dégradation anaérobie du lisier de porcs et (iii) la faisabilité de l'obtention et du maintien d'un shunt des nitrates par limitation de l'apport en oxygène dans des conditions pré-établies grâce au modèle. De plus, ces travaux ont permis de mettre en avant la pertinence d'une filière réalisant un apport partiel de l'effluent directement dans le réacteur aérobie (bypass du digesteur).

Les travaux de modélisation ont abouti au couplage des modèles Activated Sludge Model n°1 (ASM1) et Anaerobic Digestion Model n°1 (ADM1) via la création de deux interfaces. La validation mathématique et l'étude de sensibilité du modèle ont permis de mettre en avant l'importance des paramètres régissant les étapes de l'acétogenèse et de la méthanogenèse. Au travers de son calage sur des valeurs expérimentales obtenues sur pilote et en essais batch, le modèle a également permis de mieux comprendre les interactions entre les processus/procédés et de définir les paramètres de fonctionnement permettant une optimisation de l'utilisation de la matière organique (temps séjours et charge organique) et notamment des conditions d'obtention du shunt des nitrates. Ces résultats ont également permis de confirmer les résultats expérimentaux

Ainsi, sur la base de ces résultats, une filière de traitement couplant un traitement aérobie et un traitement anaérobie a été développée. Cette filière, présentant un taux de bypass de 30% et réalisant le shunt des nitrates par limitation de l'apport en oxygène, permet une élimination de 80% de l'azote total entrant pour une production de $4 \text{ Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \text{lisier}$. En termes de bilan énergétique cela représente un excédent brut de $27 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3} \text{lisier}$.

Mots clés : Azote, Couplage, Digestion anaérobie, Dénitrification, Interface, Méthane, Modélisation, Nitrification, Lisier de porcs, Traitement aérobie, Shunt des nitrates

Abstract

Study, Modelling, and Optimization of piggery wastewaters treatment combining anaerobic digestion and biological nitrogen removal

Industrialization of animal production (pigs, poultry, ...) led to a concentration in specific localised regions (Bretagne, Pays de Loire). This concentration participated in the pollution of fresh water by nitrates. So, treatment processes, including biological processes of nitrification/denitrification, were developed to reduce the nitrogen load applied locally. At the same time, due to the increasing energy costs and in order to reduce the greenhouse gas emissions, anaerobic digestion of livestock wastes is also a very interesting alternative, but not affecting the nitrogen concentration. In this context, the development of a process combining both anaerobic digestion and biological nitrogen removal could allow converting organic matter into a valuable energy while respecting the environmental constraints as regards nitrogen, reducing the energy costs at the farm scale.

The management of the interactions between aerobic and anaerobic processes (effect of nitrogenous compounds on anaerobic digestion) and the optimisation of organic matter use (competition between anaerobic digestion and denitrification) are the main technical and scientific issues of this project. One of the ways to optimize the process is to obtain and control the nitrate short-cut (less oxygen consumption and more biodegradable matter available). In order to reach these challenges, two parallel and complementary approaches have been considered: an experimental approach and a numerical approach.

Experimental work, carried out on a pilot process, highlighted (i) the absence of inhibition by ammonia into the digester, (ii) the slow kinetics of anaerobic degradation of pig manure and (iii) the feasibility to obtain and control nitrate short-cut by oxygen inflow reduction. Moreover, this work highlighted the relevance of a process including an addition of a part of the raw influent directly into the aerobic reactor (bypass of the digester).

The modelling framework resulted in a combination of the Activated Sludge Model No. 1 (ASM1) and Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) through two interfaces. Mathematical validation of the model and sensitivity analysis highlighted the importance of acetogenesis and methanogenesis parameters. The model was set-up with experimental values obtained from pilot experiments and batch trials. The use of this model allowed a better understanding of the interactions between aerobic and anaerobic processes and to a better definition of the operating parameters to optimize the use of organic matter (retention time and organic load), including conditions to obtain nitrate short-cut. These results have also confirmed the experimental results.

Thus, from these results, a process treatment combining an aerobic and anaerobic treatment was developed. This process, with a bypass ratio of 30% and a nitrate short-cut obtained by oxygen inflow reduction, allows to remove 80% of total nitrogen with a methane production of $4 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{manure}}$. In terms of energy balance, this represents a positive balance equal to $27 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{manure}}$.

Keys words: Aerobic treatment, Anaerobic digestion, Combined process, Denitrification, Interface, Methane, Modelling, Nitrate short-cut, Nitrification, Nitrogen, Piggery wastewater

Publications et Communications

Publications dans des revues à comité de lecture :

Rousseau, P., Steyer, J.P., Volcke, E.I.P., Bernet, N. & Béline, F. (2008). Combined anaerobic digestion and biological nitrogen removal for piggery wastewater treatment: a modelling approach. *Water Science and Technology*, **58**(1): 133-141.

Rousseau, P., Steyer, J.P., Volcke, E.I.P., Bernet, N., Béline, F. (2008). Modélisation d'une filière de traitement des effluents d'élevage couplant la digestion anaérobie et le traitement biologique de l'azote. *e-STA*, **5**(2): 21-28.

Communications orales :

Rousseau, P., Girault, R., Steyer, J.P., Volcke, E.I.P., Bernet, N. & Béline, F. (2008). Development of a model combining ASM and ADM model using interfaces: N and COD mass balances. *5th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes and Energy Crops*, Hammamet, Tunisie, 25-28 Mai 2008.

Rousseau, P., Steyer, J.P., Volcke, E.I.P., Bernet, N. & Béline, F. (2008). Combined anaerobic digestion and biological nitrogen removal for piggery wastewater treatment: a modelling approach. *8th Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems*, Coimbatore, Inde, 6-9 Février 2008.

Rousseau, P., Steyer, J.P., Volcke, E.I.P., Bernet, N., Béline, F. (2007). Modélisation d'une filière de traitement des effluents d'élevage couplant la digestion anaérobie et le traitement biologique de l'azote. *STIC & Environnement*, Lyon, France, 15-17 Novembre 2007.

Remerciements

Ce projet de recherche tri-partite n'aurait pu aboutir sans le concours financier de la Région Bretagne, de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie et du Cemagref. Je tiens à remercier ces institutions pour la confiance qu'elles m'ont accordées.

Je remercie également le groupement du Cemagref de Rennes, représenté par M. Nicolas PETIT, et l'ensemble du personnel pour leur accueil.

Un grand merci également au chef de l'unité Gestion Environnemental et Traitement Biologique des Déchets, M. José MARTINEZ, pour la confiance qu'il a su m'accorder avant et pendant cette thèse. Sa rigueur scientifique et son sens de la victoire tennistique ont toujours été de bon conseil. Merci José !

Un très grand merci à Fabrice BELINE (Cemagref) et Nicolas BERNET (INRA), mes directeurs de thèse, pour m'avoir proposé un sujet de thèse pluridisciplinaire dans lequel j'ai pu m'épanouir. Merci également d'avoir été là durant ces trois ans.

J'exprime toute ma gratitude envers les différents membres de mon jury qui ont accepté de juger mon travail. Un remerciement plus particulier à Pierre BUFFIERE et Peter VANROLLEGHEM qui ont accepté d'évaluer mon manuscrit.

Et que dire des membres de mon comité de thèse, M. Jean-Philippe STEYER (INRA), M. Etienne PAUL (INSA), M. Olivier THEOBALD (ADEME) et mes directeurs Nicolas et Fabrice. Vos, et parfois nos, discussions scientifiques ont souvent été très animées. Mais vos commentaires si constructifs et incisifs m'ont permis de progresser tant au niveau personnel que professionnel. Merci pour tout !

Jean-Philippe, je reviens à nouveau vers toi. Je te remercie pour ta disponibilité et mon initiation à la complexité de la modélisation. Je te remercie également pour tes leçons de squash. Tout en associant Nicolas, je vous remercie de m'avoir fait découvrir Narbonne.

De nouveau, un grand merci à Fabrice BELINE pour ton écoute, ton enseignement scientifique, ton aisance avec l'outil « suivi des modifications » sous Word, et surtout pour m'avoir laissé faire ce que je voulais ! Ce fut un vrai plaisir de travailler avec toi.

Un grand merci à Eveline VOLCKE pour ta disponibilité et tes conseils concernant mes travaux de modélisation et notamment les interfaces.

A Fabrice B., Fabrice G., Thierry B., Lucie P. et Coline H qui m'ont suivi pour la construction, le suivi, l'entretien et le bon déroulement des expériences sur le pilote. Merci pour votre aide et votre disponibilité. Merci d'avoir partagé les bains de boues !

Romain G., merci pour ton travail efficace et pertinent sur le modèle. Une partie de ce travail te revient.

Marie-Noëlle, que serait l'unité GERE sans toi ? Un grand merci pour ta disponibilité, tes récits et tes photos de voyages.

A ce ch'ti gars du ch'nord qui est devenu au passage un breton accompli. Vive les doctoriales !

A Pascal P., un puits de science jamais tari et un terrible partenaire de course à pied.

Merci Sylvie P. et Patricia S.-C. pour votre disponibilité au labo. Et encore désolé pour les bris de verres...

Et merci à vous tous, que je n'ai pas cité mais à qui je pense néanmoins, et qui par leurs présences ont rendu ces trois années agréables

Pour finir, sachez que ce chapitre de trois ans n'aurait sûrement pas pu se dérouler aussi bien sans la présence à mes côtés de ma famille et de mes amis. Je me dois de remercier plus particulièrement ma femme, Aude, qui a toujours cru en moi et m'a toujours soutenu tout au long de ce périple. Merci à toi de partager ma vie.

*« Tout ce que je sais, c'est que je ne sais rien »
Socrate*

Sommaire

RESUME/ABSTRACT.....	2/3
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	4
REMERCIEMENTS.....	5
SOMMAIRE.....	7
TABLE DES FIGURES.....	9
LISTE DES TABLEAUX	11
I INTRODUCTION	17
II TRAITEMENT ET EPURATION DES LISIERS.....	23
II.1 CARACTERISTIQUES D’UN LISIER PORCIN	24
II.2 LA DIGESTION ANAEROBIE	27
II.2.1 <i>Les principales étapes de la digestion anaérobie</i>	27
II.2.2 <i>Influence des paramètres physico-chimiques</i>	30
II.2.3 <i>Les inhibiteurs de la digestion anaérobie</i>	31
II.2.4 <i>Les procédés de digestion anaérobie</i>	35
II.3 TRAITEMENT AEROBIE DES LISIERS	50
II.3.1 <i>La biodégradation de la matière organique</i>	50
II.3.2 <i>L’élimination de l’azote</i>	51
II.3.3 <i>Influence des paramètres physico-chimiques</i>	54
II.3.4 <i>La nitrification partielle</i>	56
II.3.5 <i>Les procédés de traitement aérobie de l’azote</i>	58
II.4 LE COUPLAGE DE LA DIGESTION ANAEROBIE ET DU TRAITEMENT BIOLOGIQUE DE L’AZOTE.....	64
II.4.1 <i>La configuration « bypass »</i>	64
II.4.2 <i>La configuration « recirculation »</i>	65
II.5 CONCLUSIONS.....	67
III MATERIELS ET METHODES.....	69
III.1 DEVELOPPEMENT D’UN PILOTE INSTRUMENTE	70
III.1.1 <i>Description</i>	71
III.1.2 <i>Caractérisation du pilote en eau claire</i>	75
III.1.3 <i>Déroulement des expériences</i>	78
III.2 METHODES ANALYTIQUES DE SUIVI DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	81
III.2.1 <i>Caractérisation de la Matière Organique</i>	81
III.2.2 <i>Caractérisation des formes azotées</i>	84
III.2.3 <i>Caractérisation des composés gazeux</i>	84
III.3 CARACTERISATION DE LA BIODEGRADABILITE DU SUBSTRAT ET DES CAPACITES DE NITRIFICATION 86	
III.3.1 <i>Méthode de mesure de l’activité respirométrique</i>	86
III.3.2 <i>Méthode de mesure du potentiel biomethanogène</i>	88
IV DEVELOPPEMENT ET ADAPTATION DES MODELES AEROBIE ET ANAEROBIE.....	91
IV.1 LA DIGESTION ANAEROBIE	92
IV.1.1 <i>Nomenclature et expression des variables</i>	94
IV.1.2 <i>Structure</i>	95
IV.1.3 <i>Prise en compte de la dénitrification</i>	103
IV.2 L’EPURATION DE L’AZOTE PAR BOUES ACTIVEES	106
IV.2.1 <i>Nomenclature et expression des variables</i>	107
IV.2.2 <i>Structure du modèle</i>	108
IV.3 COUPLAGE DES MODELES AEROBIE ET ANAEROBIE	113
IV.3.1 <i>Fractionnement de la matière</i>	114
IV.3.2 <i>Interfaçage PiWaT1 vers ADM1 (PiWaTtoADM)</i>	116
IV.3.3 <i>Interfaçage ADM1 vers PiWaT1 : (ADMtoPiWaT)</i>	118
IV.3.4 <i>Continuité des charges à l’interface</i>	119

IV.4	VERIFICATION DU MODELE DIGESTAERO	120
IV.4.1	<i>Domaine de vérification</i>	120
IV.4.2	<i>Vérification mathématique du modèle</i>	124
IV.4.3	<i>Sensibilité du modèle DIGESTAERO</i>	127
IV.5	CONCLUSIONS	134
V	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	135
V.1	CARACTERISATION DU LISIER D'ALIMENTATION.....	136
V.1.1	<i>Analyses physico-chimiques</i>	136
V.1.2	<i>La biodégradabilité</i>	139
V.1.3	<i>Conclusions</i>	141
V.2	ANALYSE DU PROCEDE DIGESTAERO.....	142
V.2.1	<i>Etude de la biodégradation de la charge organique</i>	142
V.2.2	<i>Etude de la biodégradation de la charge azotée</i>	152
V.3	BILAN DU PROCEDE.....	156
VI	CALIBRATION DU MODELE ET OPTIMISATION DU PROCEDE.....	159
VI.1	CALIBRATION DU MODELE DIGESTAERO.....	160
VI.1.1	<i>Fractionnement du lisier d'alimentation</i>	160
VI.1.2	<i>Calibration du modèle ADMI</i>	162
VI.1.3	<i>Validation de la calibration du modèle ASM/PiWaT</i>	167
VI.1.4	<i>Validation du modèle sur le pilote du procédé</i>	168
VI.1.5	<i>Conclusions</i>	170
VI.2	OPTIMISATION DU PROCEDE DIGESTAERO.....	171
VI.2.1	<i>Optimisation du traitement biologique de l'azote</i>	171
VI.2.2	<i>Optimisation du temps de séjour du digesteur</i>	174
VI.2.3	<i>Optimisation de la filière couplée</i>	176
VI.3	BILAN GENERALE DU PROCEDE	182
VII	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	183
VIII	BIBLIOGRAPHIE	189
IX	ANNEXES	203

Table des Figures

Figure I.1 : Différents types de pollutions (eau, air, sol) liées aux activités d'élevage (Snell-Castro, 2004).	19
Figure II.1 : Schéma simplifié des processus de digestion anaérobie (Moletta, 2006).....	27
Figure II.2 : Processus de transformation de la matière organique au cours du traitement biologique (Boursier, 2003).....	50
Figure II.3 : Conversion de la matière organique pendant la croissance de la biomasse (Boursier, 2003).	51
Figure II.4 : Transformations de l'azote dans un réacteur à boues activées.....	52
Figure II.5 : Schéma de la nitrification aérobie.....	52
Figure II.6 : Schéma de la dénitrification anoxique.....	53
Figure II.7 : Schéma du shunt des nitrates	56
Figure II.8 : Schémas de la configuration « bypass ».....	64
Figure II.9 : Schémas de la configuration « recirculation »	65
Figure III.1 : Schéma du pilote – Fonctionnement et circulation des fluides	70
Figure III.2 : Vues d'ensemble du pilote Digestaero	72
Figure III.3 : Schéma des instruments mis en place pour la réalisation du suivi	74
Figure III.4 : Mesure de la Distribution des Temps de Séjour dans le réacteur aérobie	75
Figure III.5 : Valeur du k_{LA} en eau claire dans le réacteur aérobie pour différents débits d'aération	77
Figure III.6 : Conditions opératoires de la configuration bypass (Phase 2).....	78
Figure III.7 : Conditions opératoires de la configuration recirculation + bypass (Phase 3).....	80
Figure III.8 : Dispositif de mesure respirométrique aérobie du lisier (Boursier, 2003).....	86
Figure III.9 : Evolution de la consommation d'oxygène lors des tests respirométriques de nitrification (T=20°C, pH=7,5)	87
Figure III.10 : Evolution de la consommation d'oxygène lors des tests respirométriques de biodégradabilité (T=20°C, pH=7,5).....	88
Figure III.11 : Courbes expérimentales de production cumulée de biogaz lors de test BMP à 38°C sur du lisier	89
Figure IV.1 : Processus de conversion utilisé dans le modèle ADM1 (Batstone <i>et al.</i> , 2002).....	93
Figure IV.2 : Processus biochimiques inclus pris en compte dans le modèle (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	95
Figure IV.3 : Fractionnement de la DCO totale selon le modèle PiWaT1 (en rouge : modification par rapport à ASM1).....	107
Figure IV.4 : Fractionnement de l'Azote total selon le modèle PiWaT1 (en rouge : modification par rapport à ASM1).....	108
Figure IV.5 : Processus de transformation des variables d'états dans le modèle PiWaT1	109
Figure IV.6 : Approches du couplage ASM-ADM (Volcke <i>et al.</i> , 2006).....	113
Figure IV.7 : Principe du couplage par interfaçage.....	113
Figure IV.8 : Schéma de soustraction de la demande en DCO	116
Figure IV.9 : Schéma de répartition de l'azote organique soluble (S_{ND})	117
Figure IV.10 : Schéma de répartition de l'azote organique particulaire (X_{ND})	117
Figure IV.11 : Schéma de répartition de la biomasse autotrophe.....	117
Figure IV.12 : Configuration de la filière DIGESTAERO	120

Figure IV.13 : Conservation de la DCO à travers l'interface ADMtoPiWaT	125
Figure IV.14 : Conservation de l'azote à travers l'interface ADMtoPiWaT	125
Figure IV.15 : Conservation de la DCO à travers l'interface PiWaTtoADM	126
Figure IV.16 : Conservation de l'azote à travers l'interface PiWaTtoADM	127
Figure V.1 : Evolution de la biodégradabilité aérobie du lisier brut par respirométrie.....	140
Figure V.2 : Evolution du potentiel méthanogène du lisier supplémenté.....	141
Figure V.3 : Evolution du pH dans le digesteur pour les phases 1, 2, 3 et 4.....	142
Figure V.4: Evolution du potentiel d'oxydo-réduction dans le digesteur pour les phases 1, 2, 3 et 4.....	143
Figure V.5 : Comparaison des concentrations en DCO à l'entrée et à la sortie du digesteur	144
Figure V.6 : Comparaison des concentrations en DCO biodégradable à l'entrée et à la sortie du digesteur	145
Figure V.7 : Comparaison de la DCO abattue et du volume de méthane produit	147
Figure V.8 : Production cumulée de méthane lors de test BMP en présence (LCTDN) ou non d'ammoniac (LCTD)	148
Figure V.9 : Evolution du pH au cours d'un cycle pour les phases 1, 2, 3 et 4	150
Figure V.10 : Evolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours d'un cycle pour les phases 1, 2, 3 et 4	150
Figure V.11 : Evolution de la concentration en oxygène au cours d'un cycle pour les phases 1, 2, 3 et 4.	151
Figure V.12 : Comparaison des concentrations en DCO à l'entrée et à la sortie du réacteur aérobie	152
Figure V.13 : Comparaison des concentrations en azote à l'entrée et à la sortie du digesteur	153
Figure V.14 : Comparaison des concentrations en azote à l'entrée et à la sortie du réacteur aérobie/anoxique.....	154
Figure VI.1 : Fractionnement de type ADM1 pour la DCO du lisier d'alimentation.....	161
Figure VI.2 : Comparaison du volume cumulé de CH ₄ produit pendant un cycle sur le pilote et sur le modèle par défaut au cours de la phase 1	163
Figure VI.3 : Comparaison des courbes de production de méthane simulées et expérimentales pour l'acétate, le propionate, le butyrate et le glucose.....	165
Figure VI.4 : Comparaison du volume cumulé de CH ₄ produit pendant un cycle sur le pilote et sur le modèle calé au cours de la phase 1	167
Figure VI.5 : Comparaison du volume cumulé de CH ₄ produit pendant un cycle sur le pilote et sur le modèle DIGESTAERO au cours de la phase 3	169
Figure VI.6 : Représentation superposée des courbes d'oxygène dissous, de nitrite, de nitrate et d'azote ammoniacal au cours d'un cycle d'aération de 6 heures.....	173
Figure VI.7 : Evolution des performances du digesteur en fonction du temps de séjour appliqué	174
Figure VI.8 : Evolution de l'abattement des fractions biodégradables carbonées en fonctions du temps de séjour appliqué.....	175
Figure VI.9 : Evolution des concentrations en nitrites de l'effluent en fonction du taux de bypass	178
Figure VI.10 : Abattement théorique de l'azote biodégradable en fonction du taux de recirculation	179
Figure VI.11 : Bilan énergétique du procédé DIGESTAERO avec une filière bypass	182

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Compositions des lisiers porcins (données Cemagref de 1991 à 2007)	25
Tableau II.2 : Produits de la dégradation du glucose et rendement énergétique (Batstone <i>et al.</i> , 2002).....	28
Tableau II.3 : Thermodynamiques des réactions d'acétogénèse (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	29
Tableau II.4 : Réactions énergétiques de la réduction du sulfate et de la production de méthane (Conrad <i>et al.</i> , 1986, Winfrey & Zeikus, 1977)	33
Tableau II.5 : Concentrations inhibitrices de quelques minéraux comparées aux concentrations présentes dans le lisier de porcs (Vedrenne, 2007)	34
Tableau II.6 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs mélangés.....	37
Tableau II.7 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs séquencés	41
Tableau II.8 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs à lit de boues	42
Tableau II.9 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs UASB.....	45
Tableau II.10 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs à filtre anaérobie	47
Tableau II.11 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs continus.....	60
Tableau II.12 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs SBR	61
Tableau II.13 : Données de fonctionnement et de performance des lagunages et des réacteurs à biomasse fixée	62
Tableau III.1 : Descriptif des capteurs présents sur le pilote Digestaero.....	73
Tableau III.2 : Bilan des DTS pour les deux réacteurs en fonction de la puissance d'agitation	76
Tableau III.3 : Conditions opératoires pour les essais sur pilote	79
Tableau IV.1 : Caractéristiques des variables d'état du modèle ADM1 (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	94
Tableau IV.2 : Produits de la dégradation du glucose (Batstone <i>et al.</i> , 2002).....	96
Tableau IV.3 : Paramètres utilisés dans le modèle ADM1	98
Tableau IV.4 : Inhibitions prises en compte dans le modèle ADM1 (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	99
Tableau IV.5 : Processus et Taux du modèle ADM1 pour les composés solubles (Batstone <i>et al.</i> , 2002) ..	100
Tableau IV.6 : Processus et Taux du modèle ADM1 pour les composés particulaires (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	101
Tableau IV.7 : Implémentation des réactions acides-bases (Batstone <i>et al.</i> , 2002).....	102
Tableau IV.8 : Implémentation des transferts liquides-gaz (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	103
Tableau IV.9 : Processus et taux de la dénitrification pour l'extension de l'ADM1 (Tugtas <i>et al.</i> , 2006) .	105
Tableau IV.10 : Implémentation des transferts liquides-gaz pour la dénitrification.....	105
Tableau IV.11 : Processus du modèle PiWaT1 (IWA Task Group on Mathematical Modelling for design and operation of biological wastewater treatment, 2000)	111
Tableau IV.12 : Taux du modèle PiWaT1 (Béline <i>et al.</i> , 2007)	111
Tableau IV.13 : Paramètres et variables du modèle PiWaT1 (Béline <i>et al.</i> , 2007).....	112
Tableau IV.14 : Description des variables d'état des modèles modifiés ADM et ASM	115
Tableau IV.15 : Fractionnement du lisier brut influent	121
Tableau IV.16 : Valeurs des paramètres ADM1 (1/2).....	122
Tableau IV.17 : Valeurs des paramètres ADM1 (2/2).....	123
Tableau IV.18 : Valeurs des paramètres des interfaces.....	124

Tableau IV.19 : Fonctions objectives définies pour l'étude de sensibilité du modèle DIGESTAERO	128
Tableau IV.20 : Paramètres sensibles du modèle ADM	130
Tableau IV.21 : Paramètres sensibles liés à la dénitrification dans ADM	131
Tableau IV.22 : Sensibilité des paramètres de l'interface ADMtoPiWaT	132
Tableau IV.23 : Sensibilité des paramètres de l'interface PiWaTtoADM	133
Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques du lisier source	137
Tableau V.2 : Caractéristiques physico-chimiques du lisier supplémenté.....	138
Tableau V.3 : Rendement de conversion et production de méthane dans le digesteur en fonction du volume introduit dans le digesteur ou dans la filière globale.....	146
Tableau V.4 : Vitesse de nitrification mesurée par respirométrie pour la boue du réacteur aérobic (mesure effectuées à 20°C et pH 7.2)	155
Tableau V.5 : Bilan de performance du procédé Digestaero (les vitesses de nitrification et nitrification indiquées dans le tableau correspondent aux vitesses réelles dans le réacteur calculées à partir des données physico-chimiques, T°C~28-30°C et pH~8).....	156
Tableau VI.1 : Comparaison des caractéristiques du lisier digéré issues du pilote et du modèle au cours de la phase 1 (paramètres par défaut)	162
Tableau VI.2 : Valeurs ajustées des paramètres de calage de l'ADM1 à la suite des tests batch	166
Tableau VI.3 : Comparaison des caractéristiques du lisier digéré sur le pilote et sur le modèle calé au cours de la phase 1.....	167
Tableau VI.4 : Comparaison des caractéristiques du lisier aéré sur le pilote et sur le modèle ASM/PiWaT au cours de la phase 1.....	168
Tableau VI.5 : Comparaison des caractéristiques du lisier digéré sur le pilote et à partir des données simulées par le modèle DIGESTAERO au cours de la phase 3.....	169
Tableau VI.6 : Comparaison des caractéristiques du lisier aéré sur le pilote et à partir des données simulées par le modèle DIGESTAERO	170
Tableau VI.7 : Pourcentage d'azote biodégradable nitrifié en fonction de la régulation en oxygène dissous	172
Tableau VI.8 : Pourcentage d'azote biodégradable nitrifié en fonction du seuil d'arrêt de l'oxygénation.....	174
Tableau VI.9 : Caractéristiques du lisier variable défini par Boursier (2003)	176
Tableau VI.10 : Performance de la configuration « bypass » pour des taux de bypass variable et avec un lisier en entrée variable	178
Tableau VI.11 : Performance de la configuration « recirculation » pour des taux de recirculation variable et avec un lisier en entrée variable	180
Tableau VI.12 : Performance de la configuration « bypass + recirculation » pour un taux de bypass de 10% et des taux de recirculation variable et avec un lisier en entrée variable	181

Chapitre 1 :
Introduction

L'essor industriel de la France durant les années 60 s'est accompagné d'un important exode agricole, ayant pour conséquence la diminution du nombre d'actifs dans les exploitations agricoles et la remise en cause des formes d'agriculture de nature traditionnelle. Après plusieurs crises du secteur porcin français, un plan de rationalisation de la production est lancé en 1970 afin de moderniser l'appareil de production. C'est le début de l'industrialisation du système de production. La recherche continue d'une plus grande productivité, d'une part, entraîne l'élevage des trois quarts des truies et 90% des porcs à l'engraissement dans des bâtiments hors-sol (Snell-Castro, 2004). D'autre part, afin de réduire les coûts au minimum, la production se concentre dans des zones regroupant les principaux acteurs de la filière, des usines d'aliments aux industries de transformations (Martinez & Le Bozec, 2000). Dans ce contexte, la Bretagne monopolise le développement de l'élevage porcin et est, avec 477 porcs.km², la région la plus dense regroupant la moitié de la production nationale soit 13 millions de têtes (Agreste, 2007 et 2008).

Il existe trois grands systèmes d'élevages en France. Un système non intensif où les porcs sont élevés en plein champs et deux systèmes intensifs regroupant presque la totalité du cheptel français : l'élevage sur caillebotis (95%) et l'élevage sur litière (4,5%) (Gac *et al.*, 2007).

Le système d'élevage en plein champ est le plus ancien mais il ne représente aujourd'hui que 0,04% des élevages en France (Snell-Castro, 2004). C'est un système non-intensif car les porcs sont élevés en plein air. La surface de sol par porc est limitante et ne permet pas d'avoir un grand nombre de têtes. Les volumes de déjections générées sont faibles et non traités.

Dans un système d'élevage sur litière, les bâtiments sont aménagés avec de la paille ou de la sciure. Ainsi, les déjections se mélangent à la litière pour former un fumier dont la décomposition commence dans le bâtiment. La production de déjections pour ce type d'élevage en Bretagne est estimée à 2 millions de tonnes (Vedrenne, 2007).

Dans un système d'élevage sur caillebotis, le bâtiment est entièrement couvert et isolé du sol. La surface occupée par les animaux est composée d'un plancher à lattes non jointives, le caillebotis, qui permet l'écoulement des matières fécales, des urines et des eaux de lavage dans des pré-fosses situées sous les bâtiments. Ce mélange constitue le lisier. Après un temps de stockage variable de quelques semaines à quelques mois, les pré-fosses sont vidangées dans des fosses de stockage extérieures, en attente de traitement et/ou d'épandage. La production annuelle de déjections pour ce type d'élevage en Bretagne est estimée à 13 millions de tonnes (Vedrenne, 2007).

La concentration des élevages, leur mode de fonctionnement ainsi que l'augmentation de leur capacité d'accueil ont amplifié les phénomènes générés par la gestion des lisiers. En effet, il est maintenant largement prouvé que les modes actuels de gestion des lisiers ont des effets nuisibles sur l'environnement. Les activités d'élevage contribuent à trois types de pollutions (Figure I.1) : la pollution des eaux de surfaces et souterraines, la pollution de l'air et la pollution des sols.

La pollution des eaux de surfaces et souterraines résulte de ruissellements à la suite d'épandages directs ou de lixiviation suite à des apports excessifs de lisier sur un même sol. Les risques encourus sont sanitaires, surtout pour les eaux de surface, et liés à la forte teneur en azote et phosphore pour les eaux souterraines et littorales. L'excès d'azote, non-assimilé par les plantes, conduit à la formation par oxydation dans le sol de nitrites et de nitrates, transportés par ruissellement dans les aquifères. Or, la consommation d'une eau fortement contaminée en nitrates peut présenter des risques importants pour la santé humaine (méthémoglobinémie). Le phosphore, sous forme de phosphates, favorise les phénomènes

d'eutrophisation des cours d'eau. Il est également à l'origine des phénomènes de « marées vertes » observés sur le littoral breton.

La pollution de l'air est due aux composés produisant des odeurs nauséabondes et aux gaz à effet de serre. La plupart des composés malodorants sont les produits finis ou intermédiaires des activités microbiennes fermentaires qui ont lieu dans les fèces, l'urine et le lisier. L'étape de stockage est reconnue comme une des sources les plus importantes d'émissions gazeuses malodorantes, et notamment l'ammoniac, les acides gras volatils et le sulfure d'hydrogène. Deux gaz à effet de serre sont également produits par les déjections animales : le protoxyde d'azote (N_2O) et le méthane (CH_4). Le premier est principalement produit lors du traitement aérobie des lisiers (nitrification/dénitrification incomplète des nitrates) alors que le deuxième est produit pendant des phases anaérobies, notamment au stockage. La volatilisation de l'ammoniac au stockage et à l'épandage est également à l'origine des pluies acides

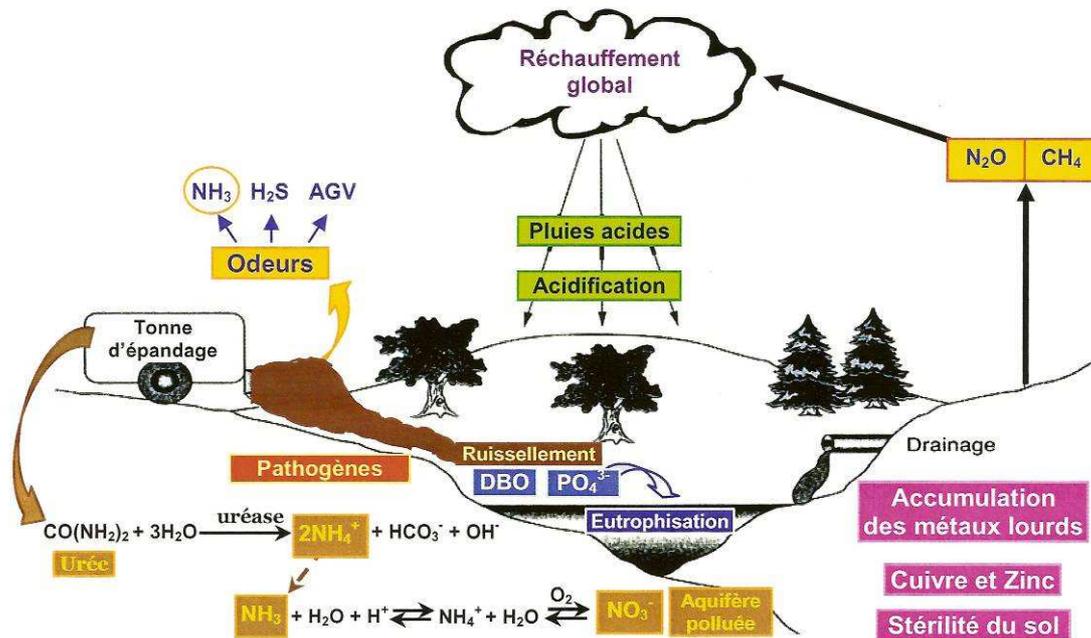


Figure I.1 : Différents types de pollutions (eau, air, sol) liées aux activités d'élevage (Snell-Castro, 2004).

Le lisier étant un effluent très riche en matières organiques, en azote et en phosphore, il est depuis longtemps utilisé comme amendement sur les sols agricoles. Cependant, il contient également des métaux lourds (Zn, Cu) en quantités variables qui sont ajoutés, parfois en excès, à l'alimentation des porcs (Levasseur & Texier, 2001). L'épandage répété de lisier peut conduire à une saturation et à une accumulation de composés stables tels que le phosphore et les métaux lourds dans le sol et les végétaux cultivés. Dans les cas extrêmes, cette accumulation peut entraîner des phénomènes de toxicité irréversible dans les sols et de contamination des aquifères à plus ou moins long terme par lixiviation et ruissèlement.

La gestion des lisiers pose donc un problème environnemental auquel la législation apporte un cadre. Le contexte législatif dans lequel s'inscrivent les élevages porcins relève de la législation sur les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) du 19 juillet 1976 (article L510 et suivant du code de l'environnement, nomenclature 2102), de la « directive nitrate » du 12 décembre 1991 (91/676/CEE) et de la loi sur l'eau du 3 janvier 1992 (article L210 à L216 du code de l'environnement). En application de la directive nitrate, le décret 2001-34 du 10 janvier 2001, relatif aux programmes d'action à mettre en œuvre en vue de la protection des eaux contre la pollution par les nitrates d'origine agricole, encadre la

promulgation d'arrêtés préfectoraux décrivant avec précision les zones en excédent structurel (ZES) et les mesures techniques concrètes à mettre en œuvre pour les élevages : réduction à la source (alimentation), apport en azote par hectare et par an limité, pas d'augmentation du cheptel et apport en phosphore raisonné en fonction des besoins agronomiques.

Ainsi, dans les ZES et en accord avec la réglementation, le traitement de l'azote des lisiers est donc une obligation avant épandage pour les élevages les plus importants.

Parmi les différents types de traitements (physique, chimique et biologique), les filières biologiques représentent 94% des unités de traitement des lisiers et 95% des volumes traités en France (Levasseur & Lemaire, 2003). Trois grands types de traitements biologiques peuvent être recensés (Burton & Turner, 2003) : le traitement aérobie par compostage, le traitement aérobie par boues activées et la digestion anaérobie.

Le traitement aérobie par compostage permet la stabilisation, la réduction des odeurs et la diminution des pathogènes de la fraction solide du lisier. Ce procédé est fréquemment utilisé pour diminuer la teneur en eau et le volume de la fraction solide. Le produit final peut alors être utilisé comme amendement organique et minéral. Cependant, la réduction des pathogènes n'est effective qu'à haute température (55-60°C pendant 3 jours) et avec une bonne aération. Cela implique un retournement régulier du compost pour assurer une bonne homogénéité de ces deux paramètres. De plus, ce procédé relativement long (3 à 6 semaines) nécessite une aire de stockage importante. Il est également à l'origine d'émissions d'ammoniac. Le compostage est cependant fréquemment appliqué pour valoriser le refus de centrifugation et représente 17% des unités de traitement pour 9 % du volume traité en France (Levasseur & Lemaire, 2003).

Le traitement aérobie par boues activées est un procédé permettant un abattement de la demande biochimique en oxygène. Moyennant un dimensionnement adapté et la mise en place d'une zone d'anoxie, il permet également la transformation de l'ammonium en nitrate puis en azote atmosphérique. Ainsi, ce procédé est fréquemment utilisé pour diminuer la teneur en azote du lisier. Le produit final peut alors être séparé en deux phases : solide et liquide. La fraction liquide est valorisable pour l'irrigation des cultures alors que la fraction solide peut être valorisée sous forme d'amendement organique. Ce procédé requiert cependant une forte dépense énergétique liée à l'aération. Il est actuellement le procédé le plus développé en France et représente 71% des unités de traitement pour 79 % du volume traité (Levasseur & Lemaire, 2003).

La digestion anaérobie du lisier permet la conversion de la matière organique en biogaz. Ce procédé est bien adapté aux effluents chargés et produit peu de boues. Cependant la digestion se réalise généralement à des températures supérieures à 20°C, ce qui nécessite, en France, un chauffage extérieur. Contrairement au traitement aérobie, la digestion anaérobie n'affecte pas les quantités d'azote. Dans des régions en excédent azoté et pour les élevages de taille importante, un post-traitement de l'azote est nécessaire après la digestion et avant l'épandage. Le biogaz produit est un gaz riche en méthane qui représente une source d'énergie valorisable : 1 m³ de méthane équivaut à 1,15 L d'essence ou 1 L de mazout ou encore 9,7 kWh d'électricité (Moletta, 2007). Largement développée chez nos voisins européens, ce procédé tarde à apparaître en France notamment du fait d'un prix de rachat de l'énergie peu attractif jusqu'à très récemment et d'une forte pression réglementaire face à l'azote.

Le développement d'une filière couplant la digestion anaérobie et un procédé aérobie pour l'élimination de l'azote peut permettre, pour des régions d'élevage développé, d'une part, de faire face aux contraintes environnementales et d'autre part, de réduire les coûts énergétiques à l'échelle de l'exploitation.

Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur le développement et l'optimisation d'une filière de traitement des lisiers couplant la méthanisation et l'élimination biologique de l'azote par nitrification-dénitrification. Pour cela, deux approches parallèles et complémentaires ont été menées : une approche numérique et une approche expérimentale en réacteurs pilotes.

Avant d'aborder les résultats obtenus au cours de ce travail, une étude bibliographique présente, dans le chapitre suivant, les procédés de digestion anaérobie, le traitement biologique de l'azote, le couplage de ces deux procédés ainsi que les processus mis en jeu dans ces différentes filières.

Au cours du second chapitre, le matériel et les méthodes utilisés pour le travail expérimental sont présentés. Par la suite, le développement du modèle biologique représentant les procédés mis en jeu est décrit.

Le développement et l'optimisation de la filière sont ensuite présentés au cours de trois parties complémentaires :

- Etude comparative du fonctionnement du pilote selon trois configurations,
- Calage et validation du modèle à partir des données de fonctionnement du pilote,
- Optimisation du procédé à l'aide du modèle numérique.

Chapitre 2 :
Traitement et Epuration des Lisiers

En France, face à la pression réglementaire liée au dérèglement des écosystèmes, notamment vis-à-vis de l'azote contenu dans les lisiers, des systèmes de traitement ont été développés et intégrés aux exploitations. Le traitement aérobique par boues activées, permettant la transformation de l'azote ammoniacal en nitrate puis en azote atmosphérique, fait aujourd'hui référence en matière de traitement de l'azote mais engendre des dépenses énergétiques importantes sur l'exploitation.

Face à l'augmentation des coûts de l'énergie et afin de favoriser la diminution des émissions de gaz à effet de serre, la digestion anaérobie des effluents d'élevage s'est fortement développée ces dernières années chez nos voisins européens, notamment l'Allemagne et le Danemark. Alors qu'elle permet la conversion de la matière organique contenue dans les lisiers en biogaz valorisable, la digestion anaérobie est sans effet sur les quantités d'azote, ce qui nécessite un couplage avec un traitement de l'azote dans les régions où la pression vis-à-vis de l'azote est forte.

Le couplage des deux procédés permettrait, à l'échelle de l'exploitation, de réduire les excédents azotés et les dépenses énergétiques. Afin de pouvoir coupler ces procédés, la gestion de la compétition de la matière organique, d'une part, à la base du biogaz produit lors de la digestion anaérobie et, d'autre part, nécessaire pour le processus de dénitrification, est le paramètre clé.

Enfin, les caractéristiques physico-chimiques des lisiers, leur faible biodégradabilité et leur forte variabilité impliquent la mise en place et le dimensionnement d'un procédé adapté.

Ce chapitre présente dans un premier temps les caractéristiques des lisiers rencontrés en Bretagne et les conséquences sur la gestion et le dimensionnement du procédé. Dans un second temps, il décrit les procédés de digestion anaérobie et de traitement aérobique par boues activées à la fois d'un point de vue théorique (mécanismes biologiques) et d'un point de vue pratique (technologie et performance). Enfin, ce chapitre présente des propositions d'optimisation des procédés notamment par leur couplage.

II.1 Caractéristiques d'un lisier porcin

Le lisier porcin est le résultat du mélange des fèces et des urines des animaux. Il se présente sous la forme d'un liquide plus ou moins visqueux de densité voisine de l'eau (1,000 à 1,050) et de pH proche de la neutralité. Ses caractéristiques sont extrêmement variables d'une exploitation à une autre, mais aussi au sein d'un même élevage en fonction des saisons, du mode et du type d'alimentation et de l'âge des porcs (Béline *et al.*, 2001, Boursier, 2003, Vedrenne, 2007). Le tableau II.1 présente les principales caractéristiques physico-chimiques d'un lisier porcin.

Les fortes concentrations en matières sèches (MS) et en matières en suspension (MES) révèlent une quantité importante de matières fibreuses mais sont variables d'un facteur 5.

Les teneurs en azote total (NTK) sont comprises entre 2,1 et 8,0 kgN.m⁻³. L'azote ammoniacal représente environ 80% de l'azote total. Les fractions azotées sont issues des protéines non digérées et de l'urée rejetée.

Concernant la conduite du procédé, la forte concentration en azote ammoniacal présente des risques d'inhibition dans le digesteur. L'adaptation des biomasses méthanogènes à la charge ammoniacale ou la dilution de cette même charge sont alors des solutions envisageables pour lever cette possible inhibition.

Tableau II.1 : Compositions des lisiers porcins (données Cemagref de 1991 à 2007)

Paramètres	Concentrations		
	min.	Moyenne	max.
pH	7,2	7,6	8,5
MS (kg.m ⁻³)	20,1	49,0	111,3
MO (kg.m ⁻³)	12,7	37,7	94,5
MES (kg.m ⁻³)	11,9	34,6	64,8
MVS (kg.m ⁻³)	7,0	25,2	48,5
NTK (kgN.m ⁻³)	2,1	4,4	8,0
NH ₄ ⁺ (kgN.m ⁻³)	1,7	3,0	6,8
DCO totale (kgO ₂ .m ⁻³)	13,6	50,6	102,1
DCO soluble (kgO ₂ .m ⁻³)	4,3	19,7	62,8
DBO ₅ (kgO ₂ .m ⁻³)	1,8	7,7	16,4
AGV (kgO ₂ .m ⁻³)	0,4	6,7	20,5
<i>Ac acétique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,09	2,76	8,26
<i>Ac propionique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,15	1,55	4,68
<i>Ac isobutyrique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,05	0,46	1,25
<i>Ac butyrique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,01	0,56	2,00
<i>Ac isovalérique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,08	0,77	2,45
<i>Ac valérique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,03	0,56	1,91
P total (kgP.m ⁻³)	0,7	1,3	3,0
K total (kgK.m ⁻³)	0,5	2,1	3,9
Mg total (kgMg.m ⁻³)	0,9	1,6	2,5
Ca total (kgCa.m ⁻³)	2,1	4,0	6,0

Le rapport DBO/DCO de l'ordre de 15% est relativement faible par rapport à une eau usée (70%, Boursier, 2003). Ceci traduit une faible et/ou une lente biodégradabilité de la matière organique. De plus, la DCO et la DBO₅ présentent une variabilité d'un facteur 10, dénotant une biodégradabilité du lisier très variable. Re transcrite en production de méthane, cette biodégradabilité présente des valeurs de potentiel méthanogène comprises entre 0,16 et 0,50 m³CH₄.kg⁻¹MO (Vedrenne, 2007, Moletta, 2008).

Concernant la conduite du procédé, la faible biodégradabilité du lisier et la forte teneur en azote entraîne des risques de limitation des mécanismes de la dénitrification et ainsi de mauvaise performance d'abattement de l'azote. De plus, cette faible biodégradabilité engendre également une production de biogaz moindre. Afin d'optimiser la consommation de la matière organique sur l'ensemble du procédé, l'arrêt de la nitrification au stade nitrite (shunt des nitrates) ou la réalisation de la dénitrification dans le digesteur sont des solutions envisageable. Cependant cela nécessite la mise en place d'une gestion particulière du procédé.

Les teneurs en acides gras volatils (AGV), principalement constitués d'acide acétique et d'acide propionique, sont très variables, de l'ordre de 0,4 à 20,5 kgO₂.m⁻³. La répartition moyenne en AGV exprimés en DCO est de 50% d'acétate (2,8 kgO₂.m⁻³), 25% de propionate

(1,6 kgO₂.m⁻³), et 25% de valérate et butyrate (1,1 kgO₂.m⁻³). Ces AGV sont issus de la fermentation pendant le stockage des matières organiques non-assimilées par le système digestif du porc.

La teneur en phosphore, extrêmement variable, est comprise entre 0,7 et 3,0 kgP.m⁻³. Élément essentielle à la croissance du porc, cet élément est apporté en quantité excédentaire dans l'alimentation porcine afin de satisfaire aux besoins nutritionnels.

Le potassium, principalement rejetée via les urines sous formes de sels solubles, présente des teneurs comprises entre 0,5 et 3,9 kgK.m⁻³.

Concernant la conduite du procédé, la teneur en sels élevée engendre des risques d'inhibition des mécanismes biologiques. Cependant une partie de ces sels n'est pas sous-forme bio-disponible, limitant ainsi les risques.

Finalement, les caractéristiques du lisier, sa faible biodégradabilité, sa teneur élevée en sel et en azote ammoniacal et sa forte variabilité nécessitent la mise en place d'un procédé robuste au niveau des mécanismes biologiques, souple pour résister aux à-coups de charge et enfin optimisé au niveau de la consommation de la matière organique. Au vue de ces résultats, il apparaît qu'un dimensionnement et une optimisation expérimentale du procédé est difficilement réalisable et qu'une approche numérique s'avère pertinente et complémentaire à l'approche expérimentale. En effet, cette approche permet de prendre en compte les fortes variations de l'effluent ainsi que les nombreuses interactions existantes entre les procédés et les processus mis en jeu.

II.2 La digestion anaérobie

II.2.1 Les principales étapes de la digestion anaérobie

La méthanogénèse est la voie microbienne de minéralisation de la matière organique en méthane (CH_4) et en gaz carbonique (CO_2). Ce mécanisme de biodégradation anaérobie fait intervenir principalement quatre étapes biochimiques (Figure II.1) : l'hydrolyse (extracellulaire), l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse (intracellulaire).

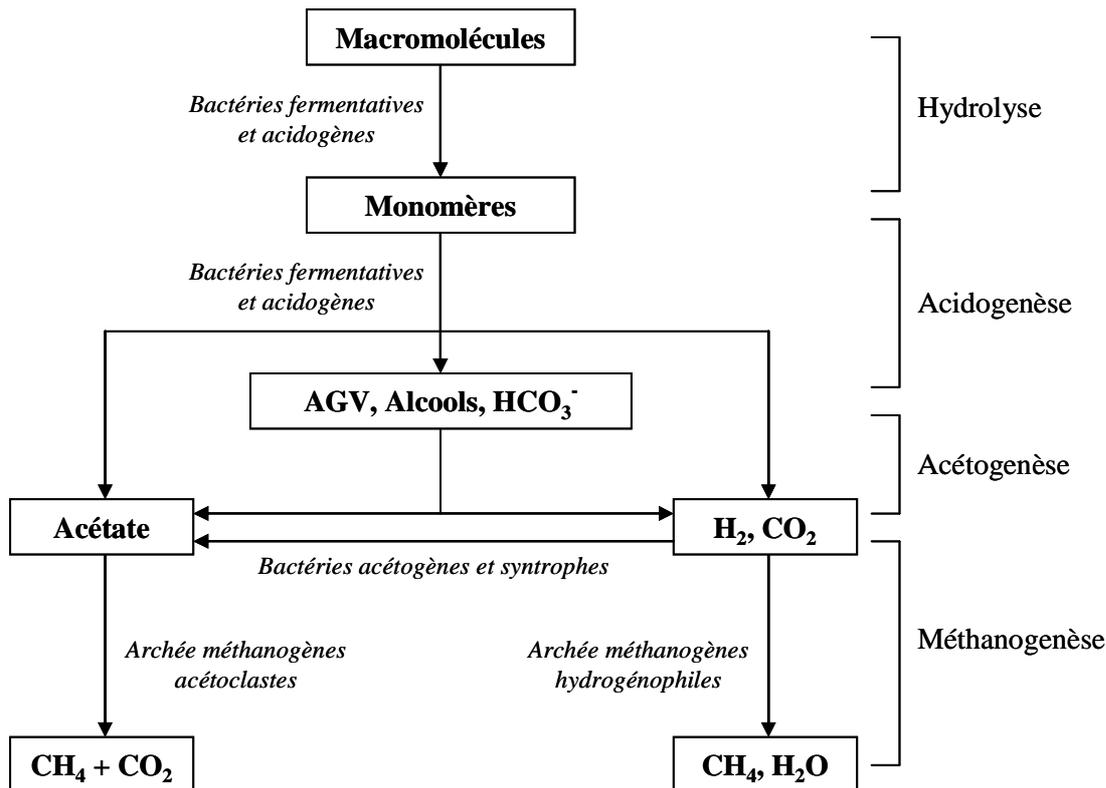


Figure II.1 : Schéma simplifié des processus de digestion anaérobie (Moletta, 2006)

Ces processus sont réalisés par trois groupes bactériens aux métabolismes particuliers et spécifiques. L'ensemble de ces maillons forme alors une chaîne trophique, nécessitant des conditions bio-physico-chimiques adaptées.

II.2.1.1 Hydrolyse

Cette première étape réductrice est un processus de dépolymérisation (Palmisano & Barlaz, 1996). L'hydrolyse des macromolécules en oligomères est assurée par des exoenzymes et principalement des hydrolases.

Lors de la dépolymérisation, les liaisons covalentes clivées des lipides, glucides et protéines sont respectivement les liaisons de types esters, osidiques et peptidiques. Ces hydrolyses conduisent à la formation :

- pour les protéines : de peptides, d'acides aminés, de dioxyde de carbone, d'azote ammoniacal et de composés souffrés,
- pour les lipides : d'acides gras volatils (AGV) et d'acides gras longues chaînes (LCFA),
- pour les glucides : de sucres simples.

Cette dépolymérisation a pour particularité de permettre la solubilisation des macromolécules permettant alors leur transport sous forme d'oligomères au travers de la membrane bactérienne. Cependant, les cinétiques d'hydrolyse sont différentes d'un polymère à l'autre en fonction de leur nature et de leur complexité. Certains composés tels que la lignine sont alors considérés comme très lentement biodégradable voir non biodégradable (Chynoweth *et al.*, 1998).

La communauté microbienne impliquée dans cette étape est principalement aérobie-anaérobie facultative. Les genres rencontrés dans le lisier de porcs sont : *Eubacterium*, *Lactobacillus*, *Escherichia*, *Clostridium*, *Propionibacterium acnes* et *Bacteroides* (Zhu *et al.*, 1999)

II.2.1.2 Acidogenèse

Réalisée par le même genre de micro-organismes rencontrés pendant la phase d'hydrolyse, l'étape d'acidogenèse permet de métaboliser, dans la cellule bactérienne, les produits issus de l'étape précédente. Les métabolites finaux sont des acides gras à courtes chaînes (C₂ à C₆) de type AGV (acides acétiques, butyriques, valériques,...), des alcools, de l'azote ammoniacal, du dihydrogène et du dioxyde de carbone. A titre d'exemple, Les réactions de dégradation du glucose en anaérobie sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Produits de la dégradation du glucose et rendement énergétique (Batstone *et al.*, 2002)

Produits	Réactions	ATP produit par mole de glucose
Butyrate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$	3
Propionate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$	faible
Acétate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	4
Lactate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$	2

Généralement, l'étape d'acidogenèse est définie par une bio-production anaérobie d'acide sans accepteur ou donneur d'électron externe (Gujer & Zehnder, 1983). Cela inclut donc les dégradations des acides aminés et des sucres. A contrario, la réaction d'oxydation des LCFA, faisant intervenir un accepteur d'électrons, fait partie de l'acétogenèse.

En conditions de surcharge organique, et au vue du métabolisme rapide de ce groupe trophique, une accumulation de produits issus de cette étape et notamment d'hydrogène et d'acétate est possible. Il y a alors une inhibition des groupes trophiques suivants (micro-organismes acétogènes et méthanogènes) et un arrêt des processus de digestion anaérobie (Thiele, 1991).

II.2.1.3 Acétogénèse

Cette étape conduit à la production d'acétate et d'hydrogène à partir des monomères fournis par la fermentation. L'acétogénèse fait intervenir deux sous-groupes de micro-organismes :

- les « homoacétogènes » qui utilisent des hexoses simples, des composés monocarbonés et l'hydrogène pour former de l'acétate comme produit exclusif,
- les « acétogènes syntrophes » qui transforment les AGV en acétate et H₂.

Les réactions à partir des AGV sont présentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Thermodynamiques des réactions d'acétogénèse (Batstone *et al.*, 2002)

Substrats	Réactions	ΔG° (kJ.gDCO ⁻¹)	$\Delta G'$ (kJ.gDCO ⁻¹)
H ₂ , HCO ₃ ⁻	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-2,12	-0,19
Propionate	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$	0,68	-0,13
Butyrate	$CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$	0,30	-0,16
Palmitate	$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14H_2O \rightarrow 8CH_3COOH + 14H_2$	0,55	-0,16

$\Delta G'$ calculé pour $T = 298 \text{ K}$, $p_{H_2} = 1.10^{-5} \text{ bar}$, $p_{CH_4} = 0,7 \text{ bar}$, $[HCO_3^-] = 0,1 \text{ M}$ et $[Acides Organiques] = 1 \text{ mM}$

Ces réactions sont endergoniques ($\Delta G^\circ > 0$) et par conséquent thermodynamiquement impossibles dans les conditions standards. Les bactéries acétogènes productrices obligées d'H₂ ne peuvent donc se développer qu'à des pressions partielles en hydrogène inférieures à 1.10^{-4} atm . Elles sont donc syntrophiques d'organismes hydrogénotrophes (comme les bactéries méthanogènes ou sulfato-réductrices) qui consomment l'hydrogène au fur et à mesure de sa production, ce qui maintient une pression partielle très basse.

Cette phase est donc une étape clé de la digestion anaérobie. L'accumulation d'hydrogène conduit irrémédiablement à l'arrêt de l'acétogénèse, induisant une accumulation importante d'AGV et donc une baisse du pH inhibant l'étape de méthanogénèse (Vigneron, 2005).

II.2.1.4 Méthanogénèse

Etape finale du processus de digestion anaérobie, la méthanogénèse est réalisée par des micro-organismes appartenant au domaine des *Archae*. Elle fait intervenir deux sous-groupes de micro-organismes :

- Les méthanogènes acétoclastes (*Methanosarcina*, *Methanosaeta*) qui transforment l'acétate en dioxyde de carbone et méthane,
- Les méthanogènes hydrogénophiles (*Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanococcus*,...) qui transforment le dioxyde de carbone et l'hydrogène en méthane et eau.

L'activité des méthanogènes hydrogénophiles est importante car elle est responsable de la teneur en hydrogène du milieu et de son maintien à une pression partielle basse. Un dysfonctionnement de cette étape entraîne l'arrêt de l'acétogénèse, produisant irrémédiablement un arrêt de la production de méthane par limitation du substrat des méthanogènes acétoclastes (Burton & Turner, 2003).

Des traces d'oxygène suffisent à bloquer le métabolisme énergétique des bactéries méthanogènes par auto-oxydation de certains cofacteurs essentiels. Ces bactéries sont donc anaérobies strictes et requièrent des conditions environnementales précises, sujettes à de nombreuses inhibitions comme l'ensemble de la chaîne trophique.

II.2.2 Influence des paramètres physico-chimiques

II.2.2.1 Le pH

L'équilibre des réactions chimiques, lié à l'activité enzymatique, requiert des conditions de pH adaptées à chaque flore mise en jeu.

Veeken *et al.* (2000) à la suite de leur étude sur l'effet du pH et des AGV sur l'hydrolyse de déchets organiques concluent que le pH a une influence notable sur l'hydrolyse. En effet, entre pH 5 et 7 la constante d'hydrolyse est doublée et la relation entre le pH et la valeur de la constante d'hydrolyse est linéaire. Cependant les auteurs ne précisent pas si au-delà de ces limites la relation est conservée.

D'autre part, Yu & Fang (2003) indiquent que le pH est un facteur essentiel pour l'acidogénèse d'eaux riches en gélatine. Les auteurs soulignent une augmentation du taux d'acidification de la gélatine de moitié entre pH 4,0 et 6,0. Entre pH 6,0 et 7,0, cette valeur est diminué de 20%. Selon ces auteurs, l'acidogénèse présente donc une valeur de pH optimale entre 5,9-6,0.

La population méthanogène est également sensible au pH. Elle trouve son optimum entre 6,5 et 8 (Visser *et al.*, 1993). Au-dessus de pH 8, les méthanogènes sont en concurrence avec les bactéries sulfato-réductrices (Percheron, 1997). Au-dessous de pH 6, il y a une accumulation d'AGV entraînant un renforcement de l'acidité du milieu.

D'après ces résultats, la digestion anaérobie est possible entre pH 6 et 8. Une acidification du milieu favorisera les étapes en amont alors qu'une alcalinisation du milieu favorisera les étapes en aval

Le pH peut également avoir un effet inhibiteur par son rôle indirect sur les équilibres chimiques en solution de l'azote ammoniacal, des sulfures et des AGV.

Enfin, le pH du système est lié au système tampon du milieu dépendant de nombreux ions comme H^+ , OH^- , HCO_3^- , NH_4^+ ,... Dans le cas du lisier porcin, le pouvoir tampon est très élevé du fait des fortes concentrations en NH_4^+ et HCO_3^- , et le pH relativement stable aux alentours de 7,8-8 (Boursier, 2003). Ces caractéristiques font donc du lisier un effluent intéressant de ce point de vue pour la stabilité d'un digesteur.

II.2.2.2 La température

Tout comme le pH, la température agit sur la cinétique des réactions enzymatiques. Les réactions de dégradation de la matière organique étant athermiques, elles nécessitent un apport de chaleur extérieure afin de maintenir la température à l'optimum désiré. Bien que la méthanogénèse puisse avoir lieu de 2°C à 100°C, Chynoweth *et al.* (1998) précisent ainsi zones de fonctionnement habituellement utilisées :

- Psycrophile : $T < 20^{\circ}\text{C}$,
- Mésophile : $20^{\circ}\text{C} < T < 45^{\circ}\text{C}$ avec optimum pour 35°C ,
- Thermophile : $45^{\circ}\text{C} < T < 65^{\circ}\text{C}$ avec optimum pour 55°C .

De nombreux travaux répertoriés par Liu *et al.* (2001) s'accordent à dire que la cinétique de production de biogaz total (méthane et dioxyde de carbone) est moindre à basse température mais non nulle. Les travaux de Massé *et al.* (1997 et 2003) précisent que, dans le cas du traitement de déjections porcines en bioréacteur séquentiel (SBR) psychrophile (20°C), le rendement de conversion en méthane diminue en parallèle d'une baisse de la température de 20°C à 10°C . Cependant, ils constatent aussi une augmentation de la teneur en CH_4 du biogaz lors de cette même diminution. En condition mésophile, Chae *et al.* (2008) observent également une diminution du rendement de conversion en méthane pour une baisse de la température de 35°C à 25°C , mais sans variation significative de la teneur en CH_4 du biogaz. Ceci serait dû à une acidogenèse plus faible ou à une prépondérance de la flore homoacétogène à basse température (Massé *et al.*, 2003).

Par ailleurs, la température agit également sur les équilibres des espèces chimiques en solution, et notamment des formes de l'azote ammoniacal, des sulfures et des AGV pouvant induire une inhibition (Batstone *et al.*, 2002).

Bien que la digestion anaérobie puisse avoir lieu dans une gamme de températures large, le contrôle de la température à une valeur constante, notamment pour éviter le « stress » bactérien, est indispensable pour un développement efficace d'un digesteur (Liu *et al.*, 2001)

II.2.3 Les inhibiteurs de la digestion anaérobie

Chen *et al.* (2008) indiquent que la méthanogenèse est sensible à de nombreux groupes d'inhibiteurs, notamment les accepteurs d'électrons alternatifs (oxygène, nitrate et sulfate), l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène, les AGV, les métaux lourds et les cations. Chynoweth *et al.* (1998) précisent que l'effet toxique d'un inhibiteur dépend de sa concentration et de la capacité des bactéries à s'adapter à celui-ci. La concentration inhibitrice dépend donc de différentes variables englobant le pH, le temps de rétention des boues, la température et le ratio entre la substance inhibitrice et la quantité de biomasse. Par ailleurs, les populations méthanogènes semblent plus sensibles aux variations de l'environnement qu'à la présence de toxiques auxquels elles peuvent s'acclimater.

II.2.3.1 Le couple ammonium / ammoniac libre

Bien que l'azote ammoniacal soit indispensable au métabolisme bactérien et stimule l'activité méthanogène pour des valeurs de $0,05$ à $0,20 \text{ kg.m}^{-3}$ (Vedrenne, 2007), des fortes concentrations n'en restent pas moins inhibitrices de cette même activité. Cependant, il est important de faire la distinction entre l'ammonium (NH_4^+) et l'ammoniac libre (NH_3), inhibiteur principal (Hashimoto, 1986, Hunik *et al.*, 1990, Angelidaki & Ahring, 1994, Massé *et al.*, 1997).



La teneur en ammoniac libre dépend principalement de deux paramètres : le pH et la température. En effet, les valeurs du pK_a du couple NH_4^+/NH_3 sont de 9 à 10 pour des valeurs de températures respectivement de 30 à 0°C (Bates & Pinching, 1950). Pour la zone de pH optimal de la méthanogenèse, l'équilibre est donc déplacé vers l'ammonium. Cependant, une augmentation du pH de 7 à 8 provoque une augmentation de la concentration en ammoniac libre de huit fois (Hansen *et al.*, 1998). Angelidaki & Ahring (1994) et Massé *et al.* (1997) précisent que la digestion anaérobie de déjections chargées en ammoniac libre est plus facilement réalisable en condition psychrophile qu'en condition mésophile et thermophile. Hansen *et al.* (1998) précisent que seuls les microorganismes méthanogènes sont affectés par des taux élevés d'ammoniac libre.

De nombreux auteurs ont tenté de déterminer un seuil d'inhibition par l'ammoniac. La plupart du temps, les résultats sont en désaccord et ont été obtenus dans des conditions différentes (Borja *et al.*, 1996). Cependant, une fourchette de 1,5 à 2,5 $kgN-NH_4^+.m^{-3}$ pour des cultures non-adaptées a été proposée par Van Velsen (1979) et Hashimoto (1986). Angelidaki & Ahring (1994), Hashimoto (1986) et plus récemment Angenent *et al.* (2002) proposent une tolérance à 3,5 - 4,0 $kgN-NH_4^+.m^{-3}$ dans le cas d'une culture adaptée.

Pour ce qui concerne l'ammoniac libre, Hansen *et al.* (1998) et Angelidaki & Ahring (1994) avancent des valeurs respectivement de 1,1 et 0,7 $kgN-NH_3.m^{-3}$, alors que De Baere *et al.* (1984) suggèrent une inhibition entre 0,10 et 0,15 $kgN-NH_3.m^{-3}$. La différence s'expliquerait par l'utilisation, pour le premier cas, des boues de digestion de déjections porcines et bovines et, dans le second cas, par des boues de digestions d'eaux usées. Ces observations laissent supposer que pour des écosystèmes (comme le lisier) exposés à des concentrations en ammoniac libre élevées et régulières, les seuils d'inhibitions sont nettement plus élevés. En effet, Borja *et al.* (1996) montrent une adaptation des boues (lisiers) sans modification de la production de biogaz par ajout progressif d'ammoniac. Sung & Liu (2003) observent les mêmes conclusions pour des effluents industriels synthétiques.

II.2.3.2 Les Acides Gras Volatils

Les AGV sont d'importants intermédiaires métaboliques entre la flore fermentaire et la flore acétogène. Cependant, au-delà d'un certain seuil, ils n'en restent pas moins considérés comme des inhibiteurs.

En condition de surcharge d'un réacteur ou en présence d'inhibiteurs, l'activité méthanogène ne consomme plus l'acétate et l'hydrogène aussi vite qu'ils sont produits. Il en résulte une accumulation d'AGV entraînant une diminution du pH qui aurait un effet inhibiteur. Bien que le facteur responsable de cette inhibition ne soit pas clairement établi, il semble que l'effet du pH soit majeur.

Chynoweth *et al.* (1998) constatent une inhibition à 2 $kgAGV.m^{-3}$ mais précisent également qu'un digesteur peut fonctionner jusqu'à 10 $kgAGV.m^{-3}$. La clé de ce fonctionnement est le pouvoir tampon du milieu, principalement régulé par l'ammoniac et le bicarbonate. Ainsi, Chynoweth *et al.* (1998) indiquent trois valeurs pour le ratio AGV/Alcalinité :

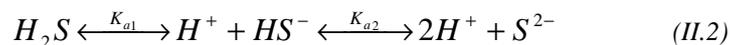
- 0,1 : fonctionnement normal,
- 0,5 : début de dysfonctionnement,
- 1 : blocage du système.

Il est donc important de maintenir le pH autour d'une valeur de 7-8 dans un digesteur afin de garantir sa stabilité. Chynoweth *et al.* (1998) préconisent l'utilisation de chaux et de bicarbonate de sodium tout en rappelant la toxicité du sodium ($> 3,5 \text{ kg.m}^{-3}$). Ils estiment ainsi que l'alcalinité nécessaire est de 0,833 pour 1 mg.L^{-1} d'AGV.

Dans le cas du lisier, et comme indiqué précédemment, le pouvoir tampon élevé permet d'assurer une bonne stabilité du pH sans la mise en place d'une régulation.

II.2.3.3 Le sulfure d'hydrogène

Les sulfures existent en solution sous trois formes dont l'équilibre présenté en relation II.2 dépend du pH.



A 35°C , le pK_{a1} est de 6,82, le pK_{a2} de 11,37 (Gupta *et al.*, 1994). Ainsi, seules les espèces H_2S et HS^- sont rencontrées dans les digesteurs fonctionnant à des pH de l'ordre de 7-8.

Le H_2S et le HS^- sont produits par les bactéries sulfato-réductrices lors de la décomposition des molécules organiques contenant du soufre. Comme le montre le tableau II.4, il existe une double compétition entre les flores productrices de méthane et les flores productrices de sulfure : la consommation d'hydrogène et la consommation d'acétate (Percheron, 1997).

Tableau II.4 : Réactions énergétiques de la réduction du sulfate et de la production de méthane (Conrad *et al.*, 1986, Winfrey & Zeikus, 1977)

Substrats	Bactéries	Réactions	ΔG° (kJ.mol^{-1})
Acétate	sulfato-réductrices	$CH_3COO^- + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$	-72
	méthanogènes	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31
Hydrogène	sulfato-réductrices	$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow 4H_2O + HS^-$	-153
	méthanogènes	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-136

Bien que les considérations énergétiques semblent en faveur des bactéries sulfato-réductrices en cas de limitation du substrat, l'étude bibliographique de Percheron (1997) montre que la compétition pour l'acétate est très controversée dans la littérature. Il souligne le même phénomène pour la compétition face à l'hydrogène.

Le frein le plus probable au métabolisme méthanogène est le produit de cette compétition. En effet, l' H_2S en solution est toxique pour les bactéries de la digestion anaérobie. Il perméabilise la membrane cellulaire et dénature les protéines natives dans le cytoplasme en établissant des ponts dissulfures entre les chaînes polypeptidiques. Le sulfure d'hydrogène est également responsable de complexation avec le fer des ferrédoxines, des cytochromes et autres intermédiaires riches en fer ce qui conduit à l'arrêt du transfert d'électrons chez les bactéries sulfato-réductrices (Maillacheruvu & Parkin, 1996).

Maillacheruvu & Parkin (1996) estiment que les bactéries sulfato-réductrices sont plus facilement affectées par l' H_2S que les bactéries méthanogènes. Cependant, cette inhibition dépendrait de la nature du substrat, et notamment son degré d'oxydation (Ueki *et al.*, 1988).

II.2.3.4 Les minéraux et métaux lourds : essentiels et toxiques

Les ions minéraux, indispensables en faible quantité, peuvent parfois présenter des concentrations en phase soluble inhibitrice pour l'activité méthanogène (Tableau II.5).

Les teneurs en éléments dans le lisier indiquent que des carences sont peu probables et que, dans le cas du calcium et du potassium, les concentrations relevées peuvent être faiblement inhibitrices. Concernant le calcium, Ahn *et al.* (2006) ont déterminé cependant une concentration optimale pour la digestion anaérobie du lisier porcin de l'ordre de 3 kg.m⁻³ et une concentration inhibitrice de l'ordre de 5 à 7 kg.m⁻³. Seul le potassium pourrait donc être inhibiteur. Cependant, l'acclimatation de la biomasse méthanogène est possible, même à des concentrations très importantes en minéraux (Vedrenne, 2007).

Tableau II.5 : Concentrations inhibitrices de quelques minéraux comparées aux concentrations présentes dans le lisier de porcs (Vedrenne, 2007)

Ions	Concentrations (kg.m ⁻³)			Lisier de Porc
	Stimulante	faiblement inhibitrice	fortement inhibitrice	
Na ⁺	0,1 à 0,2	3,5 à 5,5	8,0	0,5
K ⁺	0,2 à 0,4	2,5 à 4,5	12,0	2,0 à 4,2
Ca ²⁺	0,1 à 0,2	2,5 à 4,5	8,0	0,15 à 3,0
Mg ²⁺	0,075 à 0,15	1,0 à 1,5	3,0	0,1 à 0,4

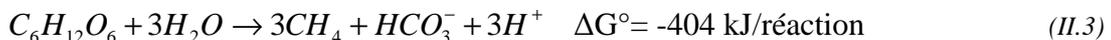
De façon similaire aux ions minéraux, les métaux lourds sont indispensables aux métabolismes bactériens (cofacteurs, métalloprotéines,...) quand ils sont présents à l'état de traces. A de fortes concentrations évoluant entre quelques milligramme et quelques centaines de milligrammes par litres en fonction des espèces, ils sont généralement toxiques pour les populations anaérobies et peuvent provoquer l'arrêt du digesteur (Chen *et al.*, 2008).

La notion de biodisponibilité des minéraux et des métaux paraît alors être importante pour expliquer leur potentiel inhibiteur et la forte variation des échelles de concentrations. En effet, la précipitation (en lien avec le pH), la sorption sur la matière organique ou la complexation avec d'autres éléments sont autant de phénomènes qui peuvent réduire la part de minéraux et/ou de métaux en solution, et donc leurs effets toxiques.

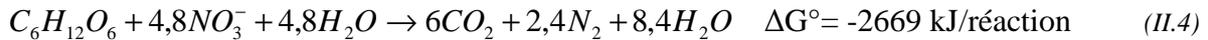
II.2.3.5 Les oxydes d'azote

Beaucoup d'études rapportent que les oxydes d'azote inhibent fortement la méthanogénèse. En fonction des sources, les auteurs attribuent cet effet aux réactions thermodynamiques, à un changement du potentiel d'oxydo-réduction, à la présence des produits issus de la dénitrification ou encore à une compétition pour les sources carbonées.

D'après Redla *et al.* (1997), la réaction thermodynamique de la méthanogénèse à partir du glucose est exprimée selon la relation II.3.



En présence de nitrates en anoxie/anaérobie, la réaction de dénitrification s'écrit alors suivant la relation II.4.



Au vue des enthalpies libres, en présence de nitrates dans un digesteur, la dénitrification sera choisie préférentiellement à la méthanisation. Ceci peut justifier les cas de séparation temporelle de la dénitrification et de la méthanisation observés dans de nombreuses études. Par ailleurs, les études de Balderston & Payne (1976), Chen & Lin (1993) ou Clarens *et al.* (1998) démontrent qu'en présence d'une seule source de substrat (ex : acétate) en excès, la méthanisation et la dénitrification peuvent se dérouler dans un même milieu, soit séquentiellement, soit en différentes zones.

MacGregor & Keeney (1973) sont les premiers à suggérer que les nitrates empêchent la production de méthane dans des sédiments lacustres via une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction. Hendriksen & Ahring (1996) constatent que, sur des boues de digesteur d'eaux usées, la production de méthane ne reprend que lorsque les oxydes d'azote ont disparu et que le potentiel d'oxydo réduction atteint un niveau suffisant pour l'activité méthanogène.

Des travaux plus récents réalisés en contrôlant le potentiel d'oxydo-réduction par ajout de composés réducteurs (cystéine) en début de cultures batch (Akunna *et al.*, 1998) ou par régulation automatique (citrate de titane) (Chen & Lin, 1993) montrent que même à un potentiel d'oxydo-réduction favorable (-300 mV) la méthanisation n'a pas lieu tant que les nitrates sont présents. Cette inhibition ne peut donc pas être simplement attribuée à une hausse de ce potentiel.

Au vue des discussions sur l'effet du potentiel d'oxydo-réduction sur la méthanisation, il semble que les oxydes d'azotes ont un effet inhibiteur direct sur le métabolisme des bactéries méthanogènes. Selon les études de Balderston & Payne (1976), Chen & Lin (1993), et Clarens *et al.* (1998), le N₂O exercerait un effet plus marqué que le NO, lui-même plus toxique que le NO₂⁻. Le nitrate est l'oxyde d'azote le moins inhibiteur.

A titre indicatif, Chen & Lin (1993) relèvent des concentrations inhibitrices de la méthanogénèse pour les nitrates et les nitrites respectivement de 0,10 et 0,01 kgN.m⁻³ en co-cultures. Clarens *et al.* (1998) proposent pour une culture pure de *Methanosarcina mazei* une inhibition partielle avec une concentration en NO₃⁻ de 1,0 kgN.m⁻³. Ils observent également une inhibition totale pour des concentrations en NO₂⁻ de 0,0025 kgN.m⁻³. Enfin, ils proposent la valeur de 0,32 mM de N₂O dans l'espace de tête pour constater une inhibition totale de la méthanogénèse. Enfin, les mêmes auteurs suggèrent que l'inhibition par les NO_x⁻ est liée à la présence de bactéries dénitrifiantes et leurs activités dans le milieu. Les « niveaux » d'inhibition seraient différents selon l'espèce de méthanogène présente et le substrat.

II.2.4 Les procédés de digestion anaérobie

Les réacteurs biologiques anaérobies doivent intégrer les caractéristiques des réactions microbiennes qu'ils mettent en œuvre (Moletta, 2006) :

- absence d'oxygène,
- vitesse de croissance lente des biomasses,
- température et concentration de matière homogènes dans le digesteur (rarement de flux piston),

- des conditions hydrodynamiques adaptées à la technologie employée (répartition de flux, vitesse ascensionnelles des liquides, conservation des floccs microbiens...),
- une production de biogaz composé principalement de CH₄, CO₂ et H₂.

Ces caractéristiques conduisent donc à des réacteurs fermés, agités par brassage mécanique ou par recirculation de biogaz ou encore homogénéisés par recirculation de liquide, intégrant des systèmes de récupération du biogaz, et pouvant mettre en œuvre la rétention des microorganismes.

Ainsi, de nombreux procédés faisant intervenir des biomasses libres ou fixés ont été développés depuis une trentaine d'année pour la digestion anaérobie du lisier, et sont décrits dans les paragraphes suivants. Les tableaux II.6 à II.10, inspirés de ceux proposés par Chynoweth *et al.* (1998), présente une synthèse bibliographique non-exhaustive de ces procédés et de leurs performances.

II.2.4.1 Les procédés à biomasses libres

Ces réacteurs ont été qualifiés de « première génération » (Moletta, 2008). La biomasse se trouve sous une forme libre ou en flocc et est retenue dans le réacteur soit en maîtrisant l'hydraulique ou l'hydrodynamique, soit en la récupérant par l'intermédiaire d'un décanteur externe.

3 types de procédés à biomasses libres sont recensés dans la littérature (Chynoweth *et al.*, 1998) : les réacteurs infiniment mélangés, les réacteurs séquencés et les réacteurs à lit de boues. Les conditions opératoires rencontrées et les performances associées sont présentées dans les tableaux II.6 et II.7.

➤ Les réacteurs infiniment mélangés continus

Le réacteur infiniment mélangé (CSTR) est le procédé le plus couramment rencontré pour la digestion de boues de stations d'épuration ou de lisiers dont la teneur en matière sèche est supérieure à 30 kgMS.m⁻³ (Chynoweth *et al.*, 1998).

Le digesteur est chauffé et mélangé par des moyens mécaniques ou par recirculation de biogaz. L'alimentation du digesteur est généralement réalisée de manière intermittente. Le principal désavantage de ce procédé est la perte de biomasse et de matières non-digérées lors du soutirage.

Le tableau II.6 présente les différentes conditions opératoires et les performances associées relevées dans la littérature. Ces résultats sont issus de l'application à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle de la technologie des réacteurs infiniment mélangés (de 10L à 200 m³).

Les températures appliquées se situent entre 23 et 55°C avec une majorité des réalisations (60%) aux alentours de 35-37°C.

L'influent est principalement la fraction totale du lisier présentant cependant des teneurs en DCO et matières organiques variant respectivement d'un facteur 6 et 4. Les teneurs en DCO sont comprises entre 20 et 110 kgO₂.m⁻³. La charge organique appliquée aux réacteurs est également variable et se situe entre 1 et 11 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ avec une majorité des réalisations (50%) aux alentours de 2-5 kgDCO.m⁻³.j⁻¹. A l'instar de la charge organique, les temps de séjour hydraulique varient entre 2 et 32 jours avec une majorité des réalisations (70%) entre 10 et 25 jours.

Tableau II.6 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs mélangés

Références	Mills, 1977*	Van Velsen <i>et al.</i> , 1977*	Fisher <i>et al.</i> , 1979*	Iannotti <i>et al.</i> , 1979*	Stevens & Schulte, 1979*
<u>Données de fonctionnement</u>					
Type de réacteur	CSTR	CSTR	CSTR	CSTR	CSTR
Volume (m ³)	13,500	0,240	140,000	0,420	2,500
T (°C)	35	32	35	35	23
Nature du lisier		Brut total	Maternité	Maternité	Brut total
MS _{influent} (kg.m ⁻³)	43,0	75,0		68,8	54,8
MO _{influent} (kg.m ⁻³)		54,0	15,0	56,9	35,7
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	74,3	80,3			74,3
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)		4,5	1,3	3,8	1,8
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)	7,4	6,7			3,7
TSH (j)	10,0	12,0	11,5	15,0	20,0
<u>Performances</u>					
Rendement de conversion en méthane					
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)		0,20	0,61	0,14	0,29
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)		0,13			0,14
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)		0,90	0,79	0,52	0,52
MO abattue (%)		38	60	60	22
DCO abattue (%)	51	40		58	36
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)		2,3	0,4	4,0	3,7
Teneur en méthane du biogaz (%)		76	60	59	63

* Chynoweth *et al.*, 1998

Tableau II.6 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs mélangés (suite)

Références	Van Velsen <i>et al.</i> , 1979*	Petersen, 1982*	Hashimoto, 1983		Cavallero & Genon, 1984	Hill <i>et al.</i> , 1985
<u>Données de fonctionnement</u>						
Type de réacteur	CSTR	CSTR	CSTR		CSTR	CSTR
Volume (m ³)	6,000	40,000			0,050	0,378
T (°C)	30	37	35	55	35	55
Nature du lisier	Brut total	Brut total	Brut total		Surnageant Brut stockage	Brut raclée
MS _{influent} (kg.m ⁻³)	58,3		63,6 à 79,6	63,6		100,0 à 101,3
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	43,9	55,3	50,4 à 62,5	50,4		81,3 à 82,8
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	51,8		52,1 à 77,4	52,1	32,1 à 26,3	110,0 à 105,9
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	2,6	2,1	10,1 à 2,5	10,1 à 3,4		8,1 à 3,3
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)	3,1		10,4 à 3,1	10,4 à 3,5	2,6 à 1,0	11,0 4,2
TSH (j)	16,6	27,0	5,0 à 25,0	5,0 à 15,0	12,5 à 25,0	10,0 à 25,0
<u>Performances</u>						
Rendement de conversion en méthane						
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,35	0,29	0,26 à 0,42	0,31 à 0,43		0,20 à 0,26
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)	0,30		0,26 à 0,34	0,30 à 0,42	0,28 à 0,31	0,15 à 0,20
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)	0,92	0,61	2,69 à 1,04	3,12 à 1,45	0,72 à 0,32	1,65 à 0,85
MO abattue (%)		46	44 à 70	50 à 57		33 à 43
DCO abattue (%)			38 à 61	35 à 40	34 à 19	
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)			3,3 à 4,2	3,3 à 3,8		4,8 à 4,4
Teneur en méthane du biogaz (%)		63	64 à 61	61	79 à 80	58 à 57

* Chynoweth *et al.*, 1998

Tableau II.6 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs mélangés (suite et fin)

Références	Zhang <i>et al.</i> , 1990*	Hansen <i>et al.</i> , 1997	Yang & Gan, 1998	Hill & Bolte, 2000	Pagilla <i>et al.</i> , 2000
<u>Données de fonctionnement</u>					
Type de réacteur	CSTR	CSTR	CSTR	CSTR	CSTR
Volume (m ³)	199,000	0,003	20,000	0,300	0,010
T (°C)	35	37 à 55	25-28	35	37
Nature du lisier	Brut total		Fraction solide après décantation	Brut dégrillé	Brut total
MS _{influent} (kg.m ⁻³)	30,0	45,0		18,7 à 19,2	43,0
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	23,8			15,0 à 15,2	28,8
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	41,4		48,3	19,7 à 20,9	
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	1,7			7,5 à 3,0	4,8 à 1,9
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)	3,0		1,5	9,9 à 4,2	
TSH (j)	14,0	15,0	32,0	2,0 à 5,0	6,0 à 15,0
<u>Performances</u>					
Rendement de conversion en méthane					
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,34	0,19 à 0,67		0,60 à 0,71	0,17 à 0,25
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)	0,19		0,30	0,41 à 0,53	
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)	0,57		0,44	1,55 à 1,11	0,82 à 0,48
MO abattue (%)	66			35 à 52	36 à 50
DCO abattue (%)	73		77	37 à 49	
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)	2,3	5,9 à 6,0		0,9	
Teneur en méthane du biogaz (%)	64	71 à 51	55	60 à 63	

* Chynoweth *et al.* , 1998

Dans ces conditions, la dégradation de la DCO et de la matière organique varient respectivement entre 19 et 77% et 22 et 66%. La majorité des réalisations (65%) présentent un abattement de la DCO aux alentours de 30-50%. Ces résultats confirment par ailleurs les observations réalisées par Boursier (2003) et Vedrenne (2007) concernant la biodégradabilité des lisiers estimée autour de 40-60%. La biodégradation de la charge organique conduit à la production d'un biogaz présentant une teneur en méthane comprise entre 50 et 80% avec une majorité des installations (70%) aux alentours de 55-65%. La production de méthane associée varie de $0,32 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ pour les temps de séjour hydraulique (TSH) les plus longs à $3,12 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ pour les TSH les plus courts. Parallèlement, les rendements de conversion de la matière organique et de la DCO en méthane varient respectivement de 0,14 à $0,71 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{MO}_{\text{ajouté}}$ et de 0,13 à $0,53 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{DCO}_{\text{ajouté}}$. Bien que la réduction du temps séjour d'un digesteur permette d'augmenter sa productivité, il en résulte cependant une diminution du rendement de conversion en méthane de la charge organique, et donc une perte de matière biodégradable.

Enfin, la concentration en azote ammoniacal de l'effluent varie de 0,4 à $6,0 \text{ kgN} \cdot \text{m}^{-3}$ avec une majorité des réalisations (60%) aux alentours de $3-5 \text{ kgN} \cdot \text{m}^{-3}$. Malgré cette concentration élevée, le rendement de conversion et les performances de fonctionnement ne semblent pas affectés, ce qui va dans le sens d'une inhibition faible voire limitée par l'ammoniac.

➤ *Les réacteurs discontinus à alimentation séquentielle*

Le réacteur anaérobie discontinu à alimentation séquentielle (ASBR de l'anglais Anaerobic Sequencing Batch Reactor) est un procédé permettant de découpler temps de séjour des boues et temps de séjour hydraulique dans un même réacteur (Zhang *et al.*, 1997). Le séquençage des différentes phases dans le réacteur (alimentation et agitation) permet de décanter dans le réacteur. Le soutirage de la phase liquide et de la phase solide est effectué à la fin de la phase de décantation. Ce procédé peut se réaliser en condition psychrophile (Chynoweth *et al.*, 1998).

Ce découplage du temps de séjour des boues et du temps de séjour hydraulique permet de favoriser les cinétiques de biodégradation plus lentes en comparaison d'un réacteur de type CSTR.

Au vue des résultats disponibles présentés dans le tableau II.7, il est difficile de conclure sur les paramètres de fonctionnement de la technologie ASBR,

Cependant, le séquençage des différentes phases dans le réacteur conduit à des temps de séjour hydraulique plus faibles que pour les réacteurs CSTR, de l'ordre de 2 à 6 jours. Les temps de séjour supérieurs à 60 jours correspondent en réalité au temps de rétention des boues.

En termes de performance du procédé, les rendements de conversion de la matière organique en méthane varient entre 0,23 et $0,94 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{MO}_{\text{ajouté}}$ pour un abattement compris entre 40 et 65%. Comparativement à la technologie CSTR, et malgré un temps de séjour des solides plus long, les performances restent similaires. Cependant, la production de méthane se situe entre $0,27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ pour les temps de séjours les plus longs et $3,90 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ pour les temps de séjours les plus courts. La teneur en méthane du biogaz varie entre 59 et 82%. La productivité en méthane est quantitativement et qualitativement meilleure que pour la technologie CSTR.

Tableau II.7 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs séquencés

Références	Hill <i>et al.</i> , 1985*	Hill & Bolte, 1986	Masse <i>et al.</i> , 1993*	Zhang <i>et al.</i> , 1997	Deng <i>et al.</i> , 2006			
<i>Données de fonctionnement</i>								
Type de réacteur	SBR	SBR	SBR	SBR	IC-SBR			
Volume (m ³)	0,454	0,378	0,025	0,012	0,120			
T (°C)	35	35	20	25	20-25			
Nature du lisier	Brut total	Brut raclé	Brut total	Brut dégrillé	Brut dégrillé et dilué	Surangeant de décantation		
MS _{influent} (kg.m ⁻³)	127,7	95,0	102,1	48,0				
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	108,2	80,1	82,7	30,0	3,2 à 9,0	2,7 à 16,5	4,8 à 33,0	
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)				84,0				6,4
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	0,02	1,1	1,2	0,4	1,6 à 4,5	0,9 à 5,5	0,8 à 5,5	
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)				1,2				6-7
TSH (j)	60,0	70,0	78,0	2,0	3,0	6,0		
<i>Performances</i>								
Rendement de conversion en méthane								
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,33	0,23	0,28	0,76	0,31 à 0,47	0,67 à 0,71	0,94 à 0,62	
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)				0,24				0,43-0,5
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)		0,27	0,33	0,29	0,50 à 2,10	0,60 à 3,90	0,75 à 3,40	3,00
MO abattue (%)	46	51	65	56	65 à 39	61 à 53	59 à 40	
DCO abattue (%)				73				80
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)		4,2	4,6					0,7
Teneur en méthane du biogaz (%)	59,8	59	61	63	79 à 72	82 à 62	80 à 61	

* Chynoweth *et al.* , 1998

Tableau II.8 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs à lit de boues

Références	Yang & Chou, 1985	Boopathy & Sievers, 1991*	Boopathy, 1997	Yang, 1985*	Floyd & Hawkes, 1986*
<i>Données de fonctionnement</i>					
Type de réacteur	Compartimenté	Compartimenté	Compartimenté	Non-compartimenté	Non-compartimenté
Volume (m ³)	0,020	0,010	0,015	11,500	0,013
T (°C)	30	35	35	26	30
Nature du lisier	Surnageant de décantation	Brut total	Brut total	Brut total dilué	Brut total
MS _{influent} (kg.m ⁻³)		51,7	52,4		53,0
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	1,2 à 1,6	38,6	39,1	7,9	33,8
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	3,3 à 4,6	58,5	59,4		
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	5,1 à 0,3	4,0		5,3	3,4
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)	13,5 à 0,9		4,0		
TSH (j)	0,3 à 5,0	15,0	14,0	1,5	10,0
<i>Performances</i>					
Rendement de conversion en méthane					
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,10 à 0,80	0,5	0.48-0.62	0,14	0,25
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)	0,04 à 0,27			0,07	
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)	0,51 à 0,25	2,01	1.92-2.48	0,71	0,96
MO abattue (%)	23 à 39	61	62-77		89
DCO abattue (%)	43 à 57	62	70-78		
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)	ND à 0,3	1,1	1.6-1.9		
Teneur en méthane du biogaz (%)		62		68	63

* Chynoweth *et al.*, 1998

II.2.4.2 Les procédés à biofilms

Afin d'éviter le lessivage de la biomasse à forte charge hydraulique, les procédés à biomasse fixée proposent la formation d'un lit de boue ou d'un biofilm à l'intérieur du digesteur. On distingue deux sortes de biofilms : les granules et les biofilms sur support.

Les micro-organismes, sous certaines conditions, peuvent s'agglomérer et former des granules de quelques dizaines de microns à quelques millimètres. Ces billes présentent des caractéristiques de sédimentation supérieures aux floccs microbiens. Le procédé Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) repose sur la formation des granules.

D'autre part, l'aptitude des micro-organismes à se fixer naturellement sur un support a été utilisée pour les maintenir à l'intérieur des digesteurs. Les supports utilisés peuvent être fixes ou mobiles. Ce sont respectivement les réacteurs de seconde et troisième génération (Moletta, 2008). Le filtre anaérobie repose sur la technologie des supports fixes. Le lit fluidisé repose sur la technologie des supports mobiles.

Les procédés à biomasse fixée permettent de doubler le temps de séjour des solides et le temps de séjour hydrauliques. Les digesteurs ainsi obtenus ont des concentrations en biomasse élevée et donc des performances meilleures. Cependant, ces procédés ne sont applicables qu'avec des effluents liquides, facilement biodégradables et présentant une teneur en matières en suspension inférieures à $10-20 \text{ kg.m}^{-3}$ (Chynoweth *et al.*, 1998).

Les conditions opératoires rencontrées et les performances associées sont présentées dans les tableaux II.8, II.9 et II.10.

➤ Les réacteurs à lit de boues

Cette technologie consiste à faire passer l'effluent à traiter à travers un lit de boue. La vitesse ascensionnelle de l'eau y est faible, de l'ordre de 1 m.h^{-1} (Moletta, 2008). La biomasse est sous forme de floccs ou de granules maintenus en suspension par le courant ascendant de liquide. La maîtrise de l'hydraulique est donc très importante pour maintenir une bonne rétention des boues.

Les meilleures performances, selon Chynoweth *et al.* (1998), sont obtenues pour des temps de séjour hydraulique de 2 jours et un temps de séjour des boues de 32,5 jours.

L'introduction de compartiments au sein d'un digesteur à lits de boues permet d'augmenter la rétention de la boue. De plus, ce type de réacteur dit compartimenté permet d'avoir, à charge organique équivalente, des taux de conversion de la DCO et de production de méthane plus élevés que pour des réacteurs de types CSTR (Chynoweth *et al.*, 1998). A ce titre, le tableau II.8 présente les différentes conditions opératoires et les performances associées relevées dans la littérature. Boopathy (1997) détermine par exemple une production de méthane de $1,92$ à $2,48 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \text{réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$ pour une charge organique en DCO totale de $4 \text{ kgDCO} \cdot \text{m}^{-3} \text{réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$ et un temps de séjour hydraulique de 14 jours. Ce type de configuration présente donc de meilleures performances que les réacteurs CSTR mais nécessite cependant la maîtrise de l'hydraulique pour éviter la déstructuration du lit de boue.

➤ Les réacteurs UASB

Le réacteur UASB repose sur la formation de granules. L'effluent à traiter est réparti sur le bas du réacteur et traverse un lit de boues constitué de granules. La vitesse ascensionnelle du liquide est inférieure à 1 m.h^{-1} .

Le tableau II.9 présente les différentes conditions opératoires et les performances associées relevées dans la littérature. Ce procédé permet d'avoir des temps de séjour hydraulique faibles de l'ordre de quelques jours (1 à 8). Les charges organiques en DCO sont

de l'ordre de $4 \text{ kgDCO} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$. Les performances en terme de production de méthane sont disparates et se situent entre $0,70$ et $3,60 \text{ m}^3\text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$ contre $0,6$ à $0,9$ pour un réacteur de type CSTR. Les teneurs en méthane sont similaire au réacteur CSTR et de l'ordre de 60 à 80% . L'abattement en DCO totale est de l'ordre de 50 à 80% et supérieur au réacteur CSTR (30 à 60%). La biodégradation de la DCO totale est plus importante car dans ce type de technologie, la DCO totale est principalement porté sur la DCO soluble (MES de l'effluent faible).

Le réacteur UASB présente, en termes de conversion de la charge organique et de production de méthane, des performances supérieures au réacteur CSTR. Cependant, il nécessite un prétraitement de l'influent notamment pour réduire le taux de MES.

➤ *Les filtres anaérobies*

Le filtre anaérobie est réalisé avec un support fixe, minéral ou organique, réparti en vrac ou orienté. L'effluent peut être distribué soit sur le bas ou soit sur le haut du réacteur et traverse ensuite le garnissage.

Le tableau II.10 présente les différentes conditions opératoires et les performances associées relevées dans la littérature. Ce procédé permet d'avoir des temps de séjour hydraulique faible de l'ordre de quelques jours ($0,6$ à 6). Les charges organiques en DCO sont de l'ordre de 4 à $20 \text{ kgDCO} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$, supérieures à celles appliquées sur des réacteurs de types CSTR.

Les performances en terme de production de méthane sont disparate et se situe entre 1 et $3 \text{ m}^3\text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$ contre $0,6$ à $0,9$ pour un réacteur de type CSTR et $0,70$ et $3,60 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$ pour un réacteur de type UASB. Les teneurs en méthane sont supérieures au réacteur CSTR et UASB et de l'ordre de 70 à 90% . L'abattement en DCO totale est de l'ordre de 50 à 80% . De façon similaire au procédé UASB, la biodégradation de la DCO totale est plus importante que pour un procédé CSTR car pour la technologie par filtration, la DCO totale est principalement porté sur la DCO soluble (MES de l'effluent faible).

Le filtre anaérobie a, en termes de conversion de la charge organique et de production de méthane, des performances supérieures au réacteur CSTR et UASB. Sa mise en œuvre, et notamment la gestion du flux hydrauliques au travers le garnissage est cependant délicate (colmatage et chemin préférentiel). De plus il nécessite un prétraitement de l'influent notamment pour réduire le taux de MES.

➤ *Les lits fluidisés*

Le lit fluidisé est réalisé avec un support mobile particulaire mis en fluidisation par un courant de liquide ascendant.

Etudié par Ng & Chin (1988), il présente des performances supérieures au réacteur UASB. Cependant, sa mise en œuvre, et notamment la gestion du flux hydrauliques au travers le garnissage est délicate (colmatage et chemin préférentiel). De plus il nécessite un prétraitement de l'influent notamment pour réduire le taux de MES.

Tableau II.9 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs UASB

Références	Owens, 1988*	Lo <i>et al.</i> , 1994	Foresti & De Oliveira, 1995*	Sanchez <i>et al.</i> , 2005
<u>Données de fonctionnement</u>				
Type de réacteur	UASB	UASB	UASB	UASB
Volume (m ³)	0,002	0,015	0,011	0,005
T (°C)	21	22-28	25	30-35
Nature du lisier	Brut dégrillé	Brut dégrillé et dilué	Brut dégrillé et dilué	Surnageant décanté et dégrillé
MS _{influent} (kg.m ⁻³)				5,8
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	5,2			4,1
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	8,8	12,0	3,7	8,0
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	2,6			4,1 à 0,5
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)	4,4	3,5	4,5	8,0 à 1,0
TSH (j)	2,0	3,4	0,8	1,0 à 8,0
<u>Performances</u>				
Rendement de conversion en méthane				
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,05			0,89 à 1,69
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)	0,03	0,20		0,45 à 0,86
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)	0,13	0,71		3,63 à 0,86
MO abattue (%)	44			
DCO abattue (%)	54	61	87	19 à 85
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)				
Teneur en méthane du biogaz (%)	80	67		33 à 66

* Chynoweth *et al.*, 1998

II.2.4.3 La valorisation du biogaz

➤ *Production et composition*

Une installation de méthanisation produit en théorie $0,35 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{DCO}_{\text{dégradée}}$ (Burton & Turner, 2003). Le travail de synthèse sur la caractérisation du biogaz réalisé par Poulleau (2002) rapporte que, dans le cas de la digestion de lisier porcin, le biogaz est composé à 65-70% de méthane, 25-30% de dioxyde de carbone et 0-5 % d'azote. Le rapport souligne également la présence d'autres composés tels que du sulfure d'hydrogène (0,5-5%), ainsi que des composés organiques volatils et des composés halogénés et soufrés représentant moins de 1 % du biogaz.

➤ *La valorisation*

Différentes voies de valorisation sont envisageables : production de chaleur, production d'électricité, cogénération (chaleur et électricité), carburant automobile et injection dans le réseau de gaz naturel. Le choix entre ces diverses solutions dépend de critères à la fois économiques et techniques dans lesquels la nature et la localisation du site de production interviennent beaucoup (ATEE, 1998). Dans le cas de la digestion à la ferme, c'est la production d'électricité ou de chaleur seule ou la cogénération qui semble préférable. La production d'électricité permet de valoriser le méthane avec un rendement de 30-35%. L'installation de cogénérateurs (chaleur + électricité) permet d'atteindre des rendements de l'ordre de 85%.

D'une manière générale, le biogaz produit sera dans un premier temps utilisé pour maintenir la température du réacteur. L'excédent sera valorisé pour produire de la chaleur consommée sur le site (chauffage bâtiment) et de l'électricité généralement revendue à EDF.

Tableau II.10 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs à filtre anaérobie

Références	Hasheider & Sievers, 1983*	Wilkie & Colleran, 1984*	Nordstedt & Thomas, 1985*	Bolte <i>et al.</i> , 1986*		Hill & Bolte, 1986*
<i>Données de fonctionnement</i>						
Type de réacteur	Lit fixe, calcaire	Lit fixe, argile	Lit fixe, chêne	Lit fixe, nylon et polyuréthane		Lit fixe, filtre nylon
Volume (m ³)	0,003	0,180	0,005	0,005		0,300
T (°C)	35	33	31	35	55	35
Nature du lisier	Brut dégrillé et dilué	Surnageant de décantation	Surnageant de décantation	Brut dégrillé		Brut dégrillé
MS _{influent} (kg.m ⁻³)		15,0	20,0	13,3	14,2	18,9
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	6,0		14,0	10,3	11,3	15,6
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)		30,1	33,5	16,1	17,8	21,1
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	6,0		7,2	3,4	11,3	7,8
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)		5,0	16,7	5,4	17,8	10,6
TSH (j)	1,0	6,0	2,0	3,0	1,0	2,0
<i>Performances</i>						
Rendement de conversion en méthane						
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,23		0,23	0,30	0,22	0,27
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)		0,39	0,10	0,19	0,14	0,20
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)	0,90	1,93	1,68	1,03	2,43	2,15
MO abattue (%)	42		38	47	41	43
DCO abattue (%)		73	52	50	35	42
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)	0,4			1,0	1,0	0,8
Teneur en méthane du biogaz (%)	71	87	79	71	68	61

* Chynoweth *et al.*, 1998

Tableau II.10 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs à filtre anaérobie (suite)

Références	Wilkie & Colleran, 1986*	Hill & Bolte, 1988*	Ng & Chin, 1988
<u>Données de fonctionnement</u>			
Type de réacteur	Lit fixe, anneau en polypropylène		Lit fixe, polyester Lit fluidisé, sable Lit fluidisé, charb. act.
Volume (m ³)	2,800		0,300 0,004
T (°C)	25 35	35	30
Nature du lisier	Surnageant de décantation		Brut dégrillé Brut dégrillé
MS _{influent} (kg.m ⁻³)	13,3	14,5	18,8
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	8,7	9,6	15,0
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	25,2	29,6	19,7 11,7 à 10,7 11,7 à 10,6
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	2,9	3,2	7,5
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)	8,4	9,9	9,8 19,8 à 1,8 19,8 à 1,8
TSH (j)	3,0	3,0	2,0 0,6 à 6,0 0,6 à 6,0
<u>Performances</u>			
Rendement de conversion en méthane			
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,51	0,68	0,37
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)	0,17	0,22	0,29 0,05 à 0,07 0,05 à 0,06
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)	1,47	2,18	2,80 0,94 à 0,13 1,02 à 0,10
MO abattue (%)			51
DCO abattue (%)	52	60	46 27 à 86 40 à 76
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)			0,9 0,4 à 0,9 0,4 à 1,0
Teneur en méthane du biogaz (%)	87	87	63 83 à 89 85 à 89

* Chynoweth *et al.*, 1998

Tableau II.10 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs à filtre anaérobie (suite et fin)

Références	Sorlini <i>et al.</i> , 1990			Chou <i>et al.</i> , 1997*	Sanchez <i>et al.</i> , 2002
<u>Données de fonctionnement</u>					
Type de réacteur	Lit fixe, copeau bois	Lit fixe, PVC	Lit fixe, argile	Lit fixe, cellule	Lit fixe, anneau céramique
Volume (m ³)		0,015		0,014	0,030
T (°C)		30		37	26 à 30
Nature du lisier		Brut total		Brut dégrillé et dilué	Surnageant décantation dégrillé
MS _{influent} (kg.m ⁻³)		6,2			
MO _{influent} (kg.m ⁻³)		4,0			
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)		5,7		7,5	6,5 à 8,8
Charge organique (kgMO.m ⁻³ .j ⁻¹)	0,5	0,8	0,4		
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)	0,7	1,2	0,5	7,5	5,2 à 1,8
TSH (j)	7,9	4,8	10,7	1,0	1,3 à 5,0
<u>Performances</u>					
Rendement de conversion en méthane					
(m ³ .kgMO _{ajouté} ⁻¹)	0,21	0,14	0,03		
(m ³ .kgDCO _{ajouté} ⁻¹)	0,14	0,09	0,02	0,12	0,11 à 0,16
Production de méthane (m ³ .m ⁻³ .j ⁻¹)	0,11	0,11	0,01	0,90	0,59 à 0,29
MO abattue (%)	60	65	14		
DCO abattue (%)				61	57 à 80
N _{effluent} (kgN.m ⁻³)					
Teneur en méthane du biogaz (%)	72	77	68	77	58 à 73

* Chynoweth *et al.* , 1998

II.3 Traitement aérobie des lisiers

Dans les procédés d'épuration biologique aérobie, la biomasse hétérotrophe utilise la matière organique de l'effluent comme source de carbone et d'énergie et l'oxygène comme accepteur final d'électrons. La pollution carbonée de l'effluent est alors transformée, d'une part en dioxyde de carbone et en eau et d'autre part en composés cellulaires. C'est la biodégradation aérobie de la matière organique.

Parallèlement, la biomasse autotrophe utilise l'azote ammoniacal ou le nitrite comme sources d'énergie et l'oxygène comme accepteur final d'électron. La pollution azotée est alors transformée en partie en composés cellulaires et principalement en nitrates. C'est la nitrification.

Moyennant la présence de condition anoxique, la biomasse hétérotrophe à la possibilité d'utiliser des accepteurs d'électrons alternatifs comme les nitrates et les nitrites. La source de carbone et d'énergie reste la matière organique de l'effluent. La pollution azotée sous forme nitrite ou nitrate est alors transformée en azote moléculaire. C'est la dénitrification.

II.3.1 La biodégradation de la matière organique

La biodégradation de la matière organique correspond à la consommation du substrat disponible par la biomasse hétérotrophe pour sa croissance. Cette transformation, illustrée sur la figure II.2, est divisée en quatre étapes successives : une hydrolyse des composés organiques lentement biodégradables en matière directement assimilable, la croissance de la biomasse, et la lyse et le relargage de produits inertes et de produits cellulaires lentement biodégradables.

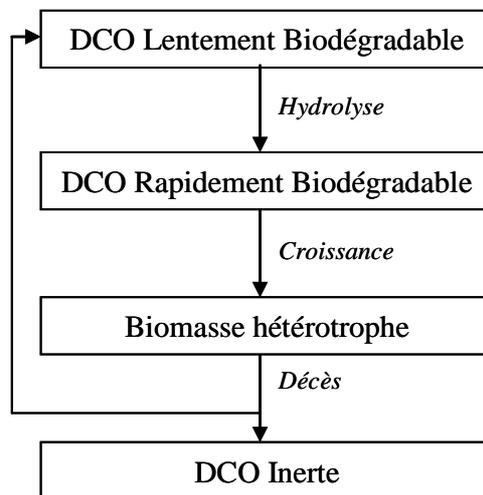


Figure II.2 : Processus de transformation de la matière organique au cours du traitement biologique (Boursier, 2003)

II.3.1.1 L'hydrolyse

Dans les effluents, la matière organique biodégradable est principalement sous forme de polymères complexes de poids moléculaires élevés lentement biodégradable. Les bactéries ne pouvant pas assimiler directement ces composés complexes, elles produisent des enzymes

extracellulaires capables de couper certaines liaisons organiques de façon à obtenir des molécules simples pouvant diffuser au travers de la paroi bactérienne (Boursier, 2003). Ces molécules issues de l'hydrolyse comportent peu d'atomes de carbone ($C_2 - C_6$) et sont des acides gras volatils, des glucoses,... Elles constituent une fraction directement assimilables par les hétérotrophes et sont donc rapidement biodégradable.

Ce processus implique la régulation de la synthèse enzymatique, la migration de ces enzymes et l'hydrolyse des polymères. D'une manière générale les enzymes ne sont produites qu'en fonction des besoins de la cellule. Cela implique que la cinétique d'hydrolyse dépend du ratio substrat/biomasse.

II.3.1.2 La croissance de la biomasse

Pour leur croissance, les bactéries hétérotrophes utilisent la matière organique directement assimilable. Une partie de celle-ci, de l'ordre de 60%, est assimilée pour former de la biomasse alors que l'autre partie (30%) est utilisée comme source d'énergie (Figure II.3).

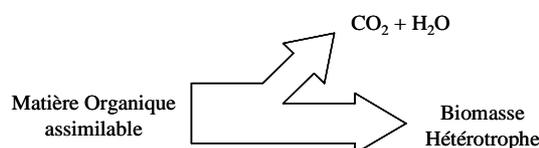


Figure II.3 : Conversion de la matière organique pendant la croissance de la biomasse (Boursier, 2003)

Au cours de ce processus, un composé acceptant les électrons produits lors de l'oxydation de la matière organique est nécessaire. En milieu aérobie, l'accepteur d'électrons est l'oxygène alors qu'en milieu anoxique il s'agit du nitrite et du nitrate.

II.3.1.3 Le décès de la biomasse

En procédé par boues activées, la biomasse a développé des mécanismes de survie qui lui permettent, lorsque le milieu ne contient plus de substrat disponible, de maintenir son activité, même à un taux de croissance plus faible. Ces mécanismes sont la maintenance et la respiration endogène. Ces deux mécanismes correspondent à l'utilisation du substrat exogène et/ou endogène pour produire une énergie de maintenance.

Le décès de la biomasse est caractérisé par lyse bactérienne correspondant au relargage de produits inertes et de substrats hydrolysables utilisés pour la production de nouvelles cellules bactériennes.

II.3.2 L'élimination de l'azote

Pour éliminer l'azote du lisier brut initialement présent sous forme ammoniacale (60 à 75%) et organique (25 à 40%), plusieurs transformations microbiologiques, présentées sur la figure II.4, sont réalisées : minéralisation, ammonification, assimilation, nitrification et dénitrification (Boursier, 2003, Daumer *et al.*, 2005).

Au cours de la minéralisation, l'azote organique particulaire ($N_{org,part}$) est d'abord hydrolysé en azote organique soluble ($N_{org,sol}$) puis converti en azote ammoniacal (NAT) par un processus d'ammonification. Ces réactions correspondent à la dégradation de la matière organique. Les réactions sont catalysées par des enzymes produites par les bactéries hétérotrophes présentes dans le réacteur qui utilisent la matière organique biodégradable

comme source de carbone et d'énergie. L'azote ammoniacal est une source d'azote utile pour la croissance de la biomasse (Assimilation).

En milieu basique et/ou à température élevée, l'azote ammoniacal est principalement sous forme NH_3 qui peut se volatiliser vers l'atmosphère.

En condition aérobie, l'azote ammoniacal est oxydé en nitrite (NO_2^-) puis en nitrate (NO_3^-) par les bactéries autotrophes. C'est la nitrification. En condition anoxique, les nitrates sont réduits en azote moléculaire (N_2) par les hétérotrophes au cours de la consommation de la matière organique biodégradable. C'est la dénitrification.

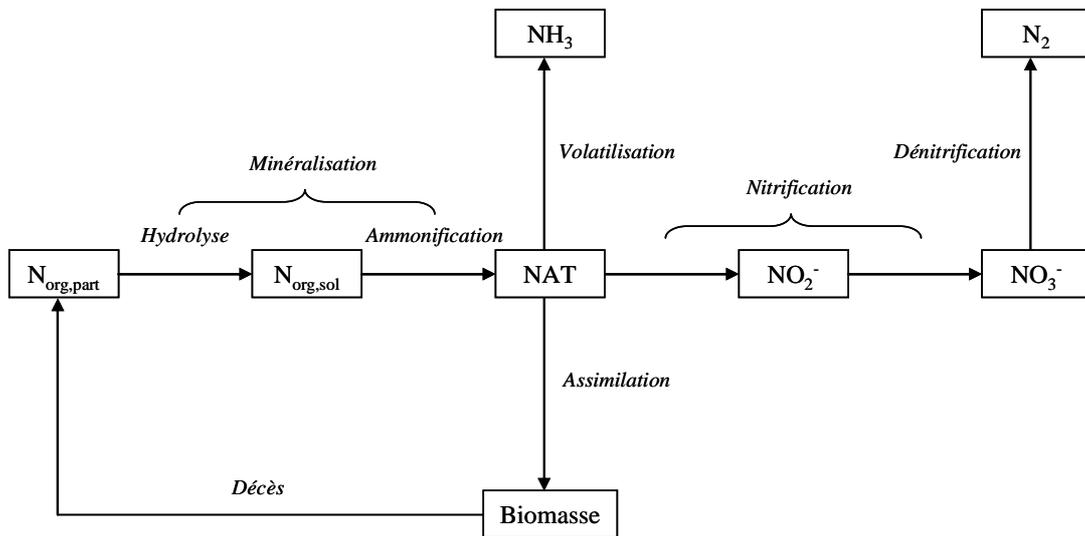


Figure II.4 : Transformations de l'azote dans un réacteur à boues activées

Ainsi, les processus de nitrification et dénitrification sont les deux processus clés de l'élimination de l'azote au cours du traitement biologique par boues activées. Cependant, ces processus sont intimement liés au processus de dégradation de la matière organique préalablement décrit.

II.3.2.1 La nitrification

La nitrification est définie comme étant l'oxydation des composés azotés réduits (organiques ou inorganiques) en nitrite puis en nitrate.

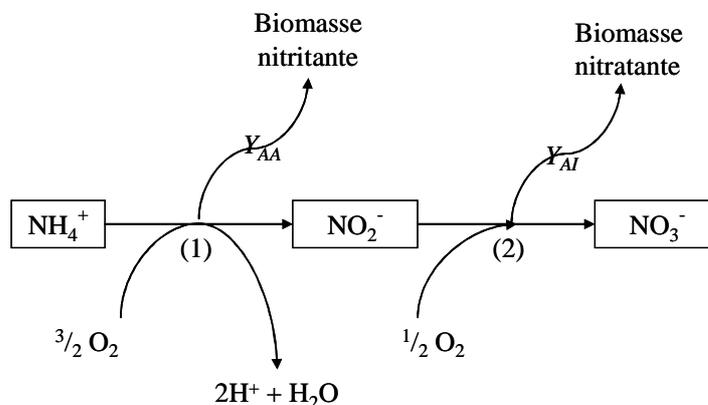


Figure II.5 : Schéma de la nitrification aérobie

La nitrification est réalisée par des micro-organismes autotrophes aérobies stricts qui utilisent l'azote ammoniacal ou le nitrite comme source d'énergie (donneur d'électrons), l'azote ammoniacal comme source d'azote, le dioxyde de carbone comme source de carbone et l'oxygène comme accepteur final d'électrons. Illustrée sur la figure II.5, la nitrification s'opère en deux étapes : la nitritation (1) qui est l'oxydation de l'ammoniac en nitrite, et la nitratisation (2) correspondant à l'oxydation du nitrite en nitrate.

Les bactéries responsables de la nitritation et de la nitratisation sont respectivement du genre *Nitrobacter* et *Nitrospira*, et *Nitrosomonas* et *Nitrosococcus*. Les genres *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* servent de « standard » respectivement pour les étapes de nitritation et de nitratisation.

Les besoins en oxygène et la production d' H^+ sont le plus souvent estimés à partir des équations schématisées sur la figure II.5. Ainsi, l'oxydation d'1 mg d'azote ammoniacal nécessite 3,42 mgO₂ pour la nitritation puis 1,14 mgO₂ pour la nitratisation. Cependant, une fraction Y_{AA}/Y_{AI} de l'énergie produite par l'oxydation du NH_4^+ ou du NO_2^- est utilisée pour la croissance de la biomasse et non la respiration, ce qui ramène la demande en oxygène à $[3,42 / 1,14] - [Y_{AI} / Y_{AA}]$. Hao *et al.* (2002a,b) proposent des valeurs de 0,15 et 0,041 mgO₂.mgN⁻¹ respectivement pour Y_{AI} et Y_{AA} .

L'étape de nitritation produit 19 kJ.g⁻¹N-NH₄⁺ oxydé et la nitratisation 6 kJ.g⁻¹N-NO₂⁻ oxydé (Henze *et al.*, 1997 dans Boursier, 2003). Ce faible rendement énergétique conduit à des taux de croissance bactériens faibles par rapport aux bactéries hétérotrophes.

L'ensemble de ces valeurs montrent bien les caractéristiques de l'étape de nitrification : une consommation importante d'oxygène et un faible rendement en biomasse (Bougard, 2004).

II.3.2.2 La dénitrification

La dénitrification est définie comme étant la réduction du nitrate en azote moléculaire avec pour intermédiaire le nitrite, l'oxyde nitrique et l'oxyde nitreux (ou protoxyde d'azote).

Cette étape est réalisée par des bactéries hétérotrophes anaérobies facultatives qui utilisent le nitrate et le nitrite (au lieu de l'oxygène) comme accepteurs d'électrons en condition anoxique. Les bactéries responsables de la dénitrification le plus souvent rencontrés sont du genre *Pseudomonas* et *Alcaligenes* (Bougard, 2004) mais cette capacité à dénitrifier est très largement répandue chez de nombreux genres microbiens.

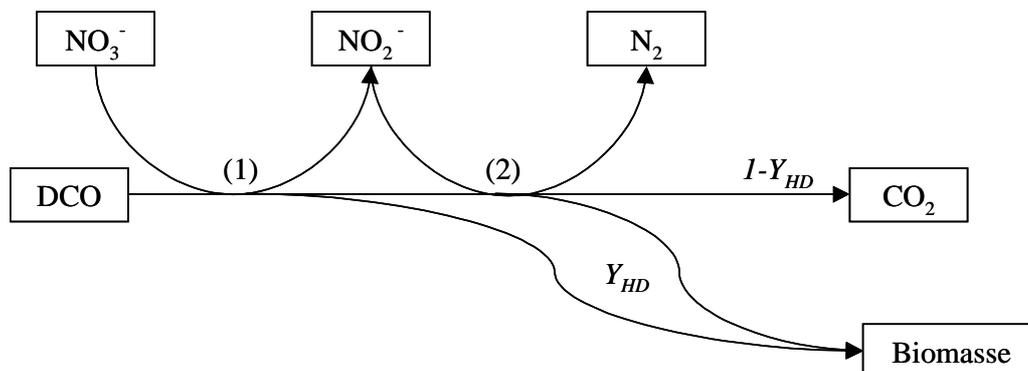


Figure II.6 : Schéma de la dénitrification anoxique

Illustré sur la figure II.6, la dénitrification requiert un donneur d'électrons comme les composés organiques (butyrate, valérate, propionate et acétate) ou l' H_2 .

Lors de la dénitrification, le besoin en DCO à partir du nitrate est de 2,86 mgDCO.mg⁻¹N, soit 1,15 mg pour la réduction du nitrate en nitrite (1) et 1,71 mg pour la réduction du nitrite en azote moléculaire (2).

De plus, les bactéries hétérotrophes assimilent une fraction (Y_{HD}) de la DCO biodégradable pour leur croissance cellulaire, ce qui ramène les besoins en DCO à $([2,86 / 1,71] / (1 - Y_{HD}))$.

II.3.3 Influence des paramètres physico-chimiques

II.3.3.1 La température

La température optimale de croissance des *Nitrosomonas* (nitritantes) se situe entre 30 et 36°C et celle des *Nitrobacter* (nitratantes) aux alentours de 28°C (Boursier, 2003). Le taux de croissance (μ) et la constante d'affinité pour le substrat (K_s) dépendent fortement de la température et suivent une loi de Van't Hoff – Arrhenius. D'une manière générale, pour les deux genres, la vitesse maximale de croissance et l'affinité pour le substrat augmentent avec la température, mais au-delà de 20°C, la vitesse maximale de croissance de *Nitrosomonas* devient supérieure à celle de *Nitrobacter*. Cette propriété est utilisée en traitement des eaux pour lessiver les bactéries nitratantes et réaliser la nitrification-dénitrification via le nitrite en court-circuitant le nitrate (Van Loosdrecht & Jetten, 1998).

Concernant la biomasse hétérotrophe, Boursier (2003) rapporte que le taux de croissance maximale augmente de façon exponentielle entre 0 et 32°C, est constant entre 32 et 40°C et devient nulle à partir de 45°C

De même qu'en digestion anaérobie, la température influe sur les espèces chimiques en solutions, et notamment le couple NH_4^+ / NH_3 . Pour une même valeur de pH, la concentration en NH_3 libre est plus élevée à 35°C qu'à 30°C.

Indirectement, la température influe sur les étapes de nitrification en agissant sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène. (Daumer *et al.*, 2005). Ainsi, plus la température diminue et plus la solubilité de l'oxygène augmente.

II.3.3.2 Le pH

Le pH optimal pour la nitrification et la dénitrification est légèrement basique et se situe entre 7 et 9 (Daumer *et al.*, 2005). D'une manière générale, à l'extérieur de ces limites, la vitesse de nitrification diminue (Boursier, 2003). De plus les variations du pH affectent les produits de réactions. Ainsi, à pH acide, la dénitrification est incomplète et il y a production d'oxyde nitreux voir nitrique (Bougard, 2004).

Les équilibres des couples NH_4^+ / NH_3 et HNO_2 / NO_2^- sont également influencés par le pH du milieu. Par ailleurs, les formes libres de ces deux couples sont reconnus comme inhibiteurs de la réaction de nitrification et toxiques pour les micro-organismes. Ainsi à un pH élevé, la forme NH_3 est prépondérante du fait du déplacement de l'équilibre NH_4^+ / NH_3 . Inversement à pH bas, c'est la forme HNO_2 qui est prépondérante. Anthonisen *et al.* (1976) ont établi des zones de concentrations limites supportables par les micro-organismes pour les cultures en

suspension. La biomasse nitrifiante est inhibée pour des concentrations en NH_3 comprises entre 0,1 et 1 mgN.L^{-1} alors que pour la biomasse nitritante cette inhibition est rencontrée pour une fourchette de 10 à 150 mgN.L^{-1} . Dosta *et al.* (2008) ont par ailleurs observé lors de tests batch sur du lisier une valeur de 50 mgN.L^{-1} au dessus de laquelle il existe une inhibition de la biomasse nitrifiante. L'inhibition par l'acide nitreux est similaire pour les deux genres et est effective pour des concentrations comprises entre 0,10 et 2,8 mgN.L^{-1} (Anthonisen *et al.*, 1976, Dosta *et al.*, 2008). Par ailleurs, Yang *et al.* (2003) indiquent que l'inhibition de la flore nitritante est un processus réversible mais relativement long. De façon similaire, Kim *et al.* (2003) soulignent le même phénomène concernant l'inhibition des bactéries nitrifiantes.

Le lisier brut se caractérise généralement par un pH compris entre 7 et 9 et ne présente donc pas de frein à la mise en place d'un procédé de nitrification/dénitrification.

II.3.3.3 L'oxygène dissous

L'oxygène dissous est utilisé comme accepteur final d'électrons par les bactéries nitrifiantes. Cependant, en boues activées aérobies, la biodégradation de la matière organique par les hétérotrophes nécessite également une quantité importante d'oxygène. Il existe donc une compétition pour l'oxygène entre les bactéries nitrifiantes et les hétérotrophes nécessitant le maintien d'une concentration élevée en oxygène dissous dans le milieu (Boursier, 2003, Daumer *et al.*, 2005). Daumer *et al.* (2005) précisent par ailleurs que la nitrification n'est possible que pour des concentrations supérieures à 0,2-0,3 $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$. De plus les auteurs ont également souligné que la vitesse de nitrification devient indépendante de la concentration en oxygène dissous pour des teneurs de l'ordre de 1-2 $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$, et pour la nitrification de l'ordre de 2-4 $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$. Il apparaît donc qu'un milieu limité en oxygène est défavorable à la flore nitrifiante et entraîne une accumulation de nitrites (Hanaki *et al.*, 1990, Dosta *et al.*, 2008).

A contrario, l'oxygène dissous est un facteur limitant la dénitrification par la flore hétérotrophe. En effet, les bactéries dénitrifiantes n'utilisent les nitrates et les nitrites qu'en absence d'oxygène dissous dans le milieu. Les étapes de la dénitrification sont graduellement inhibées lorsque la concentration en oxygène dissous augmente et c'est d'abord la réduction de l'oxyde nitreux qui est affectée puis celle du nitrite et enfin du nitrate. Daumer *et al.* (2005) rapportent des limites variant de 0,1 à 1 $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ pour cette inhibition.

II.3.3.4 La source de Carbone

La disponibilité du carbone organique est essentielle à l'activité des bactéries dénitrifiantes car le substrat carboné fournit l'énergie nécessaire à leur métabolisme et constitue l'élément de base de leurs synthèses cellulaires.

Comme nous l'avons déjà décrit sur la figure II.6, le rapport stœchiométrique DCO/N pour une dénitrification complète est égal à 2,86 pour le nitrate et 1,71 pour le nitrite mais sans tenir compte de la croissance cellulaire. Les travaux présentés par Daumer *et al.* (2005) et Choi & Eum (2002) indiquent qu'un ratio de 5 à 7 est nécessaire pour réaliser une dénitrification complète.

De plus, la nature du substrat utilisé peut influencer la cinétique de dénitrification. Moser-Engeler *et al.* (1998) soulignent que les vitesses de dénitrification en présence d'acétate, de propionate ou de butyrate sont quatre fois plus élevées que celles observées avec le méthanol ou l'éthanol. De même, la diversité des rendements de conversion du substrat en biomasse par

les hétérotrophes conduit à des rapports DCO/N nécessaire à une dénitrification totale variable en fonction de la nature de la source de carbone : 5,9 pour l'acétate, 6,2 pour le méthanol et 9 pour le glucose (Bougard, 2004).

Le lisier brut se caractérise en général par un rapport DCO/N de 2,5 à 15. De plus, seule une fraction de la DCO est biodégradable. Le manque de matière organique disponible peut donc être un frein à la mise en place d'une dénitrification totale. La conduite du traitement et/ou la réalisation d'une nitrification partielle seront donc les clés de la réalisation d'une dénitrification totale.

II.3.4 La nitrification partielle

II.3.4.1 Principe

Lors du traitement de l'azote, l'ammoniac est successivement oxydé en nitrite et nitrate, puis réduit en nitrite et azote moléculaire. Le nitrite est donc un intermédiaire des deux réactions.

L'arrêt de la nitrification au stade nitrite aussi appelé « shunt des nitrates », représenté sur la figure II.7, permet alors de réaliser successivement les réactions de nitrification et de dénitrification sans passer par le stade nitrate.

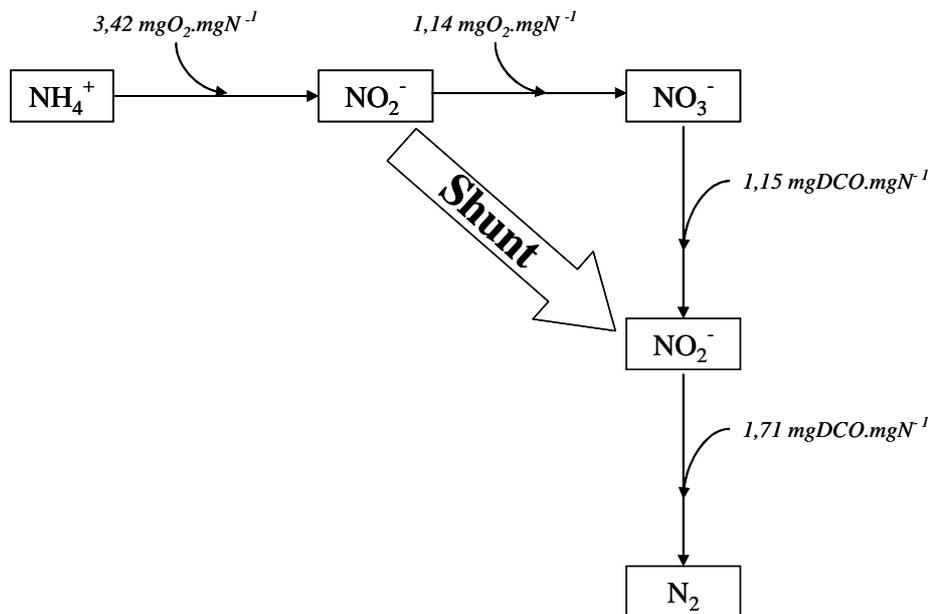


Figure II.7 : Schéma du shunt des nitrates

Selon les auteurs, cette voie présente les avantages suivants (Turk & Mavinic, 1986 ; Chen *et al.*, 1991 ; Abeling & Seyfried, 1992) :

- une réduction théorique de 25 % des besoins en oxygène pour la nitrification,
- une réduction théorique de 40 % des besoins en carbone pour la dénitrification,
- une réduction théorique de 40 % de la production de la biomasse, soit moins de boues biologiques,
- une augmentation de 1,5 à 2 fois la vitesse de dénitrification.

II.3.4.2 Stratégies

D'un point de vue biologique, différentes stratégies pour la mise en place du shunt ont été évaluées à partir d'effluents synthétiques ou d'eaux usées riches en NH_4^+ . Dans un premier temps, les auteurs proposent une séparation des populations nitrifiantes et dénitrifiantes en utilisant une culture pure de ces dernières ou en appliquant une pression de sélection visant à lessiver la biomasse nitrifiante par la température. Dans un deuxième temps, les auteurs envisagent d'empêcher ou limiter la croissance des nitrifiantes par une inhibition par le substrat ou le contrôle de l'oxygène dissous.

➤ Culture pure de *Nitrosomas*

Kokofuta *et al.* (1988) dans Bougard (2004) proposent l'utilisation de cultures pures de *Nitrosomonas* (Nitrifiantes) et de *Paracoccus denitrificans* (Dénitrifiantes) immobilisées sur une matrice de gel dans le but de réaliser simultanément la nitrification et la dénitrification. Cependant, la réalisation de ce type de procédé se révélerait trop coûteuse et impossible à mettre en place dans le cadre d'une station de traitement de lisier.

➤ Contrôle du pH

Comme nous l'avons vu précédemment, Anthonisen *et al.* (1976) ont démontré que les bactéries nitrifiantes sont plus sensibles à l'ammoniac libre et à l'acide nitreux. Si le pH augmente (NH_3 élevé) ou diminue (HNO_2 élevé) une inhibition des nitrifiantes se produit.

Une concentration en ammoniac libre de 0,1 à 10 mg.L^{-1} inhibe effectivement l'activité des nitrifiantes (Abelling & Seyfried, 1992, Mauret *et al.*, 1996). Cependant, Kim *et al.* (2003) précisent que si l'on diminue la concentration en ammoniac libre, l'activité nitrifiante dans un biofilm redémarre. De même, selon Turk & Mavinic (1986), les nitrifiantes sont capables de s'acclimater à des concentrations de 20 mg/L . Il conviendra donc d'augmenter progressivement la concentration en ammoniac libre si l'on veut maintenir l'inhibition et donc le shunt.

Les travaux de Pambrun *et al.* (2004) montrent qu'il est possible d'utiliser l'ammoniac libre pour accumuler les nitrites dans un réacteur de type SBR. Dans ce cas, une concentration en NH_3 de 2,6 mg/L au début du cycle favorise les nitrifiantes et permet d'éliminer 0,175 $\text{kgN.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ à 81% sous forme de nitrite.

➤ Contrôle de la température

Le taux de croissance des bactéries nitrifiantes est plus élevé que celui des nitrifiantes à températures élevées ($>20^\circ\text{C}$). Ainsi, l'âge des boues nécessaire pour maintenir la flore nitrifiante est plus élevé. Cette propriété peut être utilisée pour lessiver les bactéries nitrifiantes et réaliser la nitrification-dénitrification avec shunt des nitrates (Van Loosdrecht & Jetten, 1998).

A titre d'exemple, Hellinga *et al.* (1988) ont obtenu une conversion de 85% de l'azote ammoniacal en nitrite à 35°C avec un temps de séjour de 1 jour en aérobiose et 0,5 jour en anoxie. De même, Van Kempen *et al.* (2001) ont obtenu 90 % de conversion de l'ammoniac (dont 70% sous forme nitrite) en appliquant un temps de séjour hydraulique de 1,5 jours à 35°C .

➤ *Contrôle de l'oxygène dissous*

Comme nous l'avons indiqué précédemment, une nitrification sous faible concentration en oxygène dissous conduit à une accumulation importante de nitrite. Cette accumulation s'explique par la différence d'affinité pour l'oxygène des biomasses nitrifiantes ; l'affinité des nitritantes étant supérieure à celle des nitratantes.

Ainsi, Hanaki *et al.*, (1990) ont obtenu 80% de conversion de l'ammonium en nitrite dans un réacteur à biomasse libre sous 0,5 mg.L⁻¹ d'oxygène dissous. De même, Jianlong & Ning (2004) observent 100% de nitrite en sortie d'un chemostat à 30°C, à pH 7-7,4 et limité en oxygène à 0,5 mg.L⁻¹.

➤ *Combinaisons de plusieurs stratégies*

Kim *et al.* (2003) obtiennent une accumulation de nitrite en combinant l'inhibition des nitratantes par le NH₃ et la limitation en oxygène dissous dans un réacteur de type airlift à biofilm fonctionnant entre 1,5 et 3,5 kgN.m⁻³.j⁻¹.

De même, afin de sélectionner les bactéries nitritantes dans un SBR inoculé avec des boues activées, Jenicek *et al.* (2004) combinent plusieurs facteurs : une concentration élevée en ammonium de l'ordre de 1,2 gN.L⁻¹, un rapport DCO/N faible de 0,6, un pH élevé de 8,5 et une limitation en oxygène dissous de l'ordre de 0,3 à 0,8 mg.L⁻¹. Le procédé est efficace à 92,2% avec une charge de 1,65 kgN.m⁻³.j⁻¹ à 21°C. Cependant le faible ratio DCO/N conduit à une dénitrification incomplète.

Enfin, Dosta *et al.* (2008) en réacteur SBR et avec du lisier digéré obtiennent un abattement de 98% de l'azote ammoniacale, à 32°C et avec une concentration en oxygène dissous de l'ordre de 0,75 mgO₂.L⁻¹.

II.3.5 Les procédés de traitement aérobie de l'azote

Pour le traitement du lisier à la ferme, les 3 voies métaboliques préalablement décrites (oxydation de la matière organique, nitrification et dénitrification) sont généralement réalisées dans un seul réacteur. Ce réacteur biologique doit donc intégrer l'ensemble des caractéristiques des réactions microbiennes qu'il met en œuvre :

- phase aérobie et anoxie séquencées dans le temps,
- vitesse de croissance lente des biomasses,
- apport d'oxygène nécessaire,
- température et concentration de matière homogènes dans le réacteur,
- conditions hydrodynamiques adaptées à la technologie employée (répartition de flux, vitesse ascensionnelles des liquides, conservation des floccs microbiens...),

Ces caractéristiques conduisent à des réacteurs ouverts, agités par brassage mécanique ou aération ou encore homogénéisés par recirculation de liquide et intégrant un système d'aération. L'application d'un temps de séjour hydraulique relativement long permet d'obtenir des concentrations en biomasse suffisamment importantes sans mettre en œuvre un système de rétention des micro-organismes.

De nombreux procédés faisant intervenir des biomasses libres (Boues Activées) ou fixées ont été développés, à l'origine pour le traitement du carbone des eaux usées, puis appliquées au traitement de l'azote, et sont décrits dans les paragraphes suivants. Les tableaux II.11, II.12

et II.13, présentent une synthèse bibliographique non-exhaustive des procédés et de leurs performances appliqués au traitement aérobie de l'azote du lisier depuis 1987.

II.3.5.1 Les procédés à biomasse libre ou boues activées

Dans ce type de procédé, la biomasse se trouve sous une forme libre ou en floccs et est retenue dans le réacteur soit en maîtrisant les conditions hydrauliques ou hydrodynamiques, soit en la récupérant par l'intermédiaire d'un décanteur externe. Ce sont les procédés les plus couramment appliqués pour le traitement aérobie de l'azote.

2 types de procédés à biomasse libre sont recensés dans la littérature: les réacteurs infiniment mélangés ou les réacteurs séquencés. Les conditions opératoires rencontrées pour le lisier et les performances associées sont présentées dans les tableaux II.11 et II.12.

➤ Les réacteurs pseudo-continus infiniment mélangés

Le réacteur pseudo-continu infiniment mélangé (CSTR) est un procédé assurant un mélange intégral et dans lequel les concentrations en boues, en O_2 dissous et en substrats sont identiques en tout point du réacteur. Il permet le traitement d'effluent dont la teneur en matière sèche est supérieure à 30 kgMS.m^{-3} .

Le réacteur est mélangé par des moyens mécaniques ou par l'aération. L'alimentation du réacteur est plutôt réalisée de manière continue. L'apport en oxygène peut se faire en continu ou non. Dans le premier cas, les processus de nitrification et de dénitrification se font dans des réacteurs séparés, et dans le deuxième cas dans un unique réacteur.

Ce procédé présente une faible sensibilité aux surcharges dues aux pointes de pollution (Moletta, 2006). Son principal désavantage est la perte de biomasse et de substrat lors du soutirage. Afin d'augmenter le temps de séjour de la boue, un décanteur peut-être placé après le réacteur aérobie et permettre de recirculer une partie de la boue.

Le tableau II.11 présente les différentes conditions opératoires et les performances associées relevées dans la littérature. Pour le lisier, les applications de réacteurs infiniment mélangés présentent des temps de rétention hydrauliques compris entre 9 et 25 jours. Pour ce type d'effluent, les temps de séjours élevés liés aux fortes concentrations de l'influent limite l'intérêt de recirculer les boues pour augmenter le temps de rétention de ces dernières. Les charges azotées appliquées sont de l'ordre de $0,1-0,3 \text{ kgNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$. Ce type de procédé conduit à des abattements en azote supérieure à 90% pour des temps d'anoxie et d'aération similaire et de l'ordre de 12 h.j^{-1} .

➤ Les réacteurs discontinus à alimentation séquentielle

Le réacteur discontinu à alimentation séquentielle (SBR de l'anglais Sequencing Batch Reactor)) est un procédé permettant de découpler temps de séjour des boues et temps de séjour hydraulique dans un même réacteur. Le réacteur est alimenté et agité par intermittence ce qui permet une phase de décantation. Les soutirages de la phase liquide et de la phase boue sont effectués à la fin de la phase de décantation.

Le découplage des temps de séjour permet de réaliser les processus dans un seul réacteur. Les phases anoxie et aérobies sont donc également séquencées dans ce réacteur. Ce type de procédé présente des performances similaires à celles des réacteurs CSTR.

Tableau II.11 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs continus

Référence	Ballester <i>et al.</i> , 1992	Bicudo & Svoboda, 1995	Choi <i>et al.</i> , 1996	Boursier, 2004		Huang <i>et al.</i> , 2005
<u>Données de fonctionnement</u>						
Type de réacteur	CSTR	CSTR	CSTR	CSTR		CSTR
Volume (m ³)	0,001			0,100		0,006
T (°C)	20	17	20	20 - 27	24 - 30	30
Nature du lisier	Fraction liquide digéré	Fraction liquide lisier centrifugé		Lisier brut dégrillé		Fraction liquide digéré
MS _{influent} (kg.m ⁻³)		21,5		54,0	37,5	
MO _{influent} (kg.m ⁻³)		12,9				
N-NH ₄ ⁺ _{influent} (kgN.m ⁻³)	3,7	1,1	0,7	3,0	2,5	0,2 (NTK)
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)			2,3	50,6	38,2	0,2
Charge Azotée (kgN-NH ₄ ⁺ .m ⁻³ .j ⁻¹)	0,15	0,06	0,08	0,30	0,25	
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)			1,0	4,9	3,7	
Temps aération / Temps d'anoxie (h.j ⁻¹)		12 / 12	12 / 12	20 / 4	12 / 12	Pas d'anoxie
pH opérationnel	8,1	7,2 - 8,7		8,0 - 8,7	8,4 - 9,0	
Oxygène dissous (mgO ₂ .L ⁻¹)		2,5				3-4
TSH (j)	25	17,5	9	10		10-25
<u>Performance</u>						
Shunt	oui	non	non	non	non	
N abattue (%)	96	> 90	98	100	100	92-95 (NTK)
DCO abattue (%)			85	17	23	12

Tableau II.12 : Données de fonctionnement et de performance des réacteurs SBR

Référence	Ng, 1987		Choi <i>et al.</i> , 1996	Tilche <i>et al.</i> , 2001	Choi & Eum, 2002	Obaja <i>et al.</i> , 2003	Deng <i>et al.</i> , 2006	Zhang <i>et al.</i> , 2006	Dosta <i>et al.</i> , 2008
<i>Données de fonctionnement</i>									
Type de réacteur	SBR		SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
Volume (m ³)	0,008			6000,000		0,003	0,018	0,008	0,003
T (°C)			20		25	30	20-25	20	32
Nature du lisier	Lisier brut dilué	Lisier digéré		Fraction liquide lisier centrifugé		Fraction liquide lisier digéré	Fraction liquide digéré	Fraction liquide lisier brut	Fraction liquide lisier digéré
MS _{influent} (kg.m ⁻³)				6,0		11,2		4,6	
MO _{influent} (kg.m ⁻³)				2,6		5,3		2,5	
N-NH ₄ ⁺ influent (kgN.m ⁻³)	0,4	0,6	0,7	0,5	2,5 - 3,3	1,7	0,7	0,7	2,1 - 2,3
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	2,2	2,8	2,3	6,0	31,1 - 45,3	4,0	1,0	7,0	3,9 - 4,7
Charge Azotée (kgN-NH ₄ ⁺ .m ⁻³ .j ⁻¹)			0,08		0,1 - 0,13	1,65			0,81
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)			1,0		1,2 - 1,8	4,0			1,6
Temps aération / Temps d'anoxie (h.j ⁻¹)	16 / 8		12 / 12	12/12	10 / 14	15 / 9	12/12	14,25 / 9,75	13,2 / 10,8
pH opérationnel	5,5-8,4	5,1-8,1			8,6	8,1	5,5 - 7		7,1 - 9,3
Oxygène dissous (mgO ₂ .L ⁻¹)					2,5				< 1,0
TSH (j)	13		9	20	25	11	30	23	12
<i>Performance</i>									
Shunt	non		non	non		non	non	non	oui
N abattue (%)	86	70	93	> 99	95	97	81	> 99	98
DCO abattue (%)	48	58		> 98		69	8	96	66

Tableau II.13 : Données de fonctionnement et de performance des lagunages et des réacteurs à biomasse fixée

Référence	Zanotelli <i>et al.</i> , 2002	Garzón-Zúñiga <i>et al.</i> , 2007	Shin <i>et al.</i> , 2005
<i>Données de fonctionnement</i>			
Type de réacteur	lagunage	Filtre aérobie	Membrane aérobie
Volume (m ³)		0,027	
T (°C)	21		
Nature du lisier	Surnageant Digéré	Surnageant Lisier Brut	Fraction liquide digéré
MS _{influent} (kg.m ⁻³)	3,3		
MO _{influent} (kg.m ⁻³)	1,1		
N-NH ₄ ⁺ _{influent} (kgN.m ⁻³)	0,8 (NTK)	1,8	
DCO _{influent} (kg.m ⁻³)	1,6	15,5	
Charge Azotée (kgN-NH ₄ ⁺ .m ⁻³ .j ⁻¹)			0,65
Charge organique (kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹)			
Temps aération / Temps d'anoxie (h.j ⁻¹)		Pas d'anoxie	Pas d'anoxie
pH opérationnel	8,3	6,5	
Oxygène dissous (mgO ₂ .L ⁻¹)	0,61	7 - 8,5	
TSH (j)			1,5
<i>Performance</i>			
Shunt		non	non
N abattue (%)	47 (NTK)	60 - 99,7	> 98
DCO abattue (%)	43	81 - 97	

II.3.5.2 Autres procédés

Bien que peu développées pour le traitement des lisiers, 3 autres grandes familles de procédés peuvent être identifiées dans la littérature : les procédés extensifs, les procédés à biomasse fixée et les procédés à membrane.

Les procédés extensifs de type lagunage aéré se différencient des boues activées par une concentration en biomasse non-contrôlée. Un long temps de séjour est donc nécessaire pour parvenir à une épuration poussée ce qui entraîne une emprise au sol importante.

Les procédés à biomasse fixée reposent sur la capacité des micro-organismes à adhérer sur un support sous la forme d'un biofilm, ce qui permet de maintenir une concentration élevée en biomasse dans le réacteur. Le procédé de biofiltration est une technique qui assure à la fois l'épuration biologique de l'effluent et la rétention des matières en suspension. Cependant, cette rétention associée à la croissance bactérienne entraîne un colmatage progressif du filtre nécessitant la mise en place de séquences de lavage. La biofiltration n'est envisageable que pour des effluents présentant une concentration en MES inférieure à 150 mg.L⁻¹ et est donc difficilement envisageable pour un lisier brut (Moletta, 2006).

Enfin, les procédés membranaires permettent la séparation de l'effluent traité et des MES qui restent à l'extérieur de la membrane. La biomasse peut donc être recyclée au sein du

réacteur. Ce procédé permet d'obtenir des rejets d'excellente qualité vis-à-vis des MES. Cependant, lorsqu'elles sont colmatées, les membranes doivent être lavées. Bien que présentant des performances de traitement prometteuse (eau usées, industrie agro-alimentaire), les limites à son utilisation proviennent des coûts d'investissement important et des problèmes de colmatage.

II.3.5.3 L'apport en oxygène

➤ Les systèmes d'aération

Le système d'aération doit permettre de fournir la quantité d'oxygène nécessaire aux différents processus biologiques. Cette quantité doit au moins être égale à celle consommée par l'ensemble de la biomasse et est liée à trois facteurs : l'oxydation de la matière organique, le métabolisme endogène du floc bactérien et la nitrification (Béline, 1999).

Cet apport est réalisé grâce à des aérateurs placés dans le réacteur. Ces aérateurs sont caractérisés par leur Apport Spécifique Brut (ASB) exprimés en $\text{kgO}_2 \cdot \text{kWh}^{-1}_{\text{absorbé}}$. Cette grandeur définit leur capacité à fournir de l'oxygène au milieu en fonction de leur consommation électrique. D'une manière générale, les aérateurs présentent des ASB compris entre 1 et 3 $\text{kgO}_2 \cdot \text{kWh}^{-1}_{\text{absorbé}}$ (Béline, 1999, Daumer *et al.*, 2005). Le type d'aérateur n'a pas d'effet direct sur les transformations de l'azote mais influence les processus de diffusion et d'émissions des gaz dissous (Béline, 1999). Daumer *et al.* (2005) soulignent cependant que le type d'aération peut influencer sur le réchauffement du bassin ou la formation de mousse.

II.4 Le couplage de la digestion anaérobie et du traitement biologique de l'azote

Durant la digestion anaérobie d'effluents chargés de type lisier porcin, la principale transformation de l'azote est la minéralisation de la fraction organique en ammoniac. Dans des régions en excédent structurel vis-à-vis de l'azote, un post-traitement doit donc être mis en place afin d'éliminer l'azote ammoniacal des digestats avant épandage. Dans la plupart des cas, il s'agit d'un traitement biologique par boues activées de type nitrification / dénitrification.

Cependant, Bernet *et al.* (2001b) et Deng *et al.* (2006) précisent que si le ratio C/N est relativement faible après le traitement anaérobie, la source de carbone est alors insuffisante pour réaliser une dénitrification complète.

Dans ce cas, deux solutions sont envisagées dans la littérature :

- le bypass d'une partie du lisier brut directement dans le réacteur anoxie/aérobie,
- la recirculation de l'effluent nitrifié dans le digesteur.

II.4.1 La configuration « bypass »

Afin de réaliser une dénitrification complète dans le réacteur, une addition de carbone externe est nécessaire (Kim *et al.*, 2003, Obaja *et al.*, 2003, Deng *et al.*, 2006 & 2007). Kim *et al.* (2003) et Deng *et al.* (2006 & 2007), dans le cadre de leurs travaux sur le couplage de procédés pour le traitement du lisier de porcs, proposent alors un bypass partiel du lisier brut directement vers le réacteur aérobie. Cette configuration est illustrée sur la figure II.8.

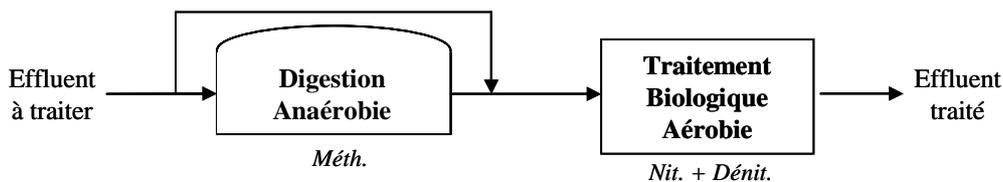


Figure II.8 : Schémas de la configuration « bypass »

Deng *et al.* (2006 & 2007) ont utilisés un digesteur à recirculation interne couplé à un réacteur de nitrification / dénitrification de type SBR maintenu à 20-25°C. Le digesteur fonctionne avec une charge organique de 6 à 7 kgDCO.m⁻³_{réacteur.j}⁻¹. Le temps de rétention hydraulique et le temps de rétention des boues du réacteur aérobie sont respectivement de 3 et 30 jours ce qui représente une charge azotée de l'ordre de 0,26 kgN.m⁻³_{réacteur.j}⁻¹. Le taux de bypass dans cette étude est fixé à 30%. Cette configuration permet d'observer un abattement de 95% sur la DCO et l'azote pour une production de biogaz de 3 m³_{biogaz}. m⁻³_{réacteur.j}⁻¹. Il convient cependant de souligner que les caractéristiques du lisier utilisé dans ce cas sont différentes de celles rencontrées en Bretagne. Le ratio DBO/N-NH₄⁺ du lisier au cours de cette étude est de 6 contre 3-4 pour un lisier breton. Ceci devrait donc entraîner des taux de bypass plus élevé.

Dans les travaux de Kim *et al.* (2003), les réacteurs aérobies et anaérobies utilisés sont de types SBR (Sequencing Batch Reactor) maintenus à 35°C. Les conclusions de cette étude précisent que la charge organique optimum appliquée au digesteur est de $3 \text{ kgDCO} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réact.}} \cdot \text{jour}^{-1}$. Le taux de bypass appliqué dans ce cas varie de 20 à 100 % avec un abattement d'azote de 60 à 70 % et un abattement de DCO de 70 à 80%. Cependant, il convient une nouvelle fois de préciser que les caractéristiques du lisier sont différentes de celles rencontrées en Bretagne. Dans ce cas-ci, la biodégradabilité est estimée à environ 86 % de la DCO contre 40-45 % pour un lisier prélevé en Bretagne (Boursier, 2003). Cette plus faible biodégradabilité devrait également conduire à des taux de bypass plus élevés. Les temps de séjour des 2 réacteurs sont du même ordre de grandeur et de l'ordre de 16 jours. La production de méthane est estimée à $0,7-0,8 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$. Les teneurs en méthane du biogaz sont de l'ordre de 76-84%.

Sur le terrain, le lisier présente un ratio DCO/N variable au cours du temps (Béline *et al.*, 2001, Boursier, 2003, Vedrenne, 2007). L'utilisation d'un bypass fixe peut donc conduire, dans certain cas, à une dénitrification incomplète (DCO/N faible) ou une perte de matière biodégradable méthanisable (DCO/N élevé).

II.4.2 La configuration « recirculation »

Une solution alternative, proposée pour la première fois en 1988 (Kuroda *et al.*, 1988, dans Percheron, 1997, Akunna *et al.*, 1992, Garuti *et al.*, 1992), consiste à réaliser la dénitrification dans le digesteur. Par ailleurs, comme cela a été précisé dans la partie II.2.3 de ce même chapitre, la méthanisation ne peut avoir lieu que lorsque la dénitrification est terminée. Cette configuration permet ainsi, dans un premier temps, l'utilisation du carbone pour la dénitrification, puis, dans un second temps, la méthanisation. La dénitrification et la méthanisation peuvent alors être séquencés dans le même réacteur, soit dans l'espace (biofilm), soit dans le temps (batch). Cette configuration est illustrée sur la figure II.9.

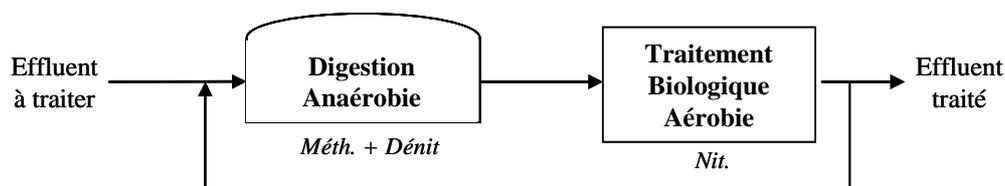


Figure II.9 : Schémas de la configuration « recirculation »

Ainsi, Huang *et al.* (2005 & 2007) proposent l'utilisation d'un biofilm permettant la création de micro-environnements différents en fonction des espèces bactériennes les composant. Dans ce cas, la méthanisation et la dénitrification ont lieu en même temps mais dans des endroits différents du biofilm. Huang *et al.* (2005 & 2007) ont utilisé un réacteur UASB couplé à un réacteur de type boues activées CSTR avec recirculation de l'effluent nitrifié dans le digesteur. Le taux de recirculation appliqué est de 1. Les conclusions de l'étude précisent que l'optimum pour le temps de rétention des granules ou des boues est respectivement de 40 jours pour l'UASB et 20 jours pour le CSTR. Dans le cas du traitement de la fraction liquide de lisier de porcs, le système combiné permet un abattement de 97% de la DCO et 60% de l'azote. La production de biogaz est estimée à $0,37-0,41 \text{ m}^3_{\text{Biogaz}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$. La teneur en CH_4 et en N_2 du biogaz sont respectivement de 40 et 57%.

Bernet *et al.* (2000) couplent deux réacteurs en alimentation séquentielle, l'un anaérobie et l'autre aérobie, avec une recirculation de l'effluent nitrifié dans le digesteur. Dans ce cas, la méthanisation a lieu après la dénitrification. De nombreuses études confirment par ailleurs la faisabilité d'un tel couplage, que ce soit en batch (Hendriksen & Ahring, 1996, Bernet *et al.*, 2000 et 2001b) ou en continu (Kuroda *et al.*, 1988, dans Percheron, 1997, Garuti *et al.*, 1992, Lin & Chen, 1995, Hendriksen & Ahring, 1996, Mosquera-Corral *et al.*, 2001, Del Pozo & Diez, 2003).

Les travaux de Bernet *et al.* (2000) mettent en avant l'utilisation de réacteurs de type SBR avec recirculation de l'effluent aéré vers le digesteur, en utilisant du lisier de porcs centrifugé. La dénitrification a lieu dans le digesteur. Les températures du digesteur et du réacteur aérobie sont respectivement de 35°C et 20-22°C. Les taux de recirculation utilisés sont de l'ordre de 2 à 3 fois le débit d'alimentation, et permettent une élimination de l'azote de l'ordre de 70 % et de DCO de 90%. Le temps de séjour global dans le procédé varie de 22 à 30 jours. La charge en azote dans le réacteur aérobie est de l'ordre de $0,25 \text{ kgN.m}^{-3}_{\text{réacteur.j}}^{-1}$. La charge organique appliquée au digesteur peut-être estimée à $0,8-1,6 \text{ kgDCO.m}^{-3}_{\text{réacteur.j}}^{-1}$. Les teneurs en CH₄ et N₂ du biogaz sont estimées respectivement à 30 et 70%.

Ce procédé présente l'avantage de fonctionner indépendamment du ratio DCO/N. Cependant, les flux hydrauliques liés à la recirculation sont importants et conduisent à des temps de rétention hydraulique dans les réacteurs faibles, ce qui nécessite la mise en place d'une rétention des boues (SBR, UASB). Une des voies de réflexion est la mise en place de la nitrification partielle dans le réacteur aérobie ce qui permet de diminuer les flux hydrauliques (An *et al.*, 2008).

II.5 Conclusions

Les lisiers de porcs présentent une variabilité importante de leurs caractéristiques importantes, une teneur en sels élevée et une biodégradabilité faible. Pour répondre à la pression réglementaire au niveau de l'azote, les systèmes de traitement développés doivent faire face à ces caractéristiques particulières (possibilité d'inhibition, charge carbonée et azotée importante,...). De plus, leurs mises en œuvre à l'échelle de la ferme impliquent également que ces traitements soient simples et robustes.

Concernant près de 80% des volumes traités, le traitement aérobique de l'azote du lisier porcin est un procédé biologique faisant intervenir 2 mécanismes bactériens l'un aérobique, la nitrification, et l'autre anoxique, la dénitrification, et ayant pour intermédiaire de réaction le nitrite. De part les concentrations élevées en MES de l'effluent et la nécessité de simplicité et de robustesse pour une installation à la ferme, les procédés de type CSTR ou SBR semblent les mieux adaptés. L'application d'un temps de séjour hydraulique de 10-20 jours et/ou d'une charge organique de l'ordre de $0,1$ à $0,3 \text{ kgNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$ doit ainsi permettre une élimination de l'azote ammoniacal supérieure 90%. Cependant, la nitrification nécessite un apport d'oxygène réalisé par des aérateurs consommant de l'ordre de $0,6$ à $1 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{O}_{2\text{apporté}}$. La mise en place et le maintien d'un shunt des nitrates peut permettre de réduire les coûts liés à cet apport en oxygène. Ce procédé encore expérimental nécessite une maîtrise des conditions du réacteur (Température, Oxygène dissous, pH et charge azotée) mais présente un intérêt économique certain.

Face au coût de l'énergie, la digestion anaérobie du lisier porcin est un procédé biologique faisant intervenir de nombreuses voies réactionnelles permettant finalement la production d'un biogaz valorisable. Pour les mêmes raisons que celles citées pour le traitement biologique de l'azote, les procédés de type CSTR ou SBR semblent également les mieux adaptés pour la digestion anaérobie du lisier. L'application d'un temps de séjour hydraulique de 10 à 25 jours et/ou d'une charge organique de l'ordre de 2 à $5 \text{ kgDCO} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$ doit ainsi permettre une production de $0,6$ à $0,9 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{réacteur}} \cdot \text{j}^{-1}$ pour un abattement de la DCO totale de l'ordre de 60%. La valorisation du biogaz par cogénération permettrait alors de récupérer 85% de son potentiel énergétique ($9,7 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3} \text{CH}_4$). Cependant ce procédé n'affecte pas les quantités d'azote et son installation nécessite donc une unité de post-traitement du type traitement aérobique.

Il est toutefois très difficile de pouvoir réaliser une dénitrification complète dans ce genre de post-traitement car la source de carbone a été consommée durant la digestion anaérobie. Pourtant, de nombreux auteurs ont démontré expérimentalement la faisabilité d'un tel couplage soit en apportant une partie de l'effluent brut directement dans le réacteur aérobique, soit en recirculant l'effluent nitrifié dans le digesteur. Une des voies d'optimisation est d'appliquer le shunt des nitrates afin d'économiser, lors de l'élimination de l'azote, une partie de la DCO qui sera alors « méthanisable ».

La faisabilité d'un tel procédé à l'échelle industrielle et sur un lisier brut représentatif de la région Bretagne reste encore à démontrer. C'est l'objectif appliqué de ce travail de thèse.

Chapitre 3 :
Matériels et Méthodes

Afin d'acquérir les données expérimentales nécessaires à l'optimisation de la filière précédemment décrite et couplant la digestion anaérobie et le traitement biologique de l'azote, il a été nécessaire de développer un pilote semi-industriel couplant ces procédés de traitement biologiques de l'azote et de digestion anaérobie. Préalablement à toutes les études expérimentales, ce pilote a dû être caractérisé et validé.

Par ailleurs, la conduite de ce pilote a nécessité la réalisation de bilans entrée/sortie sur un certain nombre de paramètres physico-chimiques clés du procédé (azote, DCO, AGV, biogaz) afin de retranscrire son évolution. Pour chaque analyse, un protocole spécifique a été utilisé.

Enfin, des paramètres supplémentaires, tels que la caractérisation de la biodégradabilité aérobie du lisier ou le potentiel biométhanogène des intrants, nécessaire à la compréhension des processus, ont dû être déterminés.

Ce chapitre présente donc l'ensemble des matériels et méthodes utilisés au cours de ce travail.

III.1 Développement d'un pilote instrumenté

Afin d'évaluer les différentes configurations de couplage présentées précédemment et de fournir les données nécessaires au développement et à l'adaptation d'un modèle numérique, un pilote automatisé et instrumenté, constitué de 2 cuves distinctes d'une centaine de litres a été développé et est présenté sur les figures III.1, III.2 et III.3. Pour le développement du pilote, les données de fonctionnement répertoriées dans la littérature et présentées dans le chapitre précédent ont été utilisées.

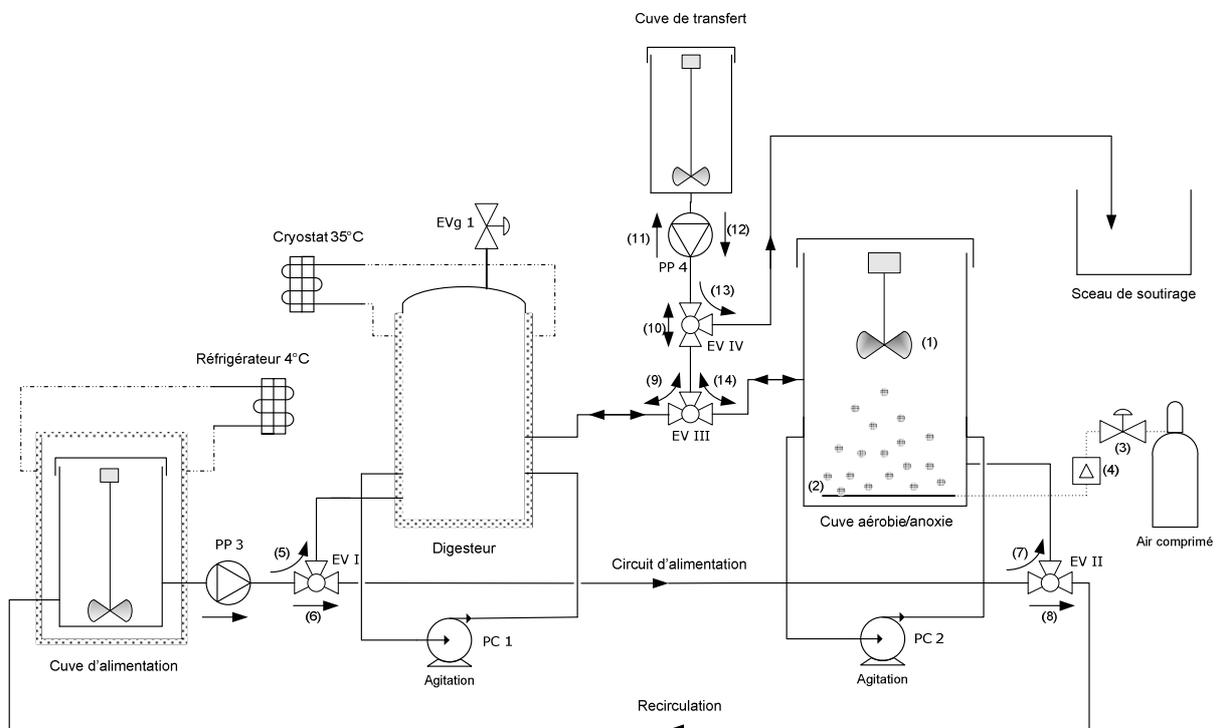


Figure III.1 : Schéma du pilote – Fonctionnement et circulation des fluides

III.1.1 Description

III.1.1.1 Les réacteurs

Le *digesteur* est une cuve en polypropylène, matériau résistant à la température et à la pression et inerte chimiquement. Sa hauteur est de 1 050 mm et son diamètre intérieur de 390 mm. Le volume total résultant est de 125 L, avec un volume utile maximal de 123 L et minimal de 75 L. Ce réacteur est constitué d'une double enveloppe afin de maîtriser la température dans la cuve. L'eau circulant dans la double enveloppe est maintenue à 38°C par un cryothermostat HUBER CC130.

Sur sa partie haute, ce réacteur est équipé d'une électrovanne gaz ASCO 2/2 assistée 230 V Normalement Ouverte (*EVg 1*). Celle-ci permet la libération du biogaz accumulé dans la cuve lorsque la pression interne atteint 1,1 bars ou en cas de coupure électrique. Ce réacteur doit impérativement être hermétique afin de récupérer le biogaz et de maîtriser les conditions anaérobies.

La *cuve aérobie/anoxique* est également en polypropylène. Sa hauteur est de 1 150 mm et son diamètre interne de 480 mm. Le volume total est donc de 209 L. Son volume utile maximal est de 190 L et minimal de 93 L. Ce réacteur nécessite une marge de sécurité, car il faut prendre en compte le volume de mousse produite par l'aération. Pour diminuer la hauteur de cette mousse, un coupe-mousse LIGHTNIN ECL-M5P-25-V avec variateur monophasé 230 V (*I*) est utilisé lors des phases d'aération.

La fonction de ce réacteur est de permettre des conditions aérobies et anoxiques par intermittence. L'aération est effectuée par une membrane fines bulles EUROPELEC Aquadisc (2) alimentée par de l'air comprimé, et commandée par une électrovanne BURKERT 2/2 230V normalement fermée (3). Le débit d'air est contrôlé par un débitmètre (4) et mesuré par un compteur à gaz ACTARIS Gallus 2000 G4. Un orifice sur le dessus de la cuve permet l'évacuation de l'air.

L'homogénéisation de l'effluent est discontinue pour le réacteur anaérobie et continue pour le réacteur aérobie, et assurée par des pompes centrifuges LEROY SOMER LSIO 15.9 munies d'un variateur monophasé VARMECA VMA A32T 110 (*PC 1* et *PC 2*) et assurant une circulation de la boue du bas du réacteur vers le haut de celui-ci.

Initialement, le lisier brut alimentant le procédé était stocké dans une *cuve d'alimentation* en polypropylène, d'une contenance de 75 L. Celle-ci était maintenue à 4°C par un réfrigérateur LIEBHERR contenant la cuve. Cette cuve était équipée d'un agitateur LIGHTNIN ECL-M5P-25-V avec variateur monophasé 230 V qui ne fonctionnait que pendant l'alimentation du pilote.

Au cours de nos expérimentations, et à la suite de problèmes techniques sur le réfrigérateur, l'alimentation a été basculée sur un « tank à lait » de 430L refroidi à 4°C également et équipé d'un brasseur.

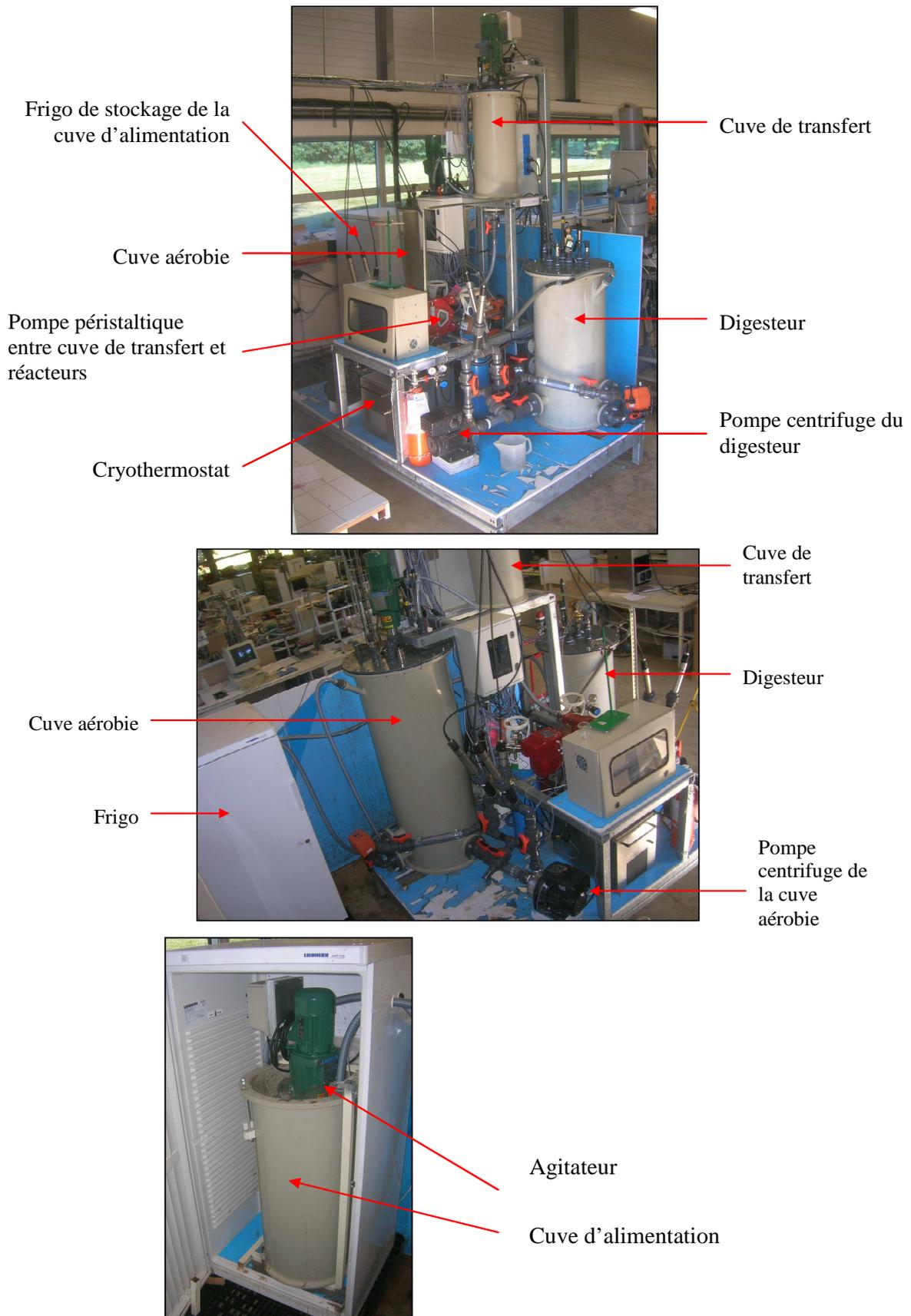


Figure III.2 : Vues d'ensemble du pilote Digestaero

III.1.1.2 Le circuit hydraulique

Le lisier brut est pompé depuis la cuve d'alimentation par une pompe péristaltique BREDEL SPX 15 avec variateur monophasé 230 V (PP 3), réglée pour un débit de 4,55 L/min. Il est ensuite acheminé, via le *circuit d'alimentation*, vers deux électrovannes 3 voies GEORG FISCHER type 175 230 V PVC-U (EV I et EV II) pour alimenter soit le digesteur (5-6) soit la cuve aérobique/anoxie (7-8). Enfin, le lisier brut retourne dans la cuve d'alimentation via la *circulation*. En fin de cycle d'alimentation, la pompe (PP 3) est mise en fonctionnement en sens inverse permettant ainsi de vidanger le circuit d'alimentation.

Un volume souhaité de digestat peut être extrait par l'intermédiaire de l'électrovanne EV III (9 - 3 voies GEORG FISCHER type 175 230 V PVC-U), vers la *cuve de transfert*. L'électrovanne EV IV (3 voies GEORG FISCHER type 175 230 V PVC-U) doit alors se trouver dans la position (10) et la pompe péristaltique BREDEL SPX 15 avec variateur monophasé 230 V (PP 4), réglée pour un débit de 4,60 L/min, en position (11). La cuve de transfert peut ensuite être vidée par la PP 4 en position (12) soit vers le *sceau de soutirage* : EV IV (13), soit vers la *cuve aérobique/anoxie* : EV IV (10) et EV III (14). De même, un volume connu de boues aérées peut être prélevé vers la cuve de transfert par EV III (14), EV IV (10) et PP 4 (12). La *cuve de transfert* peut ensuite être soutiré ou envoyé vers le *digesteur*.

Les changements de positions des électrovannes et des pompes se font manuellement ou automatiquement. Dans ce dernier cas, une centrale d'acquisition et de contrôle AGILENT 34970A active les positions, sous la commande d'un PC. Le logiciel Scilab/Scicos est utilisé pour actionner et temporiser ces commandes. Les agitateurs, les électrovannes gaz et l'électrovanne d'aération sont également reliés à cette centrale.

III.1.1.3 Instrumentations asservies au suivi du pilote

La dynamique des populations bactériennes mises en jeu nécessite le maintien de conditions optimums au travers un suivi continu de différents paramètres. En effet, comme le démontre le chapitre précédent de ce manuscrit, les conditions de température, de pH et le potentiel d'oxydo-réduction présentent des valeurs limites de bon fonctionnement du procédé et retranscrivent bien l'évolution de celui-ci au cours d'un cycle de traitement.

Tableau III.1 : Descriptif des capteurs présents sur le pilote Digestaero

Capteurs	Valeurs mesurées	Digesteur	Réact. Aéro.
CRYDOM Normalement Ouvert	Niveau Bas	X	X
CRYDOM Normalement Fermée	Niveau Haut	X	X
JUMO Pt 100	Température gaz	X	X
VEGA Végabar 14, 0-2,5 bar	Pression	X	
WTW Sensolyt 700IQ + PtA	Rédox + Température liquide	X	X
WTW Sensolyt 700IQ + SEA	pH + Température liquide	X	X
WTW TriOxmatic 701 IQ	O ₂ + Température liquide		X

Ainsi, pour assurer le suivi des réacteurs, différents capteurs ont été installés sur les réacteurs comme l'illustre la figure III.3. Les sondes caractérisant l'évolution de l'espace de tête des réacteurs sont présentés en rouge et en vert celles caractérisant l'évolution de la phase liquide et boue. Le descriptif des capteurs est précisé dans le tableau III.1.

Les capteurs de niveau haut indiquent le volume de travail maximal accepté. Un dépassement de ce niveau entraîne la coupure automatique de l'alimentation du réacteur (arrêt pompe péristaltique *PP3* et *PP4*). Les capteurs de niveau bas indiquent le volume de travail minimum accepté. Un dépassement de ce niveau entraîne la coupure automatique du soutirage du réacteur (pompe péristaltique *PP4*).

Le capteur de pression permet le contrôle de la libération du biogaz accumulé dans le digesteur à une pression de consigne de 1,1 bar. De plus, l'enregistrement de cette pression couplé à la mesure de la température permet de suivre en continu la production de biogaz du réacteur.

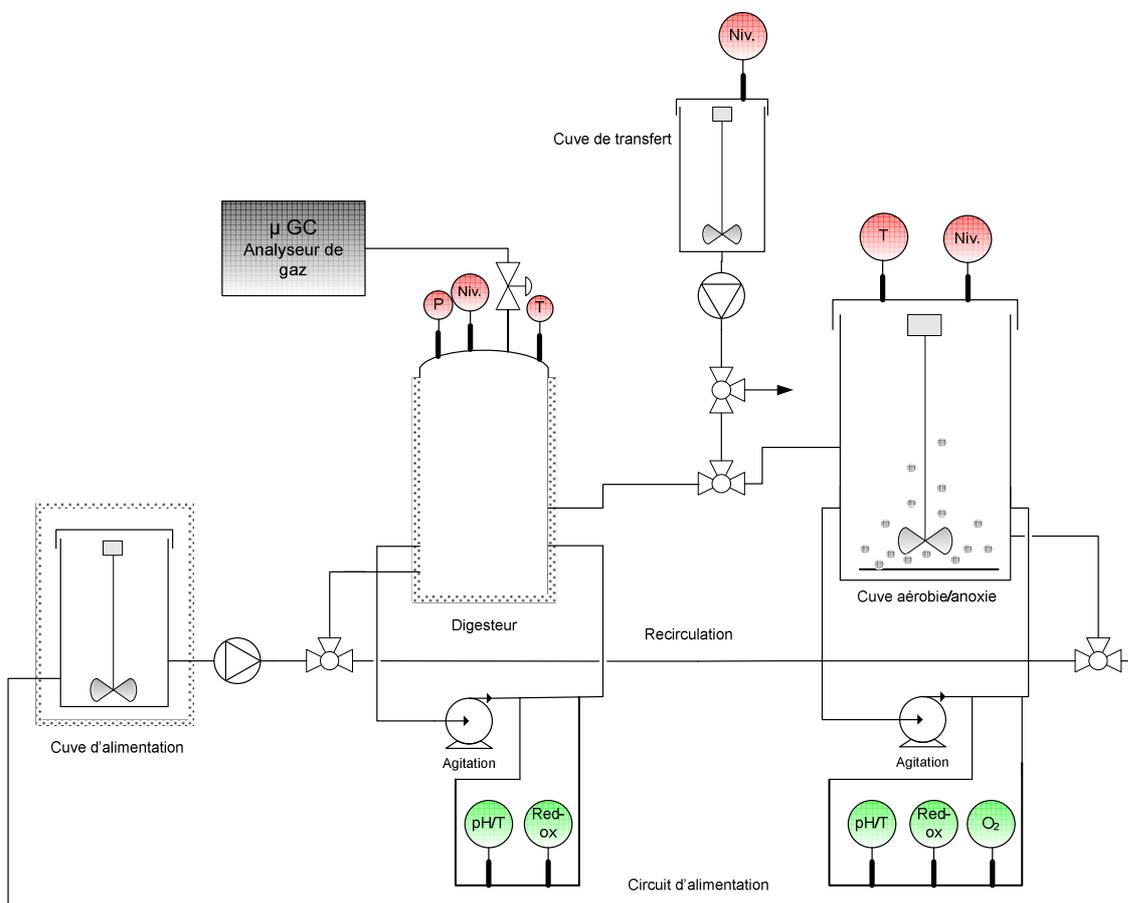


Figure III.3 : Schéma des instruments mis en place pour la réalisation du suivi

Les sondes WTW permettent la transformation *in-situ* du signal analogique en signal numérique afin d'éviter les interférences et pertes de signal. Le système d'acquisition modulaire WTW IQ Sensor Net – System 184 XT permet l'acquisition de ces signaux et la commande des sondes (calibration et maintenance)

Les signaux sont scrutés en continu (toutes les 4 secondes) et enregistrés toutes les 3 minutes par l'ordinateur dédié à la gestion du pilote et via la centrale d'acquisition AGILENT 34970A. Les sondes en contact avec la phase liquide ont été positionnées sur le circuit

d'agitation afin d'éviter leurs colmatage par les particules en suspension. De plus, un nettoyage et un étalonnage des sondes ont été réalisés une fois par semaine.

Le biogaz produit dans le digesteur est analysé en continu par l'intermédiaire d'un microchromatographe gaz VARIAN CP 4900 avec détection par catharomètre. Il est équipé de deux colonnes backflushées : un tamis moléculaire 5Å (20m) sous argon pour l'analyse de l'H₂, l'O₂, le N₂ et le CH₄, et une Poraplot Q (0,15 x 10m) sous hélium pour l'analyse du CO₂ et de l'H₂S. L'ensemble est piloté par le logiciel VARIAN CPmaitre ELITE.

III.1.2 Caractérisation du pilote en eau claire

Avant de réaliser l'étude du procédé, il est primordial de connaître et de maîtriser les paramètres environnementaux afin de comprendre les évolutions observées. Parmi ces paramètres, la capacité d'aération et le type d'écoulement dans les réacteurs sont des paramètres majeurs qui nécessitent d'être caractérisés.

III.1.2.1 Etude de la distribution des temps de séjour

Pour évaluer l'homogénéité de la phase liquide et le type d'écoulement, la détermination de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) est largement préconisée (Villiermaux, 1985).

Pour cela, le réacteur a été rempli d'eau et alimenté en continu avec de l'eau à un débit fixé. Le soutirage a été également réalisé en continu afin de permettre une circulation constante du fluide dans la cuve. Une fois le débit du fluide équilibré, un traceur coloré (orange de méthyl) a été injecté ponctuellement dans le réacteur et la concentration mesurée à intervalles de temps réguliers jusqu'à épuisement du traceur. L'analyse de la concentration du traceur a été réalisée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 465 nm. Les mesures de distribution des temps de séjour ont été réalisées pour chacun des deux réacteurs et pour trois puissances d'agitation (30, 50 et 70%) des pompes centrifuges. La cuve aérobie/anoxique a également été testée avec ou sans aération. Un exemple de courbe de distribution de temps séjour pour la cuve aérobie avec une capacité d'agitation à 50% et sans aération est présenté sur la figure III.4.

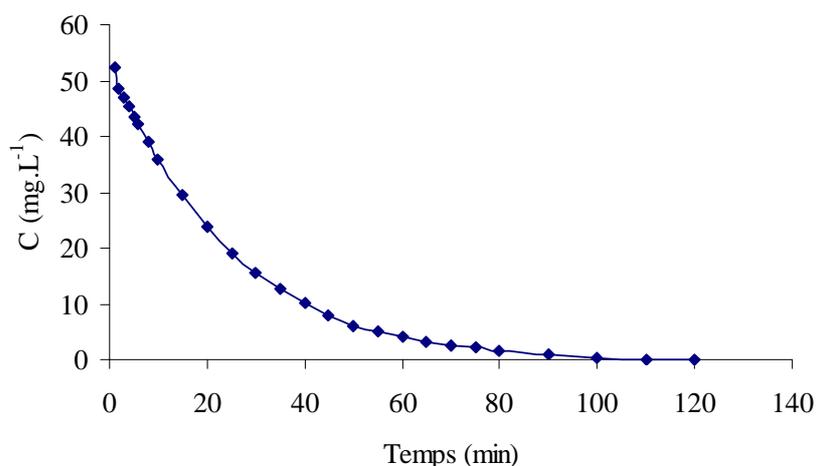


Figure III.4 : Mesure de la Distribution des Temps de Séjour dans le réacteur aérobie

Pour un réacteur parfaitement agité, la relation III.1 permet de calculer théoriquement la concentration (C) en sortie du réacteur en fonction du temps (t), de la concentration initiale (C_i) et du temps de séjour (τ) du traceur dans le réacteur.

$$C = C_i \cdot e^{(-t/\tau)} \quad (III.1)$$

La linéarisation de la courbe de concentration en traceur permet alors de calculer la concentration initiale réelle et le temps de séjour réel du traceur. En comparant les valeurs réelles et théoriques, il est alors possible de déterminer les éventuelles pertes en traceur dans le réacteur liées à l'hétérogénéité de la phase liquide. De même, la comparaison entre les temps de séjour théorique et réel nous informe de la présence de court-circuit ou de zones mortes dans le réacteur.

Le tableau III.2 synthétise l'ensemble des résultats obtenus et permet de comparer les valeurs expérimentales et théoriques pour les différents essais réalisés.

Tableau III.2 : Bilan des DTS pour les deux réacteurs en fonction de la puissance d'agitation

	Digesteur			Réacteur Aérobic	
	30%	50%	70%	50%	50%
Cap. d'Agitation	30%	50%	70%	50%	50%
Aération	-	-	-	oui	non
Ecart C _{i,exp.} /C _{i,théo.}	-20%	-1%	11%	13%	14%
Ecart τ _{exp.} / τ _{théo.}	8%	-7%	-5%	-7%	-5%

exp: expérimental; théo: théorique; C_i: concentration initiale; τ: temps de séjour

Les résultats montrent que pour les deux réacteurs une agitation à 50% de la puissance maximale des pompes centrifuges, avec ou sans aération pour le réacteur aérobic est suffisante pour assurer l'homogénéité de la phase liquide et éviter les zones mortes et les court-circuits dans le réacteur.

III.1.2.2 Capacité d'aération

Pour déterminer la capacité d'aération en eau claire, des mesures de k_La, coefficient de transfert volumique d'oxygène, ont été réalisées à 20°C par la méthode expérimentale de réoxygénation, à différents débits d'aération (Héduit et Racault, 1983).

Pour cela, le réacteur aérobic a été rempli d'eau et l'alimentation et le soutirage stoppé. Pour chaque mesure, l'eau a été aérée au débit d'air souhaité pour atteindre le niveau de saturation en oxygène dissous. L'aération a été ensuite stoppée et un ajout de 1,5 mg.L⁻¹ de Cobalt (NF EN 12255-15) a été effectué afin de catalyser la réaction d'oxydation des sulfites en sulfates. Après environ 10 minutes sous agitation seule, une solution de sulfite de sodium a été ajoutée dans le réacteur à une concentration de 150 mg.L⁻¹. Cet ajout permet une consommation de l'oxygène dissous (oxydation des sulfites en sulfates) jusqu'à une valeur proche de 0 gO₂.L⁻¹. L'aération a alors été remise en marche au même débit d'air et la concentration en oxygène dissous dans le réacteur a augmenté jusqu'à stabilisation à la valeur

de saturation. L'enregistrement de ces données permet alors de déterminer les capacités d'aération du système.

En effet, la relation III.2 permet de déterminer le coefficient de transfert volumique d'oxygène ($k_L a$), à la température de l'expérience, en fonction de l'évolution de la concentration en oxygène dissous dans le temps (C) par rapport à la valeur de saturation (C_s). Une correction de température est ensuite effectuée pour comparer les valeurs entre elles à une température de 20°C (relation III.3)

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(T) \cdot (C_s - C) \quad (III.2)$$

et

$$k_L a(T) = k_L a(20^\circ C) \cdot 1,024^{(T-20)} \quad (III.3)$$

Les mesures de $k_L a$ ont été effectuées pour des débits d'air compris entre 2,4 m³.h⁻¹ et 3,7 m³.h⁻¹ et ont présenté des valeurs respectivement de 47 à 76 h⁻¹. Les résultats sont présentés sur la figure III.5.

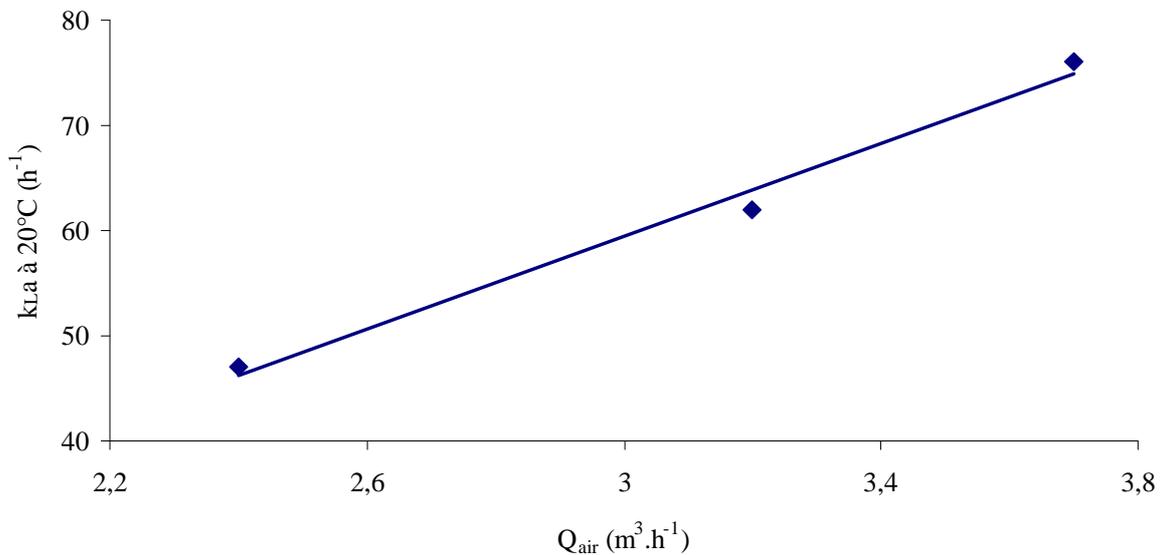


Figure III.5 : Valeur du $k_L a$ en eau claire dans le réacteur aérobique pour différents débits d'aération

La détermination du $k_L a$ permet finalement de déterminer l'apport horaire (AH) en oxygène que pourra fournir l'installation (relation III.4).

$$AH = \frac{(k_L a \cdot V_{bassin} \cdot C_s)}{1000} \quad (III.4)$$

Dans notre cas de figure, l'apport horaire minimum en eau claire obtenu est de 1,128 kgO₂.j⁻¹. En considérant un lisier présentant une concentration moyenne en ammonium et en DCO respectivement de 3 kgN.m⁻³ et 20 kgO₂.m⁻³, les besoins en oxygène maximum pour le traitement sont de 20 kgO₂.m⁻³ pour la DCO et 13 kgO₂.m⁻³ pour l'azote soit un total de 33 kgO₂.m⁻³. D'autre part, en considérant une efficacité en boue de l'aération de l'ordre de 30-50% par rapport aux essais en eau claire (Boursier, 2003) et un temps d'aération de l'ordre

de 12 h.j^{-1} , l'apport journalier est de l'ordre de $0,17\text{-}0,28 \text{ kgO}_2.\text{j}^{-1}$, ce qui permet d'envisager sans problèmes des débits d'alimentation jusqu'à 8 L.j^{-1} .

III.1.3 Déroulement des expériences

Pour le démarrage du pilote, du lisier brut et de la boue activée ont été collectés dans une station de traitement de lisier, à Meslin (Côtes d'Armor). Le lisier brut a été stocké à 4°C dans la cuve de stockage du pilote et en chambre froide. Le réacteur aérobie a été rempli par de la boue activée issue de la station (50%) et par de l'eau de ville (50%). Le digesteur anaérobie a été complété avec des boues de digestion secondaire de la station d'épuration des eaux usées de St-Brieuc (Côtes d'Armor)

Le pilote a été démarré une première fois début juillet 2007. Malheureusement, des problèmes de gestion ont conduit à un dysfonctionnement des deux réacteurs. Le pilote a donc été redémarré fin août 2007. Pour cela, 20L de boue issues d'un digesteur de traitement de vinasses de distillerie ont été ajoutées dans le digesteur. Le réacteur aérobie a été totalement vidangé puis redémarré de la même façon que précédemment.

Le pilote a donc fonctionné et a été suivi de septembre 2007 jusqu'à septembre 2008. Un enregistrement automatique des données de pilotage (O_2 , température, pH, potentiel d'oxydo-réduction, production de biogaz,...) a été réalisé sur l'ensemble de cette période. Afin de suivre le bon fonctionnement du procédé et de réaliser les bilans sur les réacteurs, des analyses hebdomadaires de l'influent et de l'effluent de chaque réacteurs ont également été réalisées (DCO, NTK, NH_4^+ , AGV, MS,...). Pendant toute cette période, le pilote a été alimenté avec du lisier régulièrement prélevé sur le même site (Meslin, 22) et stocké à 4°C .

Au cours de cette période de 360 jours, 4 expérimentations majeures, correspondant aux 4 phases décrites dans le tableau III.3, ont pu être conduites. Chaque expérimentation correspond à une phase de mise en équilibre d'environ 3 TSH (soit > 60 jours) et à une phase de suivi de durée variable. La stabilité du régime a été contrôlée par la reproductibilité des courbes d'évolution des sondes oxygène, rédox, et pH au cours des cycles successifs.

Pendant la phase 1, les réacteurs ont été gérés indépendamment. Le digesteur avait un temps de séjour hydraulique égal au temps de séjour des boues et de l'ordre de 22 jours. A titre de comparaison, Chynoweth *et al.* (1998) ont relevé, pour des manipulations similaires, des TSH de 5 à 27 jours, et notamment 14 jours pour Zhang *et al.* (1990) et pour une configuration similaire. Le digesteur a été maintenu à 38°C et à une charge volumique de $2,3 \text{ kgDCO}_{\text{totale}}.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ (2,9 pour Zhang *et al.*) soit $0,8 \text{ kgDCO}_{\text{soluble}}.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$. Le réacteur aérobie avait un temps de séjour hydraulique égal au temps de séjour des boues et de l'ordre de 17 jours. A titre de comparaison, Béline *et al.* (2007) précisent qu'un TSH de 10 à 20 jours est théoriquement suffisant. Le réacteur aérobie a été maintenu à une charge volumique de $0,22 \text{ kgNTK}.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ (0,20 à 0,25 pour Béline *et al.*, 2007) soit $0,14 \text{ kgNH}_4^+.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$.

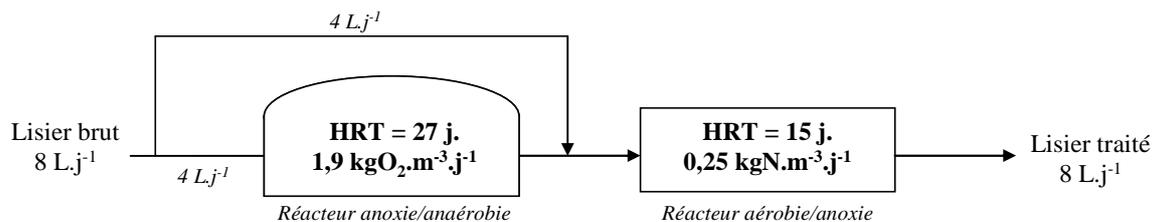


Figure III.6 : Conditions opératoires de la configuration bypass (Phase 2)

Tableau III.3 : Conditions opératoires pour les essais sur pilote

	Phase 1		Phase 2		Phase 3		Phase 4	
	<i>07/09/07 au 17/11/07</i>		<i>17/11/07 au 19/03/08</i>		<i>19/03/08 au 05/06/08</i>		<i>05/06/08 au 03/09/08</i>	
	<i>Digesteur</i>	<i>Réact. Aér.</i>						
Taux de Bypass ($/Q_{\text{entrant}}$)	-		50%		40%		30%	
Taux de Recirculation ($/Q_{\text{entrant}}$)	-		-		80%		80%	
DCO totale lisier brut ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$):	50,9 (5,5)		50,9 (5,5)		50,9 (5,5)		50,9 (5,5)	
<i>Charge appliquée ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$)</i>	2,3	-	1,9	-	2,2	-	2,4	-
Azote totale lisier brut ($\text{kgN} \cdot \text{m}^{-3}$):	3,8 (0,2)		3,8 (0,2)		3,8 (0,2)		3,8 (0,2)	
<i>Charge appliquée ($\text{kgN-NTK} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$)</i>	-	0,22	-	0,25	-	0,20	-	0,18
Volume des réacteurs (m^3)	0,110	0,120	0,110	0,120	0,120	0,125	0,120	0,125
Temps de séjour hydraulique	22	17	27	15	17	14	16	14
Durée du cycle (h):	12	12	12	12	12	12	12	12
aérobie (h)	-	6	-	6	-	5	-	régulation $2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$

Durant la phase 2, l'effluent du digesteur est envoyé directement dans le réacteur aérobique et un taux de bypass de 50% du débit d'entrée en lisier brut est appliqué conformément à la figure III.6. Pendant cette phase, le digesteur avait un temps de séjour hydraulique égal au temps de séjour des boues et de l'ordre de 27 jours. Le temps de séjour a été volontairement augmenté par rapport à la phase 1 afin de favoriser l'hydrolyse et d'évaluer l'amélioration de l'abattement de la DCO. Le digesteur a été maintenu à 38°C et à une charge volumique en DCO de $1,9 \text{ kgDCO}_{\text{totale}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ soit $0,7 \text{ kgDCO}_{\text{soluble}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. Le réacteur aérobique avait un temps de séjour hydraulique équivalent au temps de séjour des boues et de l'ordre de 15 jours. Le réacteur aérobique a été maintenu à une charge volumique en NTK de $0,25 \text{ kgNTK} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ soit $0,16 \text{ kgNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. Au cours de cette phase, à partir de décembre 2008, les conditions d'aération ont été modifiées afin de réaliser expérimentalement le shunt des nitrates. Pour cela, l'aération est régulée pendant la phase aérobique de façon à limiter la concentration en oxygène dissous à $0,5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

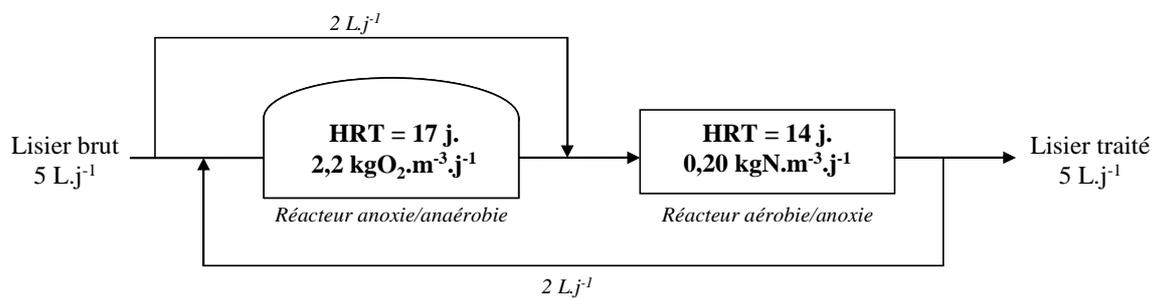


Figure III.7 : Conditions opératoires de la configuration recirculation + bypass (Phase 3)

Durant la phase 3, une partie de l'effluent nitrifié est envoyé dans le réacteur anaérobie. Nous avons donc une configuration avec un taux de bypass de 40% et un taux de recirculation de 80% conformément à la figure III.7. Pendant cette phase, le digesteur avait un temps de séjour hydraulique équivalent au temps de séjour des boues et de l'ordre de 17 jours. Le digesteur a été maintenu à 38°C et à une charge volumique en DCO de $2,2 \text{ kgDCO}_{\text{totale}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ soit $0,6 \text{ kgDCO}_{\text{soluble}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. A titre de comparaison, Bernet *et al.* (2000) ont appliqué, pour des manipulations similaires, une charge de $2,0 \text{ kgDCO}_{\text{totale}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. Le réacteur aérobique avait un temps de séjour hydraulique équivalent au temps de séjour des boues et de l'ordre de 14 jours. Le réacteur aérobique a été maintenu à une charge volumique en NTK de $0,20 \text{ kgNTK} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ soit $0,11 \text{ kgNH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. Les conditions d'aération sont similaires à celles proposées en phase 2.

La phase 4 est le résultat de l'optimisation numérique du pilote, et plus particulièrement la simulation du shunt des nitrates dans le réacteur aérobique. Les conditions opératoires sont similaires à la phase 3 excepté pour l'aération et le taux de bypass. En effet, la phase 4 propose la mise en place d'une aération forcée pendant 2 heures puis un arrêt de l'oxygénation lorsque la concentration passe au dessus de $2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

Concernant la gestion du cycle du digesteur, celui-ci se divise en une phase d'alimentation de quelques minutes, une phase de réaction de 12 heures et une phase de soutirage de quelques minutes. La recirculation du lisier nitrifié dans le digesteur est réalisée en début de cycle afin d'obtenir une dénitrification rapide dans le digesteur.

Concernant le réacteur aérobique, le cycle de traitement se divise en une phase d'alimentation de quelques minutes, une phase anoxie de dénitrification de 6-7 heures, une phase d'aération de 5-6 heures et une phase de soutirage de quelques minutes. L'alimentation via le bypass du lisier brut est réalisé en début de la phase anoxie afin d'optimiser l'utilisation de la matière organique pour la dénitrification.

III.2 Méthodes analytiques de suivi des paramètres physico-chimiques

Afin d'étudier le procédé et de réaliser le calage du modèle, nous devons être capables d'analyser la composition du lisier brut, aéré et digéré, notamment les paramètres concernant la matière organique, les différentes formes azotées et les composés gazeux. De plus, la caractérisation de la biodégradabilité du substrat et le suivi des capacités de nitrification nous permet d'estimer les performances de traitement du procédé. Les méthodes utilisées sont les méthodes d'analyses standards ou des méthodes mises au point au Cemagref.

III.2.1 Caractérisation de la Matière Organique

III.2.1.1 Matières Sèches et matières Volatiles

Les matières sèches (MS) correspondent aux composés résiduels après une étape de séchage à 105°C.

Les MS sont déterminées par séchage à masse constante selon la norme NF EN 12880. Après homogénéisation, un échantillon de 100 ml de lisier environ et de masse connue ($m_{\text{échantillon}}$) est déposé dans une coupelle préalablement tarée (m_{vide}). L'ensemble est introduit dans une étuve pour séchage à $105 \pm 5^\circ\text{C}$, puis est refroidi en dessiccateur et pesé. L'échantillon est jugé sec quand sa perte de masse est de moins de 0,5 mg en 24h ($m_{105^\circ\text{C}}$). La teneur en MS, en g.kg^{-1} (équivalent à des g.L^{-1}) est déterminée suivant l'équation III.5 :

$$MS = \frac{(m_{105^\circ\text{C}} - m_{\text{vide}})}{m_{\text{échantillon}}} \quad (\text{III.5})$$

m_{vide} est la masse, en grammes, du ramequin vide,
 $m_{105^\circ\text{C}}$ est la masse, en grammes, du ramequin et du résidu sec,
 $m_{\text{échantillon}}$ est la masse, en kilogrammes, de l'échantillon.

Les matières volatiles (MV) correspondent aux composés volatilisés après une étape de calcination à 550°C des résidus secs (MS).

Les MV sont déterminées par calcination selon la norme NF EN 12879 et NF U44-171. L'échantillon sec obtenu précédemment est calciné dans un four à moufle à $550 \pm 25^\circ\text{C}$ pendant quatre heures, puis refroidi en dessiccateur et pesé. La teneur en MV, en g.kg^{-1} (équivalent à des g.L^{-1}), est déterminée suivant l'équation III.6 :

$$MV = \frac{m_{105^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}}}{m_{\text{échantillon}}} \quad (\text{III.6})$$

$m_{550^\circ\text{C}}$ est la masse, en grammes, du ramequin et du résidu calciné,
 $m_{105^\circ\text{C}}$ est la masse, en grammes, du ramequin et du résidu sec,
 $m_{\text{échantillon}}$ est la masse, en kilogrammes, de l'échantillon.

Il est préférable d'utiliser le terme de matière volatile plutôt que matière organique. En effet, des composés minéraux, en quantités réduites tels que l'ammoniac ou les carbonates, peuvent être volatilisés lors de la calcination. De même, une partie de la matière organique, notamment les AGV, peut être volatilisée pendant le séchage.

Trois essais sont effectués pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité du résultat.

III.2.1.2 Matières en Suspension et Matières Volatiles en Suspension

Les matières en suspension (MES) correspondent aux composés non-solubles et résiduels d'un échantillon après séchage à 105°C.

Les MES sont déterminées par centrifugation selon la norme NF T90-105-2. Après homogénéisation, un échantillon de 200 à 300 ml de lisier et de masse connue ($m_{\text{échantillon}}$) est centrifugé à 17700g, à 4°C, pendant 20 minutes. Le culot de centrifugation est récupéré dans un ramequin préalablement taré (m_{vide}). L'ensemble est introduit dans une étuve pour séchage à $105 \pm 5^\circ\text{C}$, puis est refroidi en dessiccateur et pesé ($m_{105^\circ\text{C}}$). L'échantillon est jugé sec quand sa perte de masse est de moins de 0,5 mg en 24h. La teneur en MES, en g.kg^{-1} (équivalent à des g.L^{-1}), est déterminée suivant l'équation III.7 :

$$MES = \frac{(m_{105^\circ\text{C}} - m_{\text{vide}})}{m_{\text{échantillon}}} \quad (\text{III.7})$$

m_{vide} est la masse, en grammes, du ramequin vide,

$m_{105^\circ\text{C}}$ est la masse, en grammes, du ramequin et du résidu sec,

$m_{\text{échantillon}}$ est la masse, en kilogrammes, de l'échantillon.

Les matières volatiles en suspension (MVS) correspond aux composés volatilisés après une étape de calcination à 550°C des résidus secs (MES).

L'échantillon sec obtenu précédemment est calciné dans un four à moufle à $550 \pm 25^\circ\text{C}$ pendant quatre heures, puis refroidi en dessiccateur et pesé ($m_{550^\circ\text{C}}$). La teneur en MVS, en g.kg^{-1} (équivalent à des g.L^{-1}), est déterminée suivant l'équation III.8 :

$$MVS = \frac{(m_{105^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}})}{m_{\text{échantillon}}} \cdot 100 \quad (\text{III.8})$$

$m_{550^\circ\text{C}}$ est la masse, en grammes, du ramequin et du résidu calciné,

$m_{105^\circ\text{C}}$ est la masse, en grammes, du ramequin et du résidu sec,

$m_{\text{échantillon}}$ est la masse, en kilogrammes, de l'échantillon.

Trois essais sont effectués pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité du résultat.

III.2.1.3 Demande Chimique en Oxygène

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la totalité de la matière organique. L'oxydant employé est le dichromate de potassium.

La détermination de la DCO est réalisée selon la norme NF T90-101. Cette méthode est applicable lorsque la DCO est comprise entre 30 et 700 mgO₂.L⁻¹. Dans le cas des lisiers, une dilution au 1/500^{ème} ou 1/1000^{ème} est nécessaire.

Le principe réside en une oxydation des composés organiques par une quantité connue et en excès de dichromate de potassium, dans des conditions d'ébullition à reflux pendant deux heures, à pH acide, en présence de sulfate de mercure (complexe les ions chlorure) et de sulfate d'argent (catalyseur). La réaction d'oxydation est réalisée sur un banc de digestion Behrotest TRS 200. La DCO est déterminée par le dosage de l'excès de dichromate à l'aide d'une solution titrée de sel de Mohr (sulfate de fer et d'ammonium). L'ensemble de l'opération est automatisé sur le Distributeur-Titrateur METROHM. Les données sont intégrées par le logiciel METROHM Tiamo 1.1[®].

Ce dosage est effectué à la fois sur la fraction totale du lisier (DCO totale), moyennant une homogénéisation préalable, et sur la fraction soluble (DCO soluble) obtenue en parallèle de la détermination des MES par centrifugation.

Trois essais sont effectués pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité du résultat.

III.2.1.4 Acides Gras Volatils

La quantification des Acides Gras Volatils (AGV) dans les lisiers est essentielle car ils sont à la fois intermédiaires réactionnels et inhibiteurs à concentration élevée de la formation de méthane par digestion anaérobie. Leur contrôle permet une gestion optimum du procédé.

La détection et la quantification des AGV sont effectuées par chromatographie liquide à haute performance (Peu *et al.*, 2004), sur la fraction soluble du lisier obtenue en parallèle de la détermination des MES par centrifugation. Cette méthode permet d'identifier six AGV : acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique et isovalérique.

Le système de détection/quantification Waters[®] est composé des modules suivants avec leurs caractéristiques analytiques associées :

- Pompe HPLC WATERS 590, 55-60 psi,
- Injecteur WISP 712, 50µL,
- Conductimètre WATERS Model 430 Conductivity Detector, 55°C, polarité ON,
- UV-mètre UV WATERS 486 Tunable Absorbance Detector, $\lambda = 215$ nm.

L'éluant est de l'acide méthane-sulfonique à 5.10⁻³ % préparé dans de l'eau ultra-pure préalablement dégazée.

La double détection à la fois par conductimétrie et par détection UV permet de doser spécifiquement les AGV. En effet les détecteurs ciblent la charge du groupement carboxyle (conductimètre) et la double liaison C=O (réactive à 215 nm, UV-mètre), éléments caractéristiques des AGV. Les données sont intégrées par le logiciel WATERS Millennium. La quantification des AGV est réalisée par l'intermédiaire d'un étalonnage avec des solutions de références des six AGV. Deux injections sont effectuées pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité du résultat.

III.2.2 Caractérisation des formes azotées

III.2.2.1 Détermination de l'azote ammoniacal et de l'azote total

Le dosage de l'azote total (NTK) et de l'azote ammoniacal (NH_4^+) est réalisé par distillation Büchi® selon la norme NF EN 13342.

Pour doser l'azote ammoniacal, l'équilibre $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est déplacé vers la forme NH_3 par basification (ajout de magnésie) et chauffage. Le NH_3 est entraîné par distillation à la vapeur et recueilli dans de l'acide borique (40 g.L^{-1} , $\text{pH} = 4,8$). Le pH de l'acide borique augmente. Le volume d'acide sulfurique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) nécessaire au retour de la solution au pH initial permet de quantifier l'ammoniac entraîné. Les résultats sont exprimés en $\text{gN-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$.

L'ensemble de ces opérations est automatisé par l'intermédiaire du distillateur/titrateur GEHARDT Vapodest 50.

Le dosage de l'azote total nécessite de transformer les formes organiques en azote ammoniacal par minéralisation à chaud en présence d'un catalyseur Kjeldahl® et d'acide sulfurique, sur un banc de minéralisation GEHARDT Kjeldahltherm. Dans ce cas, la basification préalable à la distillation est assurée par un ajout de soude. Les résultats sont exprimés gN-NTK.L^{-1} .

III.2.2.2 Détermination de l'azote nitrite et nitrate

Le dosage est effectué par chromatographie d'échanges d'ions avec un appareil DIONEX DX-120 sur la fraction soluble du lisier obtenue en parallèle de la détermination des MES par centrifugation.

Les anions (NO_2^- et NO_3^-) sont séparés sur une colonne DIONEX AS9HC précédée d'une pré-colonne (DIONEX AG9HC) et d'un pré-filtre. L'éluant est du carbonate de sodium à 10 mM . La colonne est suivie d'un module de suppression des anions (DIONEX ASRS). Le système est pressurisé par de l'azote. Les échantillons sont injectés dans l'appareil par l'intermédiaire d'un passeur automatique (DIONEX AS40). La détection est réalisée par absorbance UV (DIONEX AD 25, $\lambda = 210 \text{ nm}$). Les données sont intégrées par le logiciel DIONEX PeakNet 6.0. La quantification des nitrites et nitrates est réalisée par l'intermédiaire d'un étalonnage avec des solutions de références des deux anions. Deux injections sont effectuées pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité du résultat.

III.2.3 Caractérisation des composés gazeux

Deux méthodes distinctes de quantification ont été mises œuvre pour caractériser les gaz. Pour cela, deux appareils distincts mais au fonctionnement similaires ont été utilisés. La première, dite de « laboratoire », a été appliquée pour la mesure du potentiel biométhanogène. Il s'agit d'une méthode hors-ligne. La deuxième, dite « Pilote », a permis la mesure en continu du biogaz produit dans les réacteurs du pilote. Il s'agit d'une méthode en ligne

III.2.3.1 Méthode « Laboratoire »

Le dosage est effectué par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil AGILENT 6890-N selon les normes NF X20-303 et NF X43-301.

Les gaz (CH_4 , CO_2 et N_2O) sont séparés sur une colonne remplie PORAPAK Q 4M précédée d'une pré-colonne PORAPAK N 0.9N. Le gaz vecteur utilisé est l'azote (impureté $< 100 \text{ ppb} - 44 \text{ ml/min}$). La température du four est de 70°C et la température de l'injecteur de

100°C. Les échantillons sont injectés dans l'appareil par l'intermédiaire d'un passeur automatique. Le détecteur à ionisation de flamme (FID – 300°C) permet de quantifier le méthane et le dioxyde de carbone (transformé en méthane par un méthaniseur – catalyseur Ni avec flux H₂, 375°C). Le détecteur à capture d'électrons (ECD – 300°C) permet de quantifier le protoxyde d'azote. Enfin, les données sont intégrées par le logiciel AGILENT HPCHEM. La quantification des gaz est réalisée par l'intermédiaire d'un étalonnage avec des mélanges de références des trois gaz.

III.2.3.2 Méthode « Pilote »

Le dosage est effectué par micro-chromatographie en phase gazeuse avec un appareil VARIAN MicroGC-CP 4900. Les gaz (CH₄, CO₂, N₂, O₂, H₂S et H₂) sont séparés sur deux colonnes (ou voies) munies d'un backflush, chauffées et montées en parallèle, avec une détection par conductivité thermique.

Sur la première voie, la colonne est un tamis moléculaire VARIAN Molsieve 5Å (20m) pour l'analyse de l'H₂, l'O₂, le N₂ et le CH₄. Le gaz vecteur est de l'Argon (200 kPa). La température de la colonne est de 100°C et la température de l'injecteur est de 80°C.

Sur la deuxième voie, une colonne VARIAN PoraPLOT Q (0,15 x 10m) est utilisée pour l'analyse du CO₂ et de l'H₂S. Le gaz vecteur est de l'Hélium (150 kPa). La température de la colonne et de l'injecteur est de 65°C.

La sélection de la voie à échantillonner est réalisé par une vanne 6 voies VALCO, pilotée par le micro-GC. Les échantillons sont injectés dans l'appareil par l'intermédiaire d'une boucle d'échantillonnage équipée d'une membrane GENIE 170 (suppression des liquides) et d'une pompe interne d'échantillonnage. La détection pour les deux voies se fait sur un catharomètre (TCD - principe du pont de Wheaston) avec fonction « autorange ». Le pilotage du micro-GC et l'intégration des données est réalisé avec le logiciel VARIAN CPmaitre ELITE. La quantification des gaz est effectuée par l'intermédiaire d'un étalonnage avec un mélange de gaz contenant CH₄, CO₂, O₂, H₂S et H₂ (qsp N₂) en concentrations connues.

III.3 Caractérisation de la biodégradabilité du substrat et des capacités de nitrification

III.3.1 Méthode de mesure de l'activité respirométrique

La respirométrie permet de déterminer à la fois l'activité nitrifiante d'une boue et la biodégradabilité « aérobie » de la matière organique d'un substrat. En fait, ce dispositif permet de mesurer en continu la consommation d'oxygène en fonction du temps d'une boue activée placée dans un réacteur régulé (température et pH). Le taux de respiration de la boue est mesuré dans une cellule hermétiquement fermée.

La figure III.8 présente le dispositif de mesure des analyses respirométriques (Boursier, 2003).

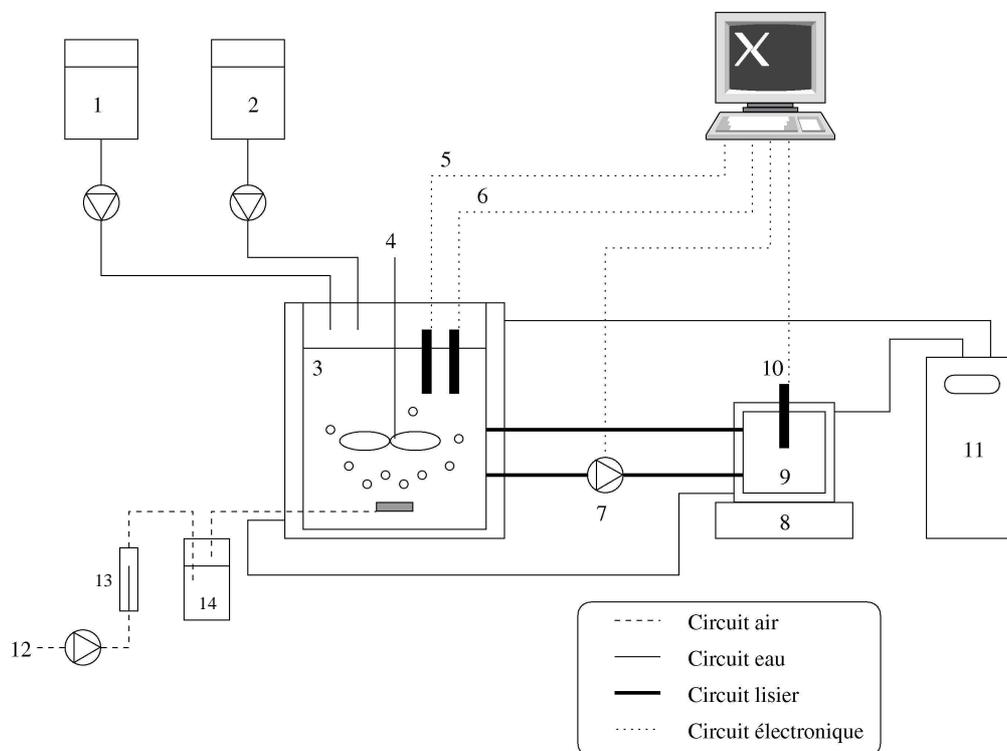


Figure III.8 : Dispositif de mesure respirométrique aérobie du lisier (Boursier, 2003)

Le respiromètre aérobie est constitué d'un réacteur en verre (3) d'une capacité de 10 L agité en continu par un agitateur à pales (4). L'aération est effectuée par un fritté alimentée par de l'air comprimé (12) préalablement humidifié (14), et commandée par une électrovanne. Le débit d'air est contrôlé par un débitmètre (13). La température est mesurée en continu dans le réacteur (5) et enregistrée par l'ordinateur. Le pH du réacteur est mesuré par une sonde WTW Sentix 41 (6) et régulé avec des solutions d'acide sulfurique (1) et de soude (2). Des pompes péristaltiques, commandées par le programme informatique, permettent l'apport d'acide ou de base dans le réacteur respirométrique en fonction de la consigne de pH choisie.

Une cellule fermée en verre (9) de 400 ml et agitée par un agitateur magnétique (8) permet le suivi de la consommation en oxygène de la boue. La concentration en O_2 est

mesurée en continu par une sonde WTW Cellox 325 (10) placée dans la cellule et les taux de respiration sont calculés et enregistrés par un programme informatique.

Un circuit de recirculation équipé d'une pompe péristaltique (7) permet de renouveler le volume de boue de la cellule de mesure toutes les 6 minutes (ou lorsque la concentration en oxygène dissous est inférieure à $2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) à un débit de $72 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$. L'ensemble du dispositif est régulé en température et en pH. Pour cela, le réacteur et la cellule de mesure sont entourés d'une double-enveloppe en verre permettant la circulation d'eau via un cryothermostat (11).

III.3.1.1 Mesure de l'activité nitrifiante

La mesure des vitesses de nitrification et de nitratation peut s'effectuer à l'aide de mesures des concentrations en azote (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) dans la boue ou bien par mesure de la consommation en oxygène. La figure III.9 représente la courbe de consommation d'oxygène (OUR) obtenu pour la détermination de l'activité nitrifiante à 20°C et à pH 7,5. La boue activée issue du pilote Digestaero est préalablement aéré pendant 24 heures afin d'atteindre le niveau de respiration endogène. La boue est ensuite alimentée avec une solution de nitrite de potassium de concentration connue. La consommation d'oxygène suite à cet ajout permet de déterminer le taux de nitratation de la boue (1). Par la suite, la boue activée est alimentée avec du sulfate d'ammonium de concentration connue. La consommation d'oxygène suite à cet ajout permet de déterminer le taux de nitrification de la boue (2). L'ensemble des mesures est réalisée à 20°C et à pH 7,5.

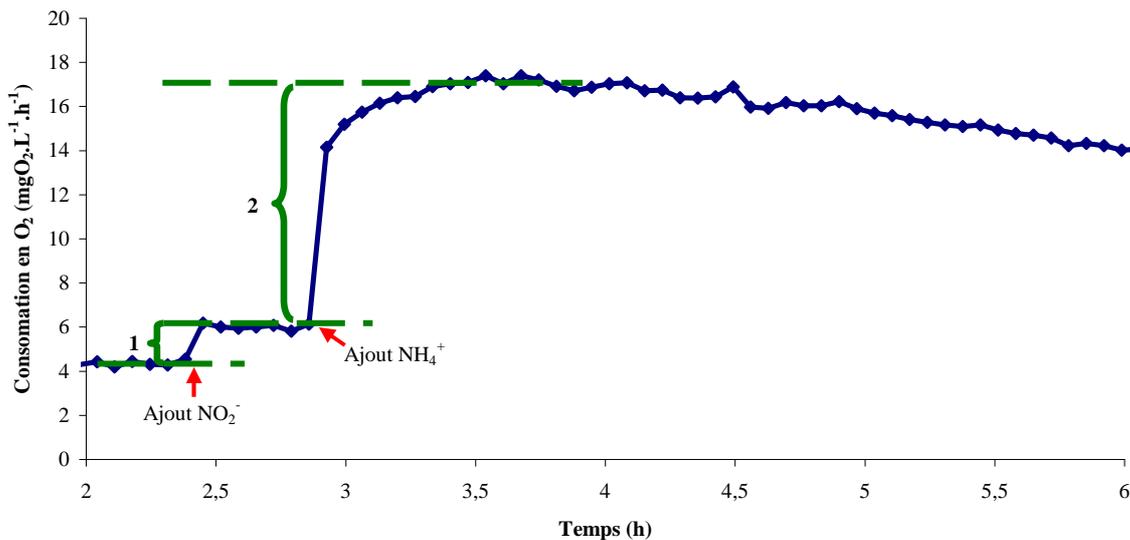


Figure III.9 : Evolution de la consommation d'oxygène lors des tests respirométriques de nitrification (T=20°C, pH=7,5)

Les capacités de nitrification et nitratation sont alors déterminés suivant les relations III.9 et III.10. La valeur des paramètres Y_{AA} et Y_{AI} est respectivement de 0,15 et $0,041 \text{ mgO}_2 \cdot \text{mgN}^{-1}$ (Hao *et al.*, 2002a,b).

$$\text{Capacité de Nitrification (mgN} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{OUR_{\text{Nitrification}}}{3,43 - Y_{AI}} \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Capacité de Nitratisation (mgN.L}^{-1}.\text{h}^{-1}) = \frac{OUR_{\text{Nitratisation}}}{1,14 - Y_{AA}} \quad (\text{III.10})$$

III.3.1.2 Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique

Pour la détermination de la biodégradabilité, la boue activée issue du pilote Digestaero est préalablement aérée pendant 24 heures afin d'atteindre le niveau de respiration endogène. La boue est alors supplémentée avec une solution d'ATU (allylthiourée) destinée à inhiber la consommation d'oxygène par les biomasses nitrifiantes. La boue est ensuite alimentée avec une solution d'AGV de concentration connue. La consommation d'oxygène à la suite de cet ajout permet de déterminer le rendement de la boue (Y_H). Puis, la boue activée est alimentée avec le lisier, dont on veut déterminer la biodégradabilité. Un exemple du type de courbe obtenue est présenté sur la figure III.10. La quantité de matière organique biodégradable (exprimée en DCO) est alors calculée à partir de la consommation d'oxygène suite à l'ajout du lisier et du rendement de la boue préalablement déterminé à pH 7,5 à 20°C. Dans la fraction biodégradable, il est également possible de distinguer une fraction directement assimilable (S_s) et une fraction lentement biodégradable (X_s). Pour nos essais, nous avons déterminés ces fractions en calant un modèle numérique basé sur le modèle ASM3 avec les résultats expérimentaux (Boursier et al., 2005).

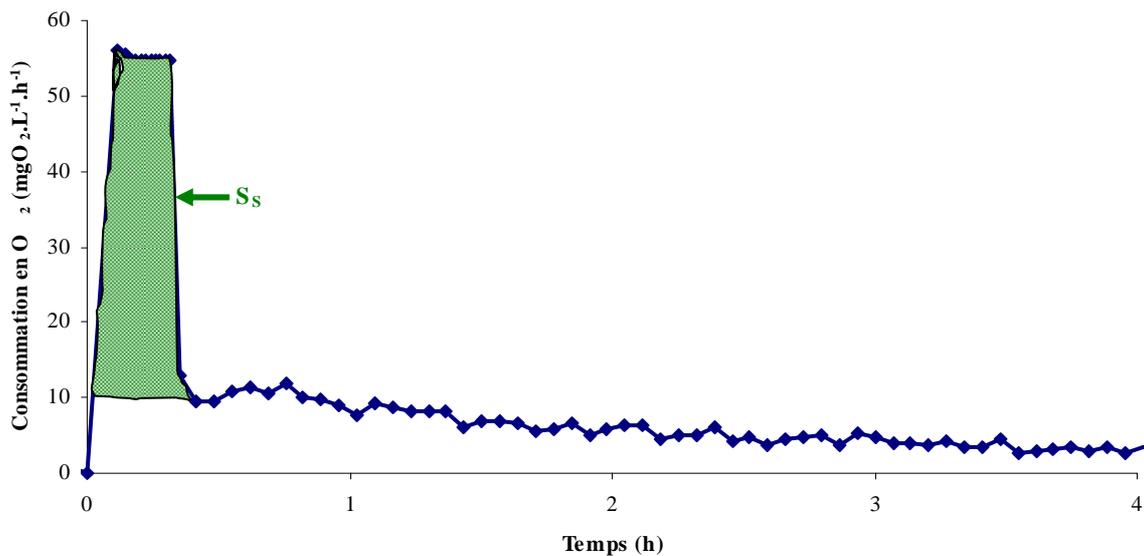


Figure III.10 : Evolution de la consommation d'oxygène lors des tests respirométriques de biodégradabilité (T=20°C, pH=7,5)

III.3.2 Méthode de mesure du potentiel biométhanogène

La mesure du potentiel biométhanogène (BMP de l'anglais Biochemical Methane Potential) permet de déterminer la biodégradabilité « anaérobie » de la matière organique d'un substrat et la production maximum de méthane associée.

Le test BMP sur lisier, adapté par Vedrenne (2007) selon la norme NF EN ISO 11734, est basé sur la mesure de la pression résultante de la production de biogaz dans un réacteur fermé (batch), en anaérobiose, de volume fixe, en présence d'un excès de nutriments et d'inoculum

et contenant une quantité connue de lisier. Les analyses chromatographiques du biogaz permettent de connaître les productions spécifiques en méthane et dioxyde de carbone.

Après homogénéisation, un échantillon de lisier est placé dans des flacons sérums de 250 mL (volume total 330 mL) préalablement tarés et complétés à 110 mL avec de l'eau et l'inoculum (ratio substrat/inoculum : 2-5 gDCO.g⁻¹MO). Le flacon est alors serti avec un septum en caoutchouc butyle (étanche au gaz) et une bague à vis, puis un renouvellement de l'atmosphère de l'espace de tête est effectué au moyen d'une circulation d'azote (N₂ pur à 1L.min⁻¹ pendant 5 minutes). La teneur en oxygène est ainsi inférieure à 0,1% dès le début de l'incubation. Enfin, les flacons sont mis à incuber à 35°C. Chaque échantillon est réalisé en triplicatas afin de vérifier la répétabilité du résultat. Les productions gazeuses sont suivies régulièrement en fonction de la production. Le suivi quantitatif est déterminé via les variations de pression dans le volume d'espace de tête (V_H) au moyen d'un manomètre Digitron 2085P (0 à 2000 ± 1 mbar). Lorsque la surpression est suffisante (1200 mbar), cette mesure est associée à une analyse de l'atmosphère gazeuse. Pour cela, un échantillon de 15 à 20 mL du ciel gazeux est prélevé au moyen d'une seringue à gaz. Cet échantillon est aliquoté dans un tube de 2mL puis est analysé en chromatographie gazeuse selon la méthode « laboratoire » décrite préalablement. Suite au prélèvement, la pression du flacon est équilibrée avec la pression atmosphérique à l'aide d'une aiguille permettant l'échappement du surplus de gaz. Une représentation du volume de biogaz cumulé produit lors d'un test BMP avec du lisier et à 38°C est illustré sur la figure III.11.

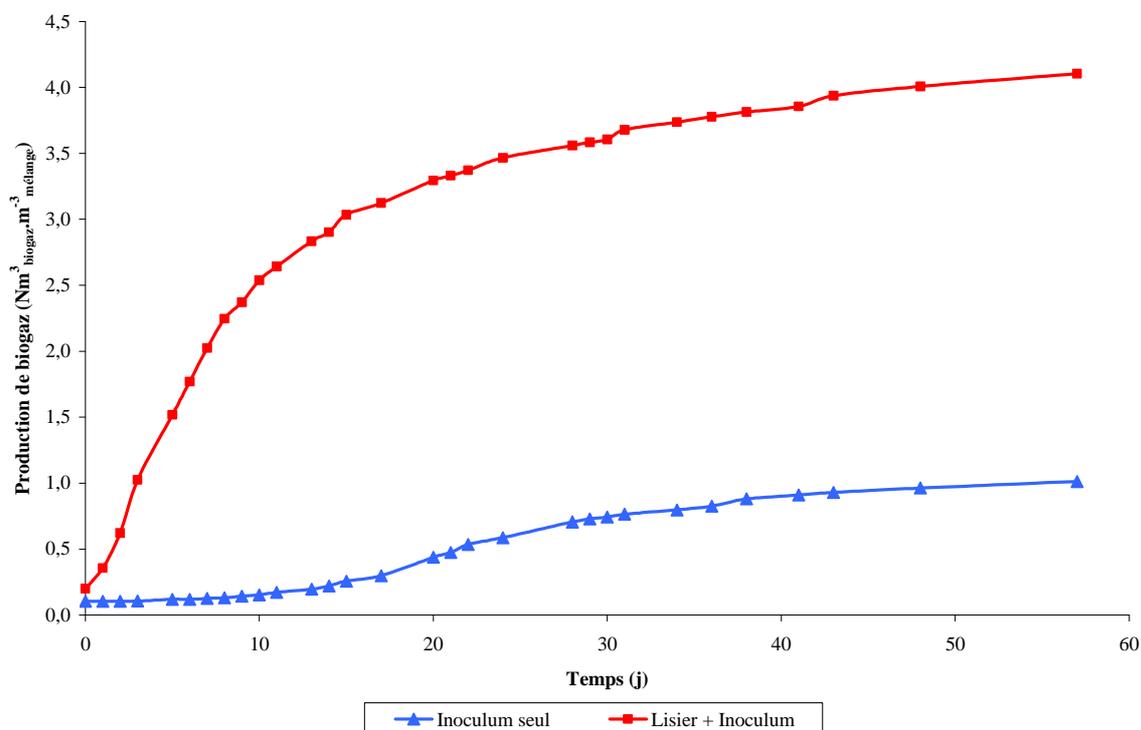


Figure III.11 : Courbes expérimentales de production cumulée de biogaz lors de test BMP à 38°C sur du lisier

Les essais sont réalisés en triplicat afin de s'assurer de la répétabilité de l'expérience. De plus les essais sont comparés à un blanc pour pouvoir prendre en compte la production de

biogaz de l'inoculum. Enfin, un témoin avec des AGV permet de s'assurer du bon fonctionnement de l'inoculum.

Ainsi, la relation III.11 permet de déterminer la quantité de méthane (ΔN_{CH_4}) produite entre deux suivis successifs (J et $J+1$).

$$\Delta N_{CH_4} = \left[\left(P_{(j+1)} \cdot CH_{4(j+1)} \right) - \left(P_{(j)} \cdot CH_{4(j)} \right) \right] \cdot \frac{V_H}{R \cdot T} \quad (III.11)$$

ΔN_{CH_4} est le nombre de moles de méthane produites depuis le dernier prélèvement,

$P_{(j)}$ est la pression, en millibars, dans le flacon au jour j ,

$CH_{4(j)}$ est la teneur en méthane, en pourcent, du biogaz au jour j ,

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $83,14 \text{ L} \cdot \text{mbar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T est la température d'incubation (et de relevé des pressions) en K,

V_H est le volume fixe, en litres, de l'espace de tête du flacon.

Enfin, le volume de méthane, en litre, produit en condition précise de température et de pression entre les deux points de prélèvements est décrit dans la relation III.12.

$$\Delta V_{CH_4}(j) = \Delta N_{CH_4}(j) \cdot \frac{RT_x}{P_y} \quad (III.12)$$

Chapitre 4 :

**Développement et Adaptation des
Modèles Aérobie et Anaérobie**

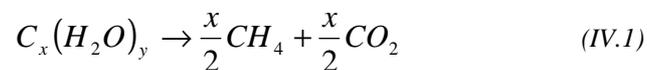
Depuis une trentaine d'années, l'essor des outils informatiques et des connaissances des processus biologiques a permis de développer très largement des modèles numériques permettant de prévoir le comportement des stations de traitement en régime dynamique. Ces modèles se sont révélés des outils très performants pour l'optimisation des réacteurs de traitement biologiques des effluents.

Face à la complexité du système Digestaero et des processus mis en jeu, associée aux fluctuations des caractéristiques du lisier à traiter, l'optimisation expérimentale du procédé s'avère difficile et insuffisante. Dans ce cadre, une approche numérique a été développée en parallèle afin d'aider à optimiser cette filière de traitement. Ce modèle doit décrire l'ensemble des transformations biologiques lié à l'élimination de l'azote (réacteur aérobie), l'ensemble des transformations biologiques et physico-chimiques liés à l'abattement de la DCO (processus aérobie et anaérobie) et enfin permettre une « communication » entre les procédés aérobie et anaérobie.

L'objectif de cette partie de notre travail est donc, d'une part, de définir les différents modèles et les extensions permettant de prendre en compte les principaux processus biologiques mis en jeu durant la digestion anaérobie et durant le traitement aérobie du lisier, ainsi que les mécanismes physico-chimiques et hydrauliques du procédé. Par ailleurs, une vérification mathématique du modèle et des hypothèses permettra de garantir la justesse de son implémentation. D'autre part, une identification des paramètres les plus sensibles du modèle global sera réalisée en vue de son calage et de la définition de son domaine d'utilisation.

IV.1 La digestion anaérobie

La façon la plus simple de modéliser la digestion anaérobie est de représenter l'ensemble des processus par la dégradation des glucides en biogaz selon la relation IV.1.



Cette représentation est suffisante pour la prédiction débit de gaz, mais n'est pas suffisante pour estimer l'évolution de paramètres critiques tels que le lessivage de la biomasse, le pH, la concentration en AGV et la composition du biogaz.

Afin de pouvoir déterminer ces derniers, les différents groupes bactériens, présentés précédemment dans la bibliographie (partie II.2), doivent être représentés séparément dans le modèle.

Ainsi, en 2002, un groupe de travail de l'IWA publie l'Anaerobic Digestion Model n°1 (ADM1 ; Batstone *et al.*, 2002) prenant en compte la dégradation par différentes biomasses des substrats complexes en AGV puis en méthane.

Ce modèle, présenté sur la figure IV.1, considère la dégradation de la matière du substrat le plus complexe au plus simple. En d'autre mots, le modèle démarre par la désintégration des composites ou molécules complexes pour se terminer par la formation du biogaz.

Le biogaz produit étant un produit valorisable et un paramètre de contrôle du procédé, il est essentiel de prendre en compte les transferts gaz-liquides afin d'évaluer les débits des composés gazeux produits. Le modèle propose ainsi de représenter la concentration de 3 gaz (méthane, dioxyde de carbone et hydrogène) dans la phase liquide et gazeuse.

Le pH est lui aussi un paramètre important de contrôle du procédé et la digestion anaérobie est sensible aux variations de celui-ci. Différents systèmes tampons comme les AGV, les bicarbonates et l'ammonium affectent le pH. Ces tampons sont donc également considérés dans l'ADM1 par l'intermédiaire des réactions de dissociation correspondantes.

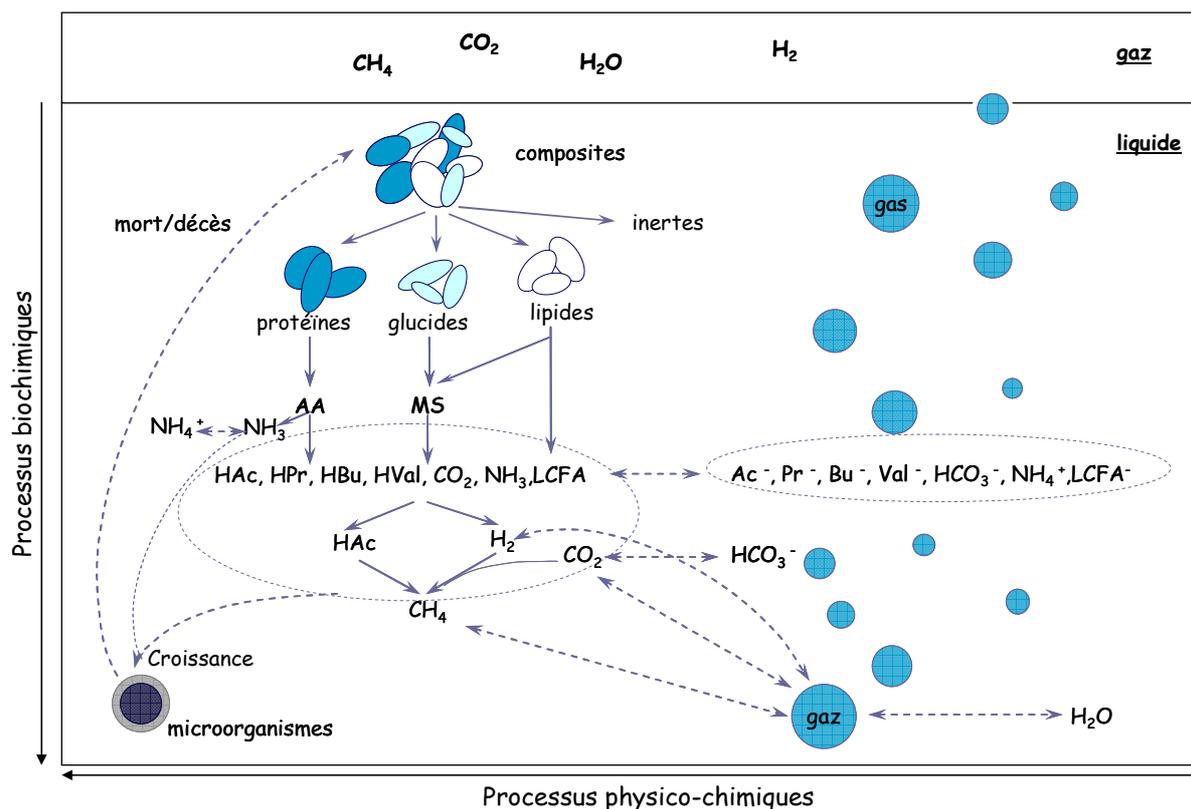


Figure IV.1 : Processus de conversion utilisé dans le modèle ADM1 (Batstone *et al.*, 2002)

Finalement, les processus de conversions représentés par le modèle ADM1 (Figure IV.1) peuvent être de deux types :

- les processus biochimiques : processus catalysés par des enzymes intra ou extracellulaires. La désintégration des composites (et de la biomasse décédée) puis l'hydrolyse enzymatique conduisant à des monomères solubles sont des processus extracellulaires. La digestion de ces composés solubles par la biomasse est intracellulaire et conduit à la croissance et le décès de celle-ci.
- Les processus physico-chimiques : processus non biologiques tels que la dissociation ionique et les transferts gaz-liquide. L'expression de ces processus est importante dans le modèle car ils permettent d'intégrer entre autres les inhibitions et les débits de gaz.

Les processus biochimiques suffisent dans la plupart des cas à représenter un système anaérobie. Cependant, pour plus de précision, et notamment en cas d'inhibition, la prise en compte et la modélisation des paramètres physico-chimiques sont essentielles au modèle.

Ainsi, le modèle ADM1 prend en compte à la fois les processus biochimiques liés aux groupes biologiques différents mais aussi l'évolution physico-chimique des composés en solution. Cela en fait un modèle puissant pouvant être appliqué à divers types de digesteurs, même dans des cas spéciaux comme la réduction des sulfates ou des nitrates. Cependant l'ADM1 n'est pas destiné à être utilisé pour du contrôle en ligne mais plutôt pour évaluer les systèmes de contrôle ou prédire les stratégies de gestion du procédé.

IV.1.1 Nomenclature et expression des variables

Pour décrire les mécanismes précédemment cités, le modèle ADM1 utilise des variables d'état décrivant le comportement des composés solubles et particulaires (Tableau IV.1). Toutes les concentrations des composés organiques ainsi que de l'hydrogène moléculaire et des biomasses sont exprimées en DCO. Les composés azotés et carbonés inorganiques sont en mole. Ces unités ont été retenues car elles permettent d'écrire des bilans en termes de transfert d'électrons et de degré d'oxydation du carbone. De plus, elles permettent une conversion relativement aisée entre le modèle ADM1 et le modèle ASM1.

Les composés sont fractionnés selon leur rôle dans la croissance de la biomasse :

- Les fractions inertes (indice I), apportées par l'influent ou issu de la lyse bactérienne et de l'hydrolyse des molécules complexe, ne sont pas dégradables et ne participent donc pas à la croissance. Les composés inertes solubles (SI) se comportent comme des traceurs dans la station alors que les composés particulaires inertes (XI) sont piégés dans la boue,
- Les fractions dégradables sont des substrats utilisés pour la croissance bactérienne. On distingue 2 catégories selon leur cinétique de dégradation. Les composés solubles sont ceux qui passent au travers de la paroi cellulaire de la biomasse et immédiatement utilisés. Ils sont représentés par S. Les composés particulaires représentent les biomasses et les composés incapables de traverser la paroi bactérienne et devant subir une étape d'hydrolyse limitante. Ils sont représentés par X.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des variables d'état du modèle ADM1 (Batstone *et al.*, 2002)

Symbole	Description	Unités	Biomasses
X _c	Macromolécules composites		-
X _{ch}	Glucides		-
X _{pr}	Protéines		-
X _{li}	Lipides		-
X _I	Particulaires inertes		-
S _I	Solubles inertes		-
S _{su}	Monosaccharides		X _{su}
S _{aa}	Acides aminés	kgDCO.m ⁻³	X _{aa}
S _{fa}	Acides gras longues chaînes		X _{fa}
S _{va}	Valérate		X _{va}
S _{bu}	Butyrate		X _{bu}
S _{pro}	Propionate		X _{pro}
S _{ac}	Acétate		X _{ac}
S _{h2}	Hydrogène		X _{h2}
S _{ch4}	Méthane		-
S _{IC}	Carbone inorganique	kmoleC.m ⁻³	-
S _{IN}	Azote inorganique	kmoleN.m ⁻³	-
S _{cat}	Cations	mole	-
S _{an}	Anions	mole	-

IV.1.2 Structure

IV.1.2.1 Description des processus biochimiques

Le modèle ADM1 inclut les trois principales étapes intracellulaires (acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse) et les étapes extracellulaires de désintégration et d'hydrolyse (Figure IV.2).

➤ La désintégration et l'hydrolyse

La désintégration et l'hydrolyse sont des processus biologiques extracellulaires. Elles permettent, via une action enzymatique, la solubilisation des molécules complexes en leurs monomères utilisables par la biomasse. La dépolymérisation de ces macro-molécules conduit à la formation de sucres simples (MS), d'acides aminés (AA) et d'acides gras longues chaînes (LCFA) avec des cinétiques différenciées.

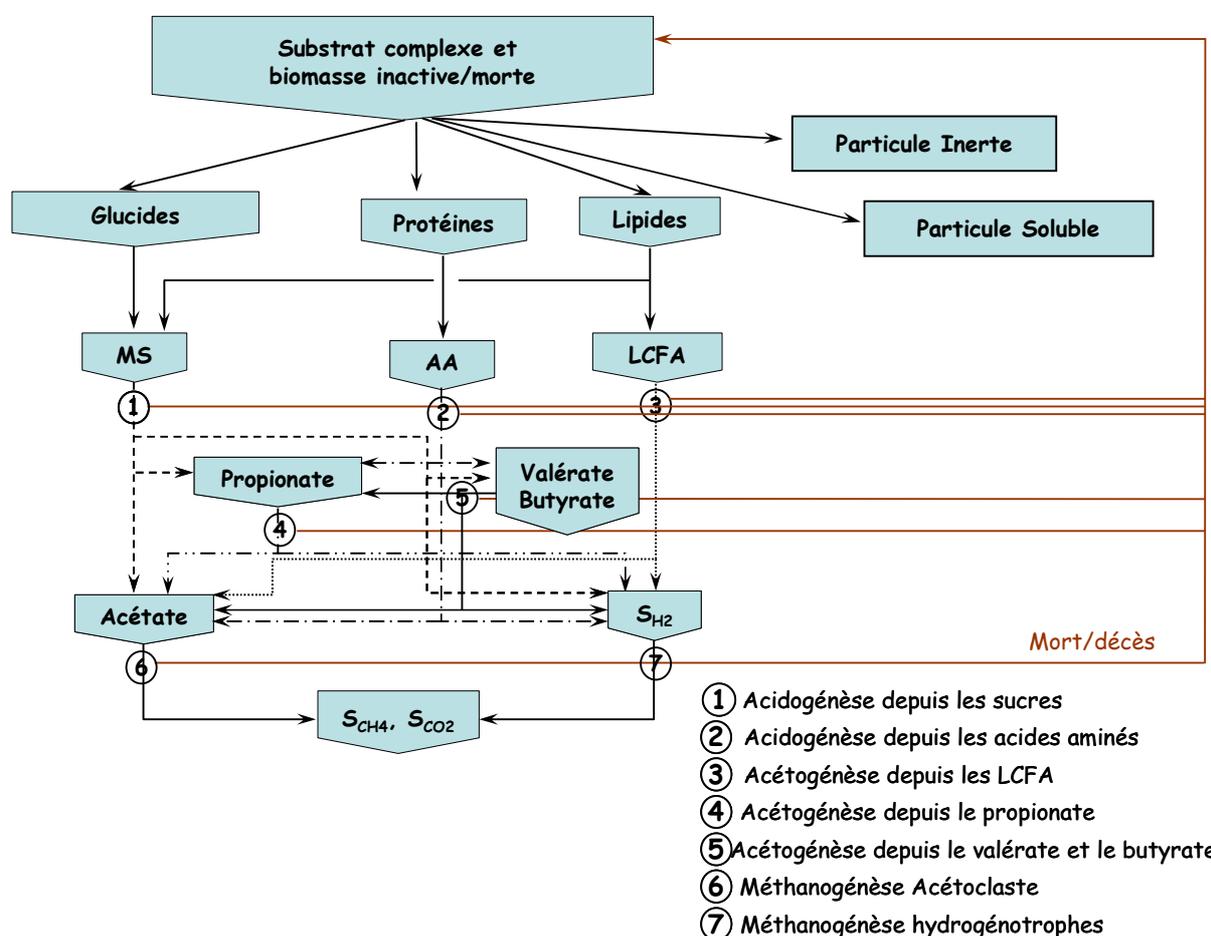


Figure IV.2 : Processus biochimiques inclus pris en compte dans le modèle (Batstone *et al.*, 2002)

La plupart des modèles utilisent une cinétique du premier ordre pour décrire la désintégration. En ce qui concerne l'hydrolyse enzymatique, celle-ci est un processus multi-étagé complexe incluant de nombreuses étapes de production, diffusion, adsorption, réaction et désactivation des enzymes. Cependant, l'hydrolyse est décrite dans le modèle par une cinétique du premier ordre « reflétant l'expression empirique des effets cumulatifs des différents processus intermédiaires » (Eastman et Fergusson, 1981, dans Batstone *et al.*, 2002) et dépendant du matériel considéré (lipides, protéines et glucides)

➤ Acidogenèse (①+②)

L'acidogenèse ou fermentation est généralement définie comme la production biologique d'acides en anaérobiose et sans donneur ou accepteur d'électrons externes. Cette réaction prend en compte la dégradation des sucres solubles et des acides aminés par deux biomasses différentes.

Pour l'acidogenèse depuis les sucres (①), le glucose a été choisi comme modèle des sucres simples. En effet, le fructose lui est équivalent énergétiquement et stœchiométriquement, alors que le pentose a des rendements stœchiométriques similaires aux hexoses. La dégradation du glucose peut conduire théoriquement à plusieurs sous-produits (Tableau IV.2). Dans le cadre du modèle, seules les dégradations *a*, *b'* et *c* sont prises en compte. En effet, la formation de propionate seul, de lactate et d'éthanol (*b*, *d* et *e*) n'a pas encore été observée expérimentalement.

Tableau IV.2 : Produits de la dégradation du glucose (Batstone *et al.*, 2002)

Produits	Réactions
<i>a)</i> Acétate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
<i>b)</i> Propionate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$
<i>b')</i> Acétate + Propionate	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
<i>c)</i> Butyrate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
<i>d)</i> Lactate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
<i>e)</i> Ethanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

Il existe 20 acides aminés communs différents et autant de réactions cinétiquement différentes dépendantes de la protéine d'origine (et donc de la nature de l'influent). C'est pourquoi il est important de prendre en compte l'acidogenèse depuis les acides aminés (②). D'une manière générale, l'oxydation des acides aminés est considérée comme une fermentation de Strickland ; réaction d'oxydo-réduction où les acides aminés sont à la fois accepteurs et donneurs d'électrons. L'acide aminé donneur d'électron est oxydé en acides gras volatils avec un carbone de moins que le donneur. L'acide aminé accepteur d'électron est quant à lui réduit en AGV de même nombre de carbone. Ce type de réactions conduit à la formation d'hydrogène moléculaire et d'ammonium.

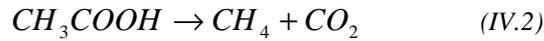
➤ Acétogenèse (③, ④, ⑤)

La dégradation des acides gras volatils et longues chaînes se fait par oxydation et sans accepteur d'électrons. C'est l'étape d'acétogenèse conduisant à la production d'acétate et d'hydrogène. Cependant, la production d'H₂ doit être maintenue à un niveau de faible concentration afin de garder la réaction thermodynamiquement possible. L'hydrogène est utilisé par la biomasse méthanogène. Il existe ainsi une relation syntrophique entre les populations acétogènes et méthanogènes. La détermination précise des paramètres de demi-saturation, de rendement de la biomasse et du facteur d'inhibition pour l'hydrogène moléculaire est essentielle au modèle.

Le modèle considère trois groupes d'acides gras différents : le propionate (C₃), le butyrate et valérate (C₄) et les acides gras longues chaînes (C₅₊). Les modes de transport et les caractéristiques physico-chimiques différents de ces groupes amènent à considérer trois biomasses acétogènes différentes utilisant respectivement les trois substrats.

➤ Méthanogenèse (⑥, ⑦)

Le modèle considère deux voies de méthanogenèse différentes : l'une à partir de l'hydrogène (relation IV.2), l'autre à partir de l'acétate (relation IV.3).



et/ou



Deux biomasses différentes sont également considérées.

IV.1.2.2 Expression des processus

Les étapes extracellulaires sont identifiées comme des cinétiques du premier ordre. Les étapes intracellulaires sont décrites selon trois expressions : croissance, décès et consommation. Les cinétiques de décès de la biomasse sont du premier ordre. La consommation du substrat est une équation du type Monod, en relation avec la croissance de la biomasse via le rendement de cette dernière pour le substrat considéré (relation IV.4).

$$V_{i,j[consommation]} = V_{i,j[croissance]} \cdot Y_j \quad (IV.4)$$

Le carbone inorganique (S_{IC}) est la source ou le produit carboné de la consommation des sucres, des acides aminés, du propionate, de l'acétate et de l'hydrogène. Il est alors exprimé sous forme d'équilibre carboné afin d'éviter les pertes de carbone pendant la modélisation. Cela impose de déterminer la teneur en carbone (C_i) des composés implémentés dans le modèle. Il en est de même avec l'azote inorganique (S_{IN} et N_i). Ces équilibres sont importants car le carbone et l'azote inorganique sont influencés et influencent le pH et les termes d'inhibition.

L'ensemble des processus est alors exprimé sous forme de matrice comportant une ligne par processus et une colonne par composé, et représenté dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Le modèle comporte ainsi 24 composés et 19 processus nécessitant l'utilisation de 55 paramètres parmi lesquels des constantes de demi-saturation (K_S), des taux de consommation (k_m) et des constantes d'inhibition (K_I). Des constantes d'état sont également utilisées afin de retranscrire les dissociations acide-base et les transferts gaz-liquide (Tableau IV.3).

IV.1.2.3 Les inhibitions

Différentes inhibitions sont prises en compte dans le modèle afin de considérer l'influence du pH, de l'hydrogène, de l'ammoniac et d'une insuffisance en azote inorganique. Celles-ci sont reportées dans le tableau IV.4.

Dans l'expression de l'inhibition du pH, pH_{LL} représente la limite au dessous de laquelle 100% des micro-organismes sont inhibés et pH_{UL} la limite au dessus de laquelle il n'y a aucune inhibition. Cette expression du pH est particulièrement adaptée dans des milieux tamponnés par HCO_3^- (Batstone *et al.*, 2002).

Les facteurs d'inhibition I_1 , I_2 et I_3 , présentés dans les relations IV.5, IV.6 et IV.7, et appliqués aux taux des processus illustrés dans les tableaux IV.5 et IV.6, sont calculés en utilisant les équations présentées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.3 : Paramètres utilisés dans le modèle ADM1

Symbole	Description	Unité
<i>coefficients stoechiométriques</i>		
C_i	Teneur en carbone d'un composé i	kmoleC.kg ⁻¹ DCO
N_i	Teneur en azote d'un composé i	kmoleN.kg ⁻¹ DCO
$f_{produit,substrat}$	Rendement de produit par unité de substrat	kgDCO _p .kg ⁻¹ DCO _s
<i>Constantes et coefficients d'équilibres</i>		
$K_{a,i}$	Coefficient d'équilibre acide-base d'un composé i	kmole.m ⁻³
$K_{H,gaz}$	Constante de Henry d'un gaz	kmole.m ⁻³ .bar ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	bar.m ³ .kmole ⁻¹ .K ⁻¹
<i>Taux et paramètres cinétiques</i>		
$k_{A/Bi}$	Coefficient de réaction base vers acide d'un composé i	m ³ .kmole ⁻¹ .jour ⁻¹
$k_{dec,i}$	Taux de décès de la biomasse i	jour ⁻¹
$k_{process}$	Taux du process	jour ⁻¹
$k_L a$	Coefficient de transfert gaz-liquide	jour ⁻¹
$K_{L,inhibiteur,substrat}$	Coefficient d'inhibition d'un inhibiteur pour un substrat	kgDCO.m ⁻³
$k_{m,substrat}$	Taux de consommation spécifique maximale du substrat	kgDCO _s .kg ⁻¹ DCO _{biom} .jour ⁻¹
$K_{S,substrat}$	Coefficient de demi-saturation du substrat	kgDCO.m ⁻³
$Y_{substrat}$	Rendement de la biomasse pour un substrat	kgDCO _{biom} .kg ⁻¹ DCO _s
<i>Variables d'état et algébriques</i>		
$P_{gaz,i}$	Pression d'un gaz i	bar
S_i	Composé i soluble	kgDCO.m ⁻³
X_i	Composé i particulaire	kgDCO.m ⁻³

$$I_1 = I_{pH} \cdot I_{IN,lim} \quad (IV.5)$$

$$I_2 = I_{pH} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{H2} \quad (IV.6)$$

$$I_3 = I_{pH} \cdot I_{IN,lim} \cdot I_{NH3} \quad (IV.7)$$

IV.1.2.4 pH et relation acide-base

La détermination du pH dans le modèle se fait par la résolution de l'équation de l'équilibre des charges (relation IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11).

$$\sum S_{C^+} = \sum S_{A^-} \quad (IV.8)$$

Soit en considérant les espèces décrites dans ADM1 :

$$S_{H^+} + S_{cat} + S_{NH_4^+} - S_{an} - S_{OH^-} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{160} = 0 \quad (IV.9)$$

Tableau IV.4 : Inhibitions prises en compte dans le modèle ADM1 (Batstone *et al.*, 2002)

Description	Expression de l'inhibition	Processus concerné
Relation empirique de l'inhibition par le pH	Quand $pH < pH_{UL}$:	Processus 5 à 12
	$I_{pH} = \exp \left[-3 \cdot \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}} \right)^2 \right]$	
	Et quand $pH > pH_{UL}$:	
	$I_{pH} = 1$	
Inhibition de la croissance bactérienne due à une insuffisance en S_{IN}	$I_{NH,lim} = \frac{1}{1 + K_{I,IN} / S_{I,IN}}$	Processus 5 à 12
Inhibition non-compétitive par l' H_2	$I_{H_2} = \frac{1}{1 + S_{I,H_2} / K_{I,H_2}}$	Processus 7 à 10
Inhibition non-compétitive par NH_3	$I_{NH_3} = \frac{1}{1 + S_{I,NH_3} / K_{I,NH_3}}$	Processus 11

Ou

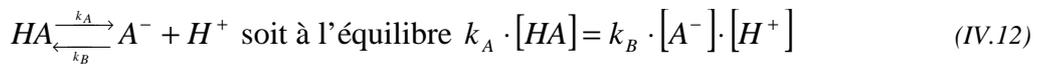
$$S_{H^+} - \frac{K_W}{S_{H^+}} = S_{an} + S_{HCO_3^-} + \frac{S_{ac^-}}{64} + \frac{S_{pro^-}}{112} + \frac{S_{bu^-}}{160} + \frac{S_{va^-}}{160} - S_{cat} - S_{NH_4^+} = \theta \quad (IV.10)$$

Ou encore

$$S_{H^+}^2 - S_{H^+} \cdot \theta - K_W = 0 \text{ soit } S_{H^+} = \frac{-\theta + \sqrt{\theta^2 - 4 \cdot K_W}}{2} \quad (IV.11)$$

S_{cat} et S_{an} représentent les ions métalliques (Na^+ , Cl^- ,...). Le dénominateur sous les AGV représente la valeur d'une charge en DCO.

Pour connaître la concentration en ions, on utilise les équations de dissociation acide-base présentées dans la relation IV.12.



La valeur de la constante d'équilibre est alors décrite par la relation IV.13.

$$K_{a,A} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]} \quad (IV.13)$$

soit en substituant k_A

$$K_{a,A} \cdot k_B \cdot [HA] = k_B \cdot [A^-] \cdot [H^+] \quad (IV.14)$$

Tableau IV.5 : Processus et Taux du modèle ADM1 pour les composés solubles (Batstone *et al.*, 2002)

Composé →		i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Taux du process (ρ_s , kgDCO.m ⁻³ .jour ⁻¹)	
j	Process ↓		S _{su}	S _{aa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{ch4}	S _{IC}	S _{IN}	S _I		
1	Désintégration														$f_{si,xc}$	$k_{dis} \cdot X_c$
2	Hydrolyse des glucides		1													$k_{hyd,gh} \cdot X_{ch}$
3	Hydrolyse des protéines			1												$k_{hyd,pr} \cdot X_{ch}$
4	Hydrolyse des lipides		1-f _{fa,li}		f _{fa,li}											$k_{hyd,li} \cdot X_{ch}$
5	Consommation des sucres		-1				(1-Y _{su}).f _{bu,su}	(1-Y _{su}).f _{pro,su}	(1-Y _{su}).f _{ac,su}	(1-Y _{su}).f _{h2,su}		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i \cdot \mathcal{V}_{i,5}$	-Y _{su} .N _{bac}			$k_{m,sa} \cdot \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$
6	Consommation des acides aminés			-1		(1-Y _{aa}).f _{va,aa}	(1-Y _{aa}).f _{bu,aa}	(1-Y _{aa}).f _{pro,aa}	(1-Y _{aa}).f _{ac,aa}	(1-Y _{aa}).f _{h2,aa}		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i \cdot \mathcal{V}_{i,6}$	N _{aa} -(Y _{aa} .N _{bac})			$k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_1$
7	Consommation des LCFA				-1				(1-Y _{fa}).0,7	(1-Y _{fa}).0,3						$k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_2$
8	Consommation du valérate					-1		(1-Y _{c4}).0,54	(1-Y _{c4}).0,31	(1-Y _{c4}).0,15						$k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{1}{1+S_{bu}/S_{va}} \cdot I_2$
9	Consommation du butyrate						-1		(1-Y _{c4}).0,8	(1-Y _{c4}).0,2						$k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{1}{1+S_{su}/S_{bu}} \cdot I_2$
10	Consommation du propionate							-1	(1-Y _{pro}).0,57	(1-Y _{pro}).0,43		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i \cdot \mathcal{V}_{i,10}$	-Y _{pro} .N _{bac}			$k_{m,pro} \cdot \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} \cdot X_{pro} \cdot I_2$
11	Consommation de l'acétate									-1		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i \cdot \mathcal{V}_{i,11}$	-Y _{ac} .N _{bac}			$k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} \cdot X_{ac} \cdot I_3$
12	Consommation de l'hydrogène										-1	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i \cdot \mathcal{V}_{i,12}$	-Y _{h2} .N _{bac}			$k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_1$
13	Décès des X _{su}															$k_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$
14	Décès des X _{aa}															$k_{dec,Xaa} \cdot X_{aa}$
15	Décès des X _{fa}															$k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa}$
16	Décès des X _{c4}															$k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4}$
17	Décès des X _{pro}															$k_{dec,Xpro} \cdot X_{pro}$
18	Décès des X _{ac}															$k_{dec,Xac} \cdot X_{ac}$
19	Décès des X _{h2}															$k_{dec,Xh2} \cdot X_{h2}$

Tableau IV.6 : Processus et Taux du modèle ADM1 pour les composés particuliers (Batstone *et al.*, 2002)

Composé →		i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Taux du process (ρ_j , kgDCO.m ⁻³ .jour ⁻¹)
j	Process ↓		X _c	X _{ch}	X _{pr}	X _{li}	X _{su}	X _{aa}	X _{fa}	X _{c4}	X _{pro}	X _{ac}	X _{h2}	X _i	
1	Désintégration		-1	f _{ch,xc}	f _{pr,xc}	f _{li,xc}								f _{xi,xc}	k _{dis} ·X _c
2	Hydrolyse des glucides			-1											k _{hyd,ch} ·X _{ch}
3	Hydrolyse des protéines				-1										k _{hyd,pr} ·X _{ch}
4	Hydrolyse des lipides					-1									k _{hyd,li} ·X _{ch}
5	Consommation des sucres						Y _{su}								k _{m, su} · $\frac{S_{su}}{K_s + S_{su}}$ · X _{su} · I ₁
6	Consommation des acides aminés							Y _{aa}							k _{m, aa} · $\frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}}$ · X _{aa} · I ₁
7	Consommation des LCFA								Y _{fa}						k _{m, fa} · $\frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}}$ · X _{fa} · I ₂
8	Consommation du valérate									Y _{c4}					k _{m, c4} · $\frac{S_{va}}{K_s + S_{va}}$ · X _{c4} · $\frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}}$ · I ₂
9	Consommation du butyrate									Y _{c4}					k _{m, c4} · $\frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}}$ · X _{c4} · $\frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}}$ · I ₂
10	Consommation du propionate										Y _{pro}				k _{m, pro} · $\frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}}$ · X _{pro} · I ₂
11	Consommation de l'acétate											Y _{ac}			k _{m, ac} · $\frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}}$ · X _{ac} · I ₃
12	Consommation de l'hydrogène												Y _{h2}		k _{m, h2} · $\frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}}$ · X _{h2} · I ₁
13	Décès des X _{su}		1				-1								k _{dec, Xsu} ·X _{su}
14	Décès des X _{aa}		1					-1							k _{dec, Xaa} ·X _{aa}
15	Décès des X _{fa}		1						-1						k _{dec, Xfa} ·X _{fa}
16	Décès des X _{c4}		1							-1					k _{dec, Xc4} ·X _{c4}
17	Décès des X _{pro}		1								-1				k _{dec, Xpro} ·X _{pro}
18	Décès des X _{ac}		1									-1			k _{dec, Xac} ·X _{ac}
19	Décès des X _{h2}		1										-1		k _{dec, Xh2} ·X _{h2}

Ainsi, en se plaçant dans le sens d'une formation de l'acide, le taux net de la réaction est présenté dans les relations IV.15 et IV.16.

$$\rho_A = k_B \cdot (S_{A^-} \cdot S_{H^+} - K_{a,A} \cdot S_{HA}) \quad (IV.15)$$

Ou en considérant la concentration totale en espèce A :

$$\rho_A = k_B \cdot (S_{A^-} \cdot (S_{H^+} + K_{a,A}) - K_{a,A} \cdot S_A) \quad (IV.16)$$

Par extension à l'ensemble des AGV, de l'Azote inorganique et du Carbone inorganique on obtient la matrice des processus de dissociation présentée dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Implémentation des réactions acides-bases (Batstone *et al.*, 2002)

Composé →		i	27	28	29	30	31	32	Taux du process (ρ_j , kgDCO.m ⁻³ .jour ⁻¹)
j	Process ↓	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{hco3}	S _{nh3}		
A4	Equilibre acide-base du valérate	-1							$k_{A/Bva} \cdot [S_{va^-} \cdot (S_{H^+} + K_{a,va}) - (K_{a,va} \cdot S_{va})]$
A5	Equilibre acide-base du butyrate		-1						$k_{A/Bbu} \cdot [S_{bu^-} \cdot (S_{H^+} + K_{a,bu}) - (K_{a,bu} \cdot S_{bu})]$
A6	Equilibre acide-base du propionate			-1					$k_{A/Bpro} \cdot [S_{pro^-} \cdot (S_{H^+} + K_{a,pro}) - (K_{a,pro} \cdot S_{pro})]$
A7	Equilibre acide-base de l'acétate				-1				$k_{A/Bac} \cdot [S_{ac^-} \cdot (S_{H^+} + K_{a,ac}) - (K_{a,ac} \cdot S_{ac})]$
A10	Equilibre acide-base du carbone inorganique						-1		$k_{A/Bco2} \cdot [(S_{hco3^-} \cdot (S_{H^+} + K_{a,co2})) - (K_{a,co2} \cdot S_{IC})]$
A11	Equilibre acide-base de l'azote inorganique							-1	$k_{A/BIN} \cdot [S_{nb} \cdot (S_{H^+} + K_{a,IN}) - (K_{a,IN} \cdot S_{IN})]$

IV.1.2.5 Les transferts liquide-gaz

Les phases gazeuse et liquide dans le réacteur sont en équilibre entre elles via le transfert à l'interface. Cet équilibre est décrit par la loi de Henry (relation IV.17).

$$K_H \cdot p_{gaz,i} - S_{liq,i} = 0 \quad (IV.17)$$

Il est alors possible de déterminer le taux de transfert massique spécifique d'un gaz i à partir de la relation IV.18.

$$\rho_{T,i} = k_L a \cdot (S_{liq,i} - K_H \cdot p_{gaz,i}) \quad (IV.18)$$

Par extension à l'ensemble des composés gazeux on obtient la matrice de transfert liquide-gaz présentée dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Implémentation des transferts liquides-gaz (Batstone *et al.*, 2002)

Composé →	i	8	9	10	Taux du process (ρ_j , kgDCO.m ⁻³ .jour ⁻¹)
j	Process ↓	S _{H2}	S _{CH4}	S _{IC}	
T8	Transfer de l'hydrogène	-1			$k_L a \cdot (S_{liq,H2} - 16 \cdot K_{H,H2} \cdot \rho_{gaz,H2})$
T9	Transfer du méthane		-1		$k_L a \cdot (S_{liq,CH4} - 64 \cdot K_{H,CH4} \cdot \rho_{gaz,CH4})$
T10	Transfer du dioxyde de carbone			-1	$k_L a \cdot (S_{liq,CO2} - K_{H,CO2} \cdot \rho_{gaz,CO2})$

IV.1.3 Prise en compte de la dénitrification

Le modèle ADM1 issu du rapport scientifique de l'IWA et précédemment décrit ne prend pas en compte les processus autorisant des accepteurs d'électrons alternatifs comme les nitrates. Pourtant, il est reconnu que la réduction des nitrates en azote gazeux (= dénitrification) peut avoir lieu dans un digesteur, entraînant des modifications des processus associés à la méthanogénèse: compétition pour le substrat, inhibition de la méthanogénèse, modification des teneurs en méthane du biogaz et modification du pH.

Les travaux de Tugtas *et al.* (2006), présentés ci après, nous ont permis de prendre en compte et d'intégrer la dénitrification et de son effet inhibiteur dans le modèle ADM1. Pour le calcul du pH et les transferts liquide-gaz nous avons proposés des modifications conformes aux préconisations du rapport scientifique IWA (Batstone *et al.*, 2002).

IV.1.3.1 Modification des processus biologiques

La matrice ADM1 initiale a été modifiée par l'addition des processus liés à la dénitrification (Tableau IV.9). La nitrammonification (ou réduction dissimilatrice des NO₃⁻ en NH₄⁺) n'a pas été prise en compte dans cette extension car elle n'est pas observée dans le cas de la digestion du lisier porcin.

La dénitrification est réalisée par une seule biomasse (X_{BH}), hétérotrophe anaérobie facultative. Le valérate, le butyrate, le propionate, l'acétate et l'hydrogène sont les substrats utilisés pour la dénitrification. Du fait des cinétiques de dégradation lentes, nous n'avons pas considéré la dénitrification à partir des sucres, des acides aminés ou des acides gras à longues chaînes. La dénitrification est la succession d'étapes menant consécutivement du NO₃⁻ (S_{noa}) à la production de NO₂⁻ (S_{noi}), et enfin de N₂ (S_{n2}). Compte tenu de leur fort pouvoir inhibiteur, le NO et le N₂O, intermédiaires de l'étape NO₂⁻ à N₂, auraient du être intégrés à cette matrice. Cependant, la difficulté pour les mesurer expérimentalement et le manque d'information bibliographique sur leur cinétique de production et d'inhibition font qu'ils n'ont pas été intégrés à ces modifications.

Conformément à la nomenclature du modèle ADM1, les fractions d'oxydes d'azote ont été exprimées en DCO.

IV.1.3.2 Effet inhibiteur de la dénitrification

L'effet inhibiteur des oxydes d'azote a été considéré uniquement sur les biomasses acétogène, méthanogène acétoclaste et méthanogène hydrogénotrophes, soit les processus 8 à 12. Cette inhibition a été appliquée comme une inhibition non compétitive décrite dans la relation IV.19.

$$I_{NOX} = \frac{1}{1 + \frac{S_{NOX}}{K_{I,NOX}}} \quad (IV.19)$$

IV.1.3.3 Modification du calcul du pH

La dénitrification et/ou la présence d'oxydes d'azote modifie le pH. En effet, dans l'expression de l'équilibre des charges, nitrates et nitrites ont été inclus aux anions. Dans ce cadre, seul l'équilibre acide-base pour le couple NO_2^-/HNO_2 a été utilisé. L'expression de l'équilibre des charges en présence de nitrates et nitrites s'exprime donc selon la relation IV.20.

$$S_{H^+} + S_{cat} + S_{NH_4^+} - S_{an} - S_{OH^-} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{160} - \frac{S_{NO_3^-}}{14} - \frac{S_{NO_2^-}}{14} = 0 \quad (IV.20)$$

Le calcul des ions H^+ nécessaires à l'équilibre est alors similaire à la résolution présentée précédemment.

IV.1.3.4 Transfert liquide-gaz

La dénitrification entraîne la production de CO_2 (via la modification du S_{IC}) et de N_2 . La formation de ces composés gazeux et leur transfert dans le ciel gazeux du digesteur influent sur la concentration en méthane et donc la qualité du biogaz. Il est donc important également de prendre en compte les transferts liquide-gaz de ces composés issus de la dénitrification (Tableau IV.10).

Tableau IV.9 : Processus et taux de la dénitrification pour l'extension de l'ADM1 (Tugtas *et al.*, 2006)

Composé →		i	4	5	6	7	8	10	12	13	37	38	39	40	Taux du process (ρ_j , kgDCO.m ⁻³ .jour ⁻¹)
j	Process ↓		S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{IC}	S _{IN}	X _c	S _{noa}	S _{noi}	S _{n2}	X _{bh}	
8-1	Consommation du valérate avec	NO ₃ ⁻	-1					$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,8-1}$	-Y _{c4} .N _{bac}			-(1-Y _{c4})/1,14	(1-Y _{c4})/1,14	Y _{c4}	$k_{m,noa,va} \cdot \frac{S_{va}}{K_{S,noa,va} + S_{va}} \cdot \frac{S_{noa}}{K_{S,noa} + S_{noa}} \cdot X_{bh}$
8-2		NO ₂ ⁻	-1					$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,8-2}$	-Y _{c4} .N _{bac}				-(1-Y _{c4})/1,71	(1-Y _{c4})/1,71	Y _{c4}
9-1	Consommation du butyrate avec	NO ₃ ⁻		-1				$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,9-1}$	-Y _{c4} .N _{bac}			-(1-Y _{c4})/1,14	(1-Y _{c4})/1,14	Y _{c4}	$k_{m,noa,bu} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,noa,bu} + S_{bu}} \cdot \frac{S_{noa}}{K_{S,noa} + S_{noa}} \cdot X_{bh}$
9-2		NO ₂ ⁻		-1				$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,9-2}$	-Y _{c4} .N _{bac}				-(1-Y _{c4})/1,71	(1-Y _{c4})/1,71	Y _{c4}
10-1	Consommation du propionate avec	NO ₃ ⁻			-1			$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,10-1}$	-Y _{pro} .N _{bac}			-(1-Y _{pro})/1,14	(1-Y _{pro})/1,14	Y _{pro}	$k_{m,noa,pro} \cdot \frac{S_{pro}}{K_{S,noa,pro} + S_{pro}} \cdot \frac{S_{noa}}{K_{S,noa} + S_{noa}} \cdot X_{bh}$
10-2		NO ₂ ⁻			-1			$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,10-2}$	-Y _{pro} .N _{bac}				-(1-Y _{pro})/1,71	(1-Y _{pro})/1,71	Y _{pro}
11-1	Consommation de l'acétate avec	NO ₃ ⁻				-1		$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,11-1}$	-Y _{ac} .N _{bac}			-(1-Y _{ac})/1,14	(1-Y _{ac})/1,14	Y _{ac}	$k_{m,noa,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{K_{S,noa,ac} + S_{ac}} \cdot \frac{S_{noa}}{K_{S,noa} + S_{noa}} \cdot X_{bh}$
11-2		NO ₂ ⁻				-1		$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,11-2}$	-Y _{ac} .N _{bac}				-(1-Y _{ac})/1,71	(1-Y _{ac})/1,71	Y _{ac}
12-1	Consommation de l'hydrogène avec	NO ₃ ⁻					-1	$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,12-1}$	-Y _{h2} .N _{bac}			-(1-Y _{h2})/1,14	(1-Y _{h2})/1,14	Y _{h2}	$k_{m,noa,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_{S,noa,h2} + S_{h2}} \cdot \frac{S_{noa}}{K_{S,noa} + S_{noa}} \cdot X_{bh}$
12-2		NO ₂ ⁻					-1	$-\sum_{i=4-7,42} C_i \cdot V_{i,12-2}$	-Y _{h2} .N _{bac}				-(1-Y _{h2})/1,71	(1-Y _{h2})/1,71	Y _{h2}
20	Décès des dénitrifiantes									1				-1	$k_{dec} \cdot X_{bh} \cdot X_{bh}$

Tableau IV.10 : Implémentation des transferts liquides-gaz pour la dénitrification

Composé →		i	39	Taux du process (ρ_j , kgDCO.m ⁻³ .jour ⁻¹)
j	Process ↓		S _{n2}	
T39	Transfert de l'azote moléculaire		-1	$k_{La} \cdot (S_{liq,N2} - 28 \cdot K_{H,N2} \cdot \rho_{gaz,N2})$

IV.2 L'épuration de l'azote par boues activées

En 1982, un groupe de travail de l'IWA sur la modélisation mathématique des processus par boues activées a été créé afin d'établir une plate-forme commune pour le développement de futurs modèles. Ces travaux aboutirent en 1987 à la publication (Henze, 1987) de l'« Activated Sludge Model n°1 » (ASM 1), consensus international des connaissances cumulées depuis les années 1970. Il permet de modéliser le traitement de la pollution azotée et carbonée en fonction du temps. La structure de ce modèle consiste en l'identification des processus principaux et la sélection des expressions cinétiques et stœchiométriques appropriées. Proposé sous forme de matrice, ce modèle a permis la création d'une série de modèles améliorés ou dérivés (ASM 3, ASM 2d, PiWaT1).

De façon similaire au modèle ADM, les modèles ASM sont articulés autour de substrats solubles, notés S_i , et de substrat particulaire ou lentement biodégradable X_i . Ces modèles retranscrivent les mécanismes de croissance des biomasses hétérotrophes et autotrophes via six mécanismes principaux :

- Hydrolyse du substrat,
- Croissance des hétérotrophes en aérobie par consommation du substrat,
- Croissance des autotrophes en aérobie par oxydation de l'azote ammoniacal et des nitrites,
- Croissance des hétérotrophes en anoxie par réduction des oxydes d'azote,
- Décès de la biomasse hétérotrophe,
- Décès de la biomasse autotrophe.

Le modèle ASM1 est reconnu et utilisé à l'échelle internationale depuis plus de 15 ans (Choubert, 2002). Il est devenu une référence pour le traitement du carbone et de l'azote et est disponible dans tous les logiciels commerciaux. Aujourd'hui, il permet de prédire les performances de traitement et d'apporte une aide au dimensionnement, au démarrage et à la gestion de la station.

Cependant, dans le cas du traitement aérobie du lisier de porcs, et notamment lorsque l'on désire étudier la nitrification partielle (ou shunt des nitrates), ce modèle montre ses limites. En effet, n'ayant pas été conçu pour des effluents fortement chargés, le modèle ASM1 présente quelques défauts :

- Pas de distinction entre flore nitrifiante et flore nitrifiante,
- Pas de distinction entre cinétiques de dénitrification et dénitrification,
- Pas de distinction entre nitrate et nitrite,
- Mauvaise modélisation en cas de présence de nitrite (réoxydation des nitrites),

Ainsi, ce modèle ayant été conçu dans la volonté d'être une base commune aux futurs modèles dérivés, il est possible de leur apporter quelques modifications. Ainsi, Boursier (2003) a modifié le modèle ASM 1 afin de l'utiliser dans le cadre du traitement biologique de l'azote du lisier de porcs. L'ensemble des travaux et le calage du modèle ainsi développé (PiWaT1 : Piggery Wastewater Treatment model N°1) sont présentés par Béline *et al.* (2007).

IV.2.1 Nomenclature et expression des variables

Le modèle PiWaT1 utilise des variables d'état décrivant le comportement des composés solubles et/ou rapidement biodégradables (S) et particulaires et/ou lentement biodégradables (X). Un indice permet d'identifier la nature du composé : biomasse (b), hétérotrophe (h), autotrophe (a), azote (n), substrat (s), oxygène (o), inerte (i). Les composés organiques et les biomasses sont des concentrations exprimés en DCO. Les composés azotés sont en masse d'azote. Ces unités ont été retenues car elles permettent d'écrire des bilans en termes de transfert d'électrons et de bilan matières.

On distinguera deux familles de variables : les variables carbonées et les variables azotées.

IV.2.1.1 Variables carbonées

Les variables carbonées comprennent la matière organique inerte et biodégradable, ainsi que les biomasses hétérotrophes et autotrophes. La figure IV.4 décrit le fractionnement de la DCO totale correspondant aux variables carbonées.

Les fractions S_I et X_I (DCO Inerte) proviennent de l'influent alors que la fraction X_P est consécutive à la lyse bactérienne. Ces trois fractions se retrouvent également dans le modèle ASM1.

La DCO biodégradable est subdivisée selon la cinétique de dégradation afin de mieux modéliser dans le temps la demande en oxygène et la dénitrification. On distingue une fraction rapidement biodégradable (S_S) et une fraction lentement biodégradable (X_S). Ces deux fractions se retrouvent également dans le modèle ASM1

Enfin, la biomasse est décrite par 3 fractions DCO. Contrairement à ASM1 deux flores nitrifiantes sont différenciées : les autotrophes nitritantes (X_{BAI}) et les autotrophes nitratantes (X_{BAA}). La dénitrification est assurée par une flore dénitrifiante (X_{BH}).

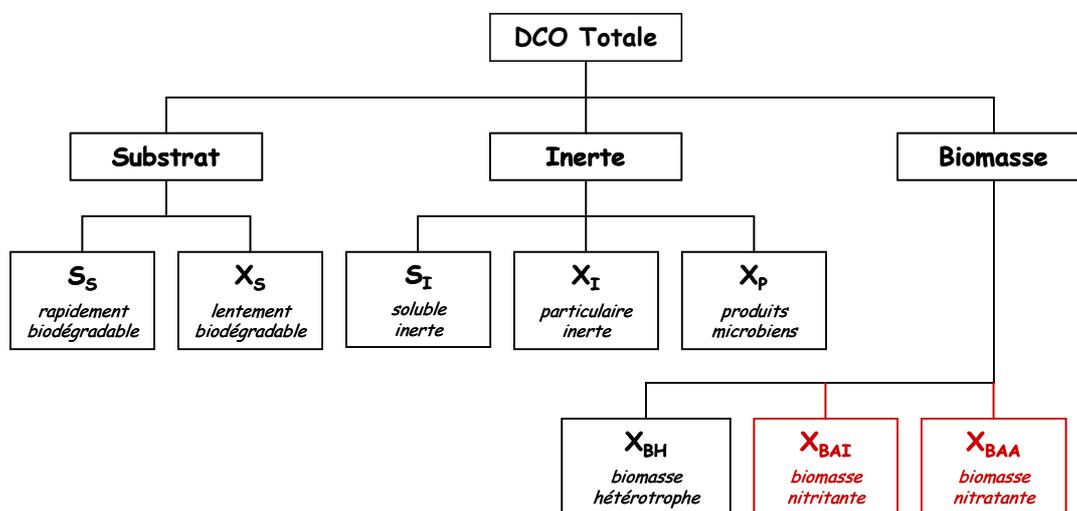


Figure IV.3 : Fractionnement de la DCO totale selon le modèle PiWaT1 (en rouge : modification par rapport à ASM1)

IV.2.1.2 Variables azotées

Le fractionnement de l'azote total est décrit sur la figure IV.5. Le fractionnement de l'azote organique est identique à sur celui de la DCO. En effet, l'azote organique est majoritairement inclus dans les molécules carbonées qui représentent la DCO et subit donc une dégradation simultanée. Ainsi il y a une fraction rapidement (S_{ND}) et lentement (X_{ND}) biodégradable. Il existe également une partie inerte particulaire (X_{NI}) remplaçant la fraction

inerte soluble du modèle ASM1 (S_{NI}). En effet, l'ensemble de l'azote organique soluble est considéré biodégradable (Boursier, 2003). En parallèle de la fraction organique, l'azote minéral est réparti entre l'ammoniac (S_{NH}), les nitrates (S_{NOA}) et les nitrites (S_{NOI}).

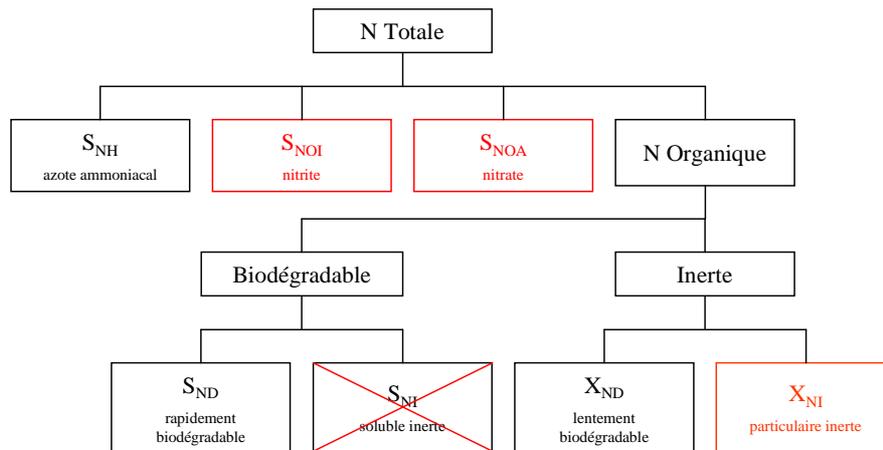


Figure IV.4 : Fractionnement de l'Azote total selon le modèle PiWaT1 (en rouge : modification par rapport à ASM1)

IV.2.2 Structure du modèle

IV.2.2.1 Processus biochimiques

Comme le modèle ASM1, le modèle PiWaT1 prend en compte cinq processus principaux qui retranscrivent les interactions entre les différentes fractions du modèle. Ces mécanismes sont présentés sur la figure IV.6.

Seules les variables X_I , X_{NI} , et S_I n'ont pas de processus biologiques associés. Cependant, X_I et X_{NI} participe avec X_P à la formation de boues dans le réacteur, alors que S_I sert de traceur dans le réacteur.

➤ La croissance des hétérotrophes

La biomasse hétérotrophe (X_{BH}), majoritaire dans la boue, croît sur le substrat carboné rapidement biodégradable (S_S , donneur d'électrons), aussi bien en anoxie qu'en aérobiose. L'accepteur d'électrons est alors soit l'oxygène (S_O), c'est la croissance aérobiose, soit les nitrates (S_{NOA}) et les nitrites (S_{NOI}), c'est la croissance anoxie ou dénitrification.

En anoxie, la vitesse de croissance est réduite par un coefficient η_g qui traduit le fait que les hétérotrophes ne sont pas toutes dénitrifiantes et/ou que leur métabolisme est ralenti.

Que ce soit en anoxie ou en aérobiose, la phase de croissance est limitée par le nutriment S_{NH} (assimilation)

Enfin, la croissance aérobiose consomme de l'azote ammoniacal (S_{NH}) ce qui est associé à une consommation de l'alcalinité (S_{alk}). En anoxie, la dénitrification produit de l'alcalinité.

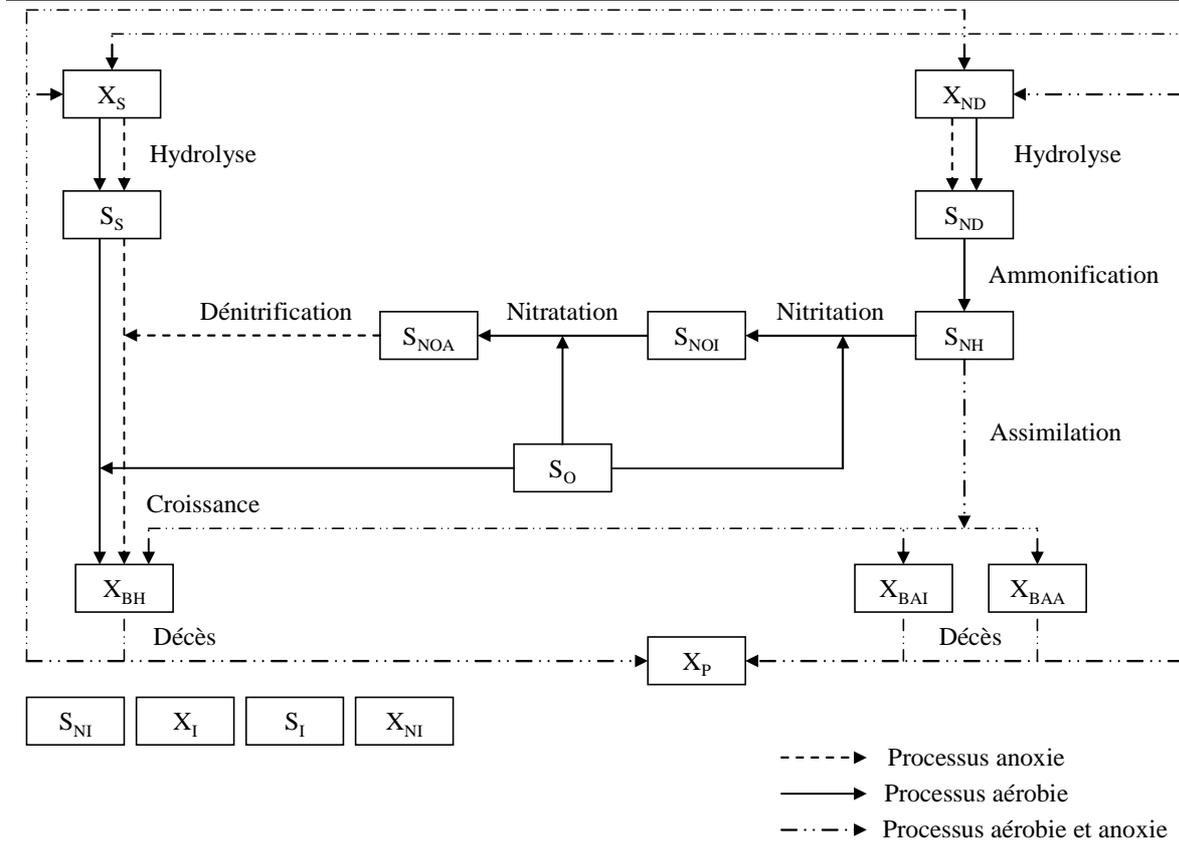


Figure IV.5 : Processus de transformation des variables d'états dans le modèle PiWaT1

➤ *La croissance des autotrophes*

Les biomasses autotrophes (X_{BAI} et X_{BAA}) utilisent respectivement l'ammoniac (S_{NH}) et le nitrite (S_{NOI}) comme donneur d'électrons (nitrification), et uniquement l'oxygène comme accepteur d'électrons. La nitrification est divisée en deux étapes de nitritation et de nitratation respectivement effectuées par une biomasse nitritante (X_{BAI}) et nitratante (X_{BAA}).

Les deux processus possèdent chacun leurs constantes cinétiques et stœchiométriques propres et sont limité par de faibles concentrations en oxygène (S_O), en nutriment (S_{NH}) et en substrat (S_{NH} et S_{NOI}).

La nitritation consomme de l'alcalinité.

➤ *Le décès de la biomasse*

Dans le modèle ASM1 et donc PiWaT1, l'ensemble des processus liés à la biomasse ne concernant pas la croissance est regroupé en un seul concept, celui de décès. Ainsi, les processus de décès de la biomasse regroupent la respiration endogène, la lyse, la prédation, la dormance,...

Le modèle PiWaT1 utilise pour décrire ce processus le concept de « mort-régénération ». Il est applicable en aérobie et en anoxie et n'implique pas directement la consommation d'accepteur d'électrons.

Ce processus considère qu'une fraction de la biomasse « morte » est biodégradable et devient utilisable pour la croissance de la biomasse hétérotrophe et autotrophe sous forme de S_S . Le reste est considéré comme une fraction inerte X_P .

➤ *L'hydrolyse du substrat*

Ce processus assure la transformation du substrat particulaire (X_S) en substrat soluble et utilisable directement par la biomasse hétérotrophe. Le substrat particulaire provient à la fois de l'influent et du décès de la biomasse.

Le taux d'hydrolyse est proportionnel à la concentration en biomasse hétérotrophe (X_{BH}) et est limité par le ratio X_S/X_{BH} . Le processus est également limité par la concentration en oxygène dissous (S_O) en aérobie, et par la concentration en nitrate (S_{NOA}) et nitrite (S_{NOI}) et par un facteur de réduction η_g en anoxie.

➤ *L'ammonification*

L'azote organique soluble (S_{ND}) produit lors de l'hydrolyse requiert une étape d'ammonification afin d'être utilisable par la biomasse pour la croissance (sous forme d'ammoniac). Ce processus se déroule de manière similaire en anoxie et en aérobie. Le taux du processus est proportionnel à la concentration en S_{ND} et génère de l'alcalinité.

IV.2.2.2 Expression des processus

L'ensemble des processus extra-cellulaires ont des cinétiques du premier ordre. La croissance des biomasses est représentée par des équations du type Monod, en relation avec la consommation du substrat via le rendement de cette dernière pour le substrat considéré (relation IV.21).

$$V_{i,J[\text{croissance}]} = V_{i,J[\text{consommation}]} / Y_j \quad (IV.21)$$

L'ensemble des processus sont alors exprimés sous forme de matrice comportant une ligne par processus et une colonne par composé, et présenté dans les tableaux IV.11 et IV.12.

Le modèle comporte ainsi 16 composés et 11 processus nécessitant l'utilisation de 26 paramètres (Tableau IV.13) parmi lesquels des constantes de demi-saturation (K_S) et des taux de croissance (μ).

Tableau IV.11 : Processus du modèle PiWaT1 (IWA Task Group on Mathematical Modelling for design and operation of biological wastewater treatment, 2000)

↓ j process	Composés i → Exprimés en →	1 S _i DCO	2 S _s DCO	3 X _i DCO	4 X _s DCO	5 X _{BH} DCO	6 X _{BAI} DCO	7 X _{BAA} DCO	8 X _P DCO	9 S _O DCO	10 S _{NOI} N	11 S _{NOA} N	12 S _{NH} N	13 S _{ND} N	14 X _{ND} N	15 X _{NI} N	16 S _{alk} mole
1 Croissance Aérobie des hétérotrophes			-1/Y _H			1				-(1-Y _H)/Y _H			-i _{BN}				-i _{XB} /14
2 Croissance anoxie des hétérotrophes avec S _{NOI}			-1/Y _{HD}			1					-(1-Y _{HD})/1,71*Y _{HD}		-i _{BN}				[(1-Y _{HD})/(14*1,71*Y _{HD})]- i _{XB} /14
3 Croissance anoxie des hétérotrophes avec S _{NOA}			-1/Y _{HD}			1					(1-Y _{HD})/1,14*Y _{HD}	-(1-Y _{HD})/1,14*Y _{HD}	-i _{BN}				-i _{XB}
4 Croissance aérobie de la biomasse nitrante							1			-(3,43-Y _{AI})/Y _{AI}	1/Y _{AI}		-i _{BN} -1/Y _{AI}				-(i _{XB} /14)-1/(7*Y _{AI})
5 Croissance aérobie de la biomasse nitrante								1		-(1,14-Y _{AA})/Y _{AA}	-1/Y _{AA}	1/Y _{AA}	-i _{BN}				-i _{XB}
6 Décès des hétérotrophes					1-f _P	-1			f _P						i _{BN} -(f _P *i _{BN})	f _P *i _{BN}	
7 Décès des nitrifiantes					1-f _P		-1		f _P						i _{BN} -(f _P *i _{BN})	f _P *i _{BN}	
8 Décès des nitrifiantes					1-f _P			-1	f _P						i _{BN} -(f _P *i _{BN})	f _P *i _{BN}	
9 Ammonification													1	-1			1/14
10 Hydrolyse					-1												
11 Hydrolyse du X _{ND}														1	-1		

Tableau IV.12 : Taux du modèle PiWaT1 (Béline et al., 2007)

Processus (j)	Taux du processus
1 Croissance aérobie des hétérotrophes	$\mu_H \cdot \left(\frac{S_s}{S_s + K_s} \right) \cdot \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OH}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) \cdot X_{BH}$
2 Croissance anoxie des hétérotrophes avec S _{NOI}	$\mu_H \cdot \eta_G \cdot \left(\frac{S_s}{S_s + K_s} \right) \cdot \left(\frac{K_{AD}}{S_O + K_{AD}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOI}}{S_{NOI} + K_{NOI}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOI}}{S_{NOI} + S_{NOA}} \right) \cdot X_{BH}$
3 Croissance anoxie des hétérotrophes avec S _{NOA}	$\mu_H \cdot \eta_G \cdot \left(\frac{S_s}{S_s + K_s} \right) \cdot \left(\frac{K_{AD}}{S_O + K_{AD}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOA}}{S_{NOA} + K_{NOA}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOA}}{S_{NOI} + S_{NOA}} \right) \cdot X_{BH}$
4 Croissance aérobie de la biomasse nitrante	$\mu_{AI} \cdot \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NAI}} \right) \cdot \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OAI}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) \cdot X_{BAI}$
5 Croissance aérobie de la biomasse nitrante	$\mu_{AI} \cdot \left(\frac{S_{NOI}}{S_{NOI} + K_{NAI}} \right) \cdot \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OAI}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} \right) \cdot X_{BAA}$
6 Décès des hétérotrophes	$b_H \cdot X_{BH}$
7 Décès des nitrifiantes	$b_{AI} \cdot X_{BAI}$
8 Décès des nitrifiantes	$b_{AA} \cdot X_{BAA}$
9 Ammonification	$k_A \cdot S_{ND} \cdot X_{BH}$
10 Hydrolyse	$K_H \cdot \left[\frac{S_O}{S_O + K_{OH}} + \eta_H \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOI}}{S_{NOI} + K_{NOI}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOI}}{S_{NOI} + S_{NOA}} \right) + \eta_H \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOA}}{S_{NOA} + K_{NOA}} \right) \cdot \left(\frac{S_{NOA}}{S_{NOI} + S_{NOA}} \right) \right] \cdot X_S$
11 Hydrolyse du X _{ND}	$j_{10} \cdot \frac{X_{ND}}{X_S}$

Tableau IV.13 : Paramètres et variables du modèle PiWaT1 (Béline *et al.*, 2007)

Constantes cinétiques			
k_a	Taux d'ammonification (à 20°C)	$m^3DCO.g^{-1}.j^{-1}$	0,08
η_h	Facteur de correction anoxie de l'hydrolyse	/	0,4
K_h	Taux maximum d'hydrolyse (20°C)	$g DCO.g^{-1}DCO.j^{-1}$	25
<i>Biomasse hétérotrophe :</i>			
η_g	Facteur de correction de la croissance anoxie	/	0,8
K_{OH}	Coefficient de demi-saturation aérobie pour O_2	$gO_2.m^{-3}$	0,05
K_{AD}	Coefficient de demi-saturation anoxie pour O_2	$gO_2.m^{-3}$	0,05
K_{NOA}	Coefficient de demi-saturation pour les nitrates	$gN.m^{-3}$	0,5
K_{NOI}	Coefficient de demi-saturation pour les nitrites	$gN.m^{-3}$	0,5
K_S	Coefficient de demi-saturation pour S_s	$gDCO.m^{-3}$	20
μ_H	Taux de croissance maximum (20°C)	j^{-1}	6
K_{NH}	Coefficient de demi-saturation pour S_{NH} comme nutriment	$gN.m^{-3}$	0,05
b_H	Taux de décès (20°C)	j^{-1}	0,62
<i>Biomasse autotrophe :</i>			
μ_{AA}	Taux de croissance maximum (20°C) des nitratantes	j^{-1}	0,79
μ_{AI}	Taux de croissance maximum (20°C) des nitritantes	j^{-1}	0,8
K_{NAI}	Coefficient de demi-saturation pour les nitrites	$gN.m^{-3}$	5
K_{NAA}	Coefficient de demi-saturation pour les nitrates	$gN.m^{-3}$	2,5
K_{OAI}	Coefficient de demi-saturation pour l' O_2 des nitritantes	$gO_2.m^{-3}$	0,3
K_{OAA}	Coefficient de demi-saturation pour l' O_2 des nitratantes	$gO_2.m^{-3}$	1,1
b_{AA}	Taux de décès (20°C) des nitratantes	j^{-1}	0,033
b_{AI}	Taux de décès (20°C) des nitritantes	j^{-1}	0,05
Constantes stœchiométriques			
Y_H	Rendement aérobie des hétérotrophes	$gDCO.g^{-1}DCO$	0,6
Y_{HD}	Rendement anoxie des hétérotrophes	$gDCO.g^{-1}DCO$	0,53
Y_{AI}	Rendement des nitritantes	$gDCO.g^{-1}DCO$	0,15
Y_{AA}	Rendement des nitratantes	$gDCO.g^{-1}N$	0,041
f_p	Fraction inerte de la biomasse	/	0,08
i_{BN}	Fraction d'azote dans la biomasse	$gN.g^{-1}DCO$	0,086

IV.3 Couplage des modèles aérobie et anaérobie

Afin de représenter les possibilités de couplage et de bypass du procédé DIGESTAERO, il est nécessaire de coupler le modèle ADM et le modèle ASM/PiWaT.

Cependant, le couplage de différents modèles est souvent source de problème. En effet chaque modèle a ses propres variables avec leurs propres constitutions élémentaires, ce qui rend le couplage délicat notamment par l'obligation de conservation de la matière. Deux approches, proposées par Volcke *et al.* (2006), peuvent alors être envisagées (Figure IV.7). La première est de créer un super-modèle comprenant l'ensemble des variables des sous-modèles. Cependant, cela augmente la complexité du modèle et produit des variables inutiles dans chaque sous-modèle. La deuxième solution est de créer une interface entre les deux modèles. Ainsi, les modèles restent différenciés et non-modifiés. Seule l'interface doit être développée afin de mettre en relation les variables des deux modèles.

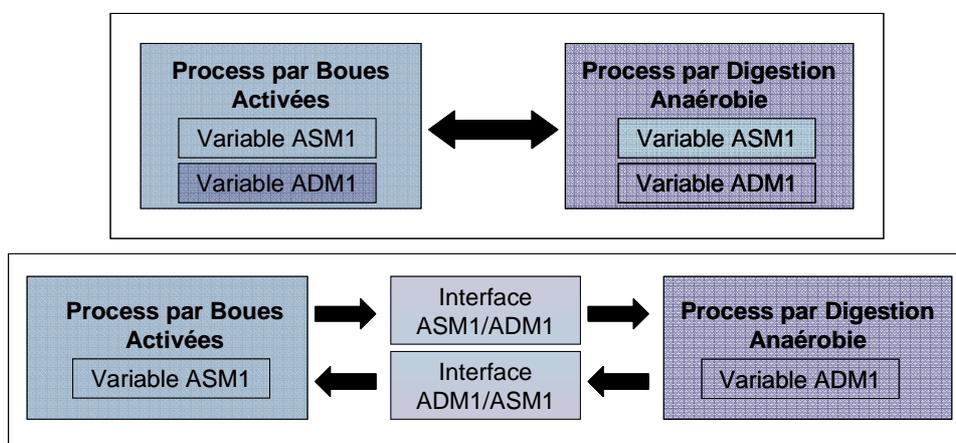


Figure IV.6 : Approches du couplage ASM-ADM (Volcke *et al.*, 2006)

Comme cela l'a été précisé dans ce chapitre, les modèles ADM1 et ASM1 sont largement reconnus au niveau de la communauté scientifique. De plus, le modèle PiWaT1, version modifiée d'ASM1, a déjà été calibré pour du lisier (Béline *et al.*, 2007). Ainsi il apparait plus judicieux d'utiliser ces modèles sans modification majeure et donc de développer une approche de couplage par interface, représentée sur la figure IV.8.

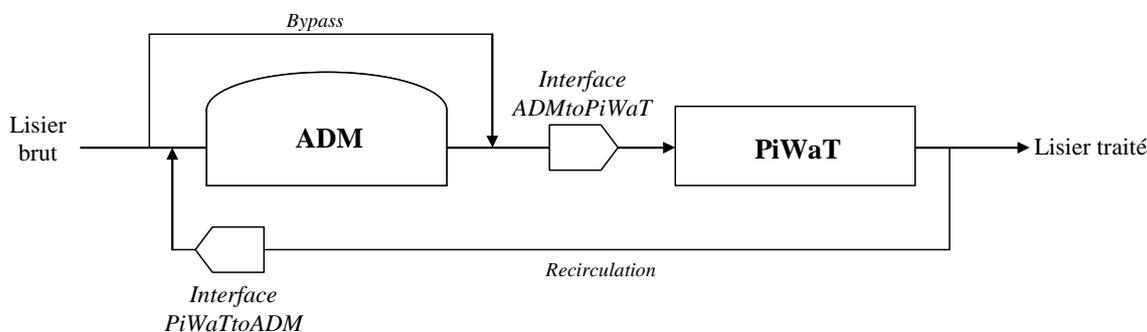


Figure IV.7 : Principe du couplage par interfaçage

Deux méthodologies peuvent alors être utilisées. La méthode CBIM (Continuity Based Interfacing Method) développée par Vanrolleghemen *et al.* (2005) propose de réaliser un

interfaçage en s'intéressant à l'équilibre des charges et des masses de chaque élément (C, H, O, N et P). Cependant cette méthode nécessite de caractériser en détail l'influent et les variables du modèle. Elle est donc difficilement applicable sur du lisier à partir des outils analytique de routine. Une seconde approche, MCN (Maximizing total COD and Nitrogen), développée par Copp *et al.* (2003), propose de ne prendre en compte que l'équilibre en DCO et en N à l'interface. Plus descriptive, cette approche à l'avantage d'être réaliste d'un point de vue analytique.

Enfin, même si la méthode CBIM est plus juste d'un point de vue théorique, Zaher *et al.* (2007) indiquent que l'interface MCN à l'avantage d'être plus facile à créer et à comprendre tout en précisant que les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats.

L'interface MCN sera donc utiliser pour réaliser nos interfaces.

IV.3.1 Fractionnement de la matière

Le recensement et la corrélation des variables des 2 modèles exposés dans le tableau IV.14 montrent des différences importantes notamment en termes d'unité et de fractionnement de la « matière ». Ainsi, le modèle ADM1 possède des fractions de DCO plus détaillées ainsi que des fractions gazeuses, exprimées en kgDCO.m⁻³. Les fractions azotées organiques liées à la DCO sont considérées comme une fraction de la DCO dans ADM1 alors qu'elles sont indépendantes dans PiWaT1.

Cependant, dans chaque modèle, la DCO totale et l'Azote total peuvent être calculés à partir des différentes fractions proposées. A partir de ces bilans illustrés par les relations IV.22 à IV.29, les deux modèles peuvent alors être associés en utilisant la méthodologie décrite par Copp *et al.* (2003).

Dans ASM modifié (PiWaT1) :

$$DCO_{soluble} = S_I + S_S \quad (IV.22)$$

$$DCO_{particulaire} = X_I + X_S + X_{BH} + X_{BAA} + X_{BAI} + X_P \quad (IV.23)$$

$$DCO_{total} = DCO_{particulaire} + DCO_{soluble} \quad (IV.24)$$

$$NTK = S_{NH} + S_{ND} + X_{ND} + i_{XB} \cdot (X_{BH} + X_{BAA} + X_{BAI}) + X_{NI} \quad (IV.25)$$

Dans ADM1 modifié :

$$DCO_{soluble} = S_I + S_{su} + S_{aa} + S_{fa} + S_{va} + S_{bu} + S_{pro} + S_{ac} + S_{h2} + S_{ch4} \quad (IV.26)$$

$$DCO_{particulaire} = X_I + X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2} + X_{BH} + X_c + X_{ch} + X_{pr} + X_{li} \quad (IV.27)$$

$$DCO_{total} = DCO_{particulaire} + DCO_{soluble} \quad (IV.28)$$

$$NTK = S_{IN} + N_{XC} \cdot X_C + N_I \cdot (S_I + X_I) + N_{aa} \cdot (X_{pr} + S_{aa}) + S_{NOI} + S_{NOA} + S_{N2} \dots \dots \dots N_{bac} \cdot (X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2} + X_{BH}) \quad (IV.29)$$

Tableau IV.14 : Description des variables d'état des modèles modifiés ADM et ASM

	<u>ADM modifié</u>			<u>ASM modifié</u>		
	Composés	Abbr.	Unités	Composés	Abbr.	Unités
Fractions Solubles	Matières solubles inertes	S_I	kgDCO.m^{-3}	Matières organiques soluble inertes	S_I	gDCO.m^{-3}
	Valérate	S_{va}	kgDCO.m^{-3}	Matières organiques soluble/rapidement biodégradable	S_S	gDCO.m^{-3}
	Butyrate	S_{bu}	kgDCO.m^{-3}			
	Propionate	S_{pro}	kgDCO.m^{-3}			
	Acétate	S_{ac}	kgDCO.m^{-3}			
	Monosaccharides	S_{su}	kgDCO.m^{-3}			
	Acides aminés	S_{aa}	kgDCO.m^{-3}			
	Acides gras longues chaînes	S_{fa}	kgDCO.m^{-3}			
	Azote inorganique	S_{IN}	kmoleN.m^{-3}	Azote ammoniacal	S_{NH}	gN.m^{-3}
	Nitrite	S_{NOI}	kgN.m^{-3}	Nitrite	S_{NOI}	gN.m^{-3}
	Nitrate	S_{NOA}	kgN.m^{-3}	Nitrate	S_{NOA}	gN.m^{-3}
				Azote organique soluble biodégradable	S_{ND}	gN.m^{-3}
	Carbone Inorganique	S_{IC}	kmoleC.m^{-3}	Alcalinité	S_{alk}	kmoleC.m^{-3}
Fractions Particulaires	Matières particulaires inertes	X_I	kgDCO.m^{-3}	Matière organique particulaire inerte	X_I	gDCOm^{-3}
	Macromolécules composites complexes	X_c	kgDCO.m^{-3}	Matière organique particulaire/lentement biodégradable	X_S	gDCO.m^{-3}
	Sucres complexes	X_{ch}	kgDCO.m^{-3}			
	Protéines	X_{pr}	kgDCO.m^{-3}			
	Lipides	X_{li}	kgDCO.m^{-3}			
	Biomasse hétérotrophe dénitrifiante	X_{BH}	kgDCO.m^{-3}	Biomasse hétérotrophe dénitrifiante	X_H	gDCO.m^{-3}
	Biomasse dégradant les sucres	X_{su}	kgDCO.m^{-3}	Biomasse autotrophe nitritante	X_{AA}	gDCO.m^{-3}
	Biomasse dégradant les acides aminés	X_{aa}	kgDCO.m^{-3}	Biomasse autotrophe nitratante	X_{AI}	gDCO.m^{-3}
	Biomasse dégradant les LCFA	X_{fa}	kgDCO.m^{-3}	Particulaire inerte provenat de la biomasse	X_P	gDCO.m^{-3}
	Biomasse dégradant les AGV en C_{4+}	X_{c4}	kgDCO.m^{-3}	Azote organique particulaire biodégradable	X_{ND}	gN.m^{-3}
	Biomasse dégradant le propionate	X_{pro}	kgDCO.m^{-3}	Azote organique particulaire inerte	X_{NI}	gN.m^{-3}
	Biomasse dégradant l'acétate	X_{ac}	kgDCO.m^{-3}			
	Biomasse dégradant l'hydrogène	X_{h2}	kgDCO.m^{-3}	Oxygène dissous	S_O	gDCO.m^{-3}
	Fractions Gazeuses	Hydrogène	S_{h2}	kgDCO.m^{-3}		
Méthane		S_{ch4}	kgDCO.m^{-3}			
Azote moléculaire		S_{n2}	kgDCO.m^{-3}			

La DCO totale et l'Azote total sont donc déterminés pour les composés du modèle d'origine et peuvent ainsi être distribués dans les composés du modèle destinataire. La distribution est réalisée par étape dans le but de maximiser certains composés dans un ordre déterminé. Elle est réalisée de façon à ce que l'équilibre en DCO soit maintenu. Les différences en NTK sont équilibrées par l'azote ammoniacal présent dans les deux modèles.

IV.3.2 Interfaçage PiWaT1 vers ADM1 (PiWaTtoADM)

L'objectif principal de cette interface est de maximiser la répartition de la DCO et de l'azote dans les composés organiques azotés (acides aminés et protéines). Cette interface inclut également un certain degré de liberté permettant d'ajuster les bilans matières entre les 2 modèles. Ainsi, les composés sans azote (S_{su} , X_{ch} et X_{li}) et sans carbone (S_{IN}) sont utilisés pour boucler respectivement les bilans carbonés et azotés.

En premier lieu, l'interfaçage nécessite de supprimer la fraction d'oxygène dissous (S_o) issu de PiWaT. En effet l'oxygène dissous est un accepteur d'électrons réduit instantanément dans le digesteur. Il est donc considéré comme ayant une DCO négative soustraite à la DCO totale entrante. Cette demande est donc retranchée en priorité du S_s , puis si le S_s est insuffisant du X_s , du X_{BH} , et enfin du X_{BAI} et X_{BAA} (Figure IV.9).

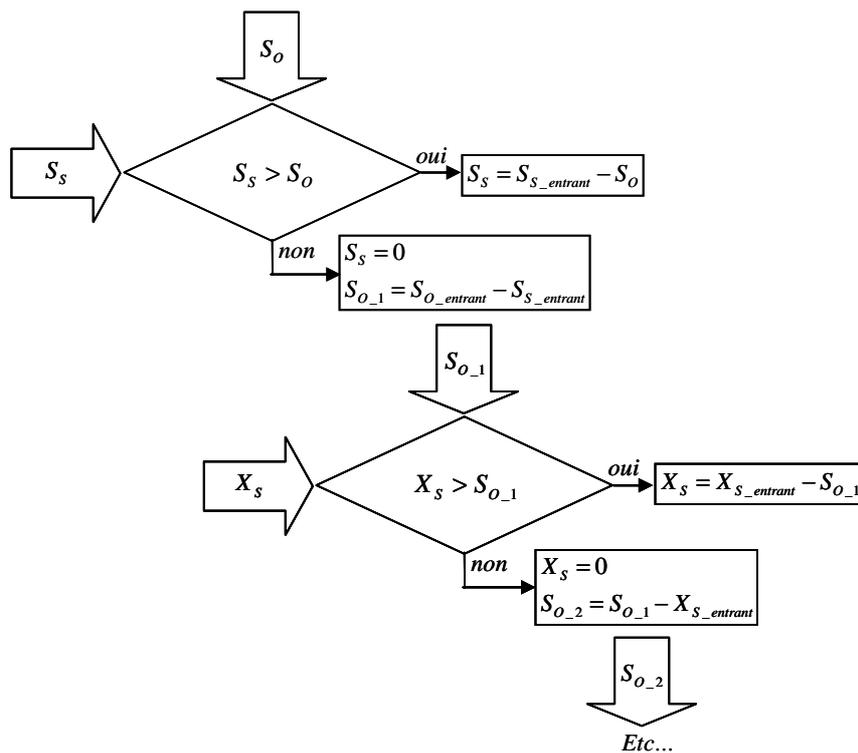


Figure IV.8 : Schéma de soustraction de la demande en DCO

Dans un deuxième temps l'azote organique soluble (S_{ND}) est considéré comme des acides aminés (S_{AA}) tant qu'il y a du S_s disponible (Figure IV.10). Le reste du S_{ND} est ensuite considéré comme azote inorganique (S_{IN}). Le reste du S_s est considéré comme étant des monosaccharides (S_{SU}).

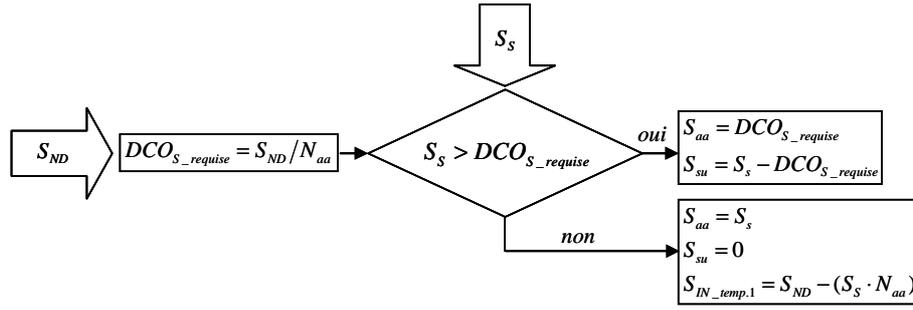


Figure IV.9 : Schéma de répartition de l'azote organique soluble (S_{ND})

L'azote organique particulaire (X_{ND}) est considéré temporairement comme des protéines ($X_{pr_temp.1}$) tant qu'il y a du X_S disponible (Figure IV.11). S'il reste du X_S , celui-ci est réparti temporairement entre les sucres complexes ($X_{ch_temp.1}$) et les lipides ($X_{li_temp.1}$) en fonction d'un fractionnement prédéfini (f_{li_xs}). S'il reste du X_{ND} , celui-ci est inclus dans un pool d'azote organique particulaire restant ($N_{X_restant}$).

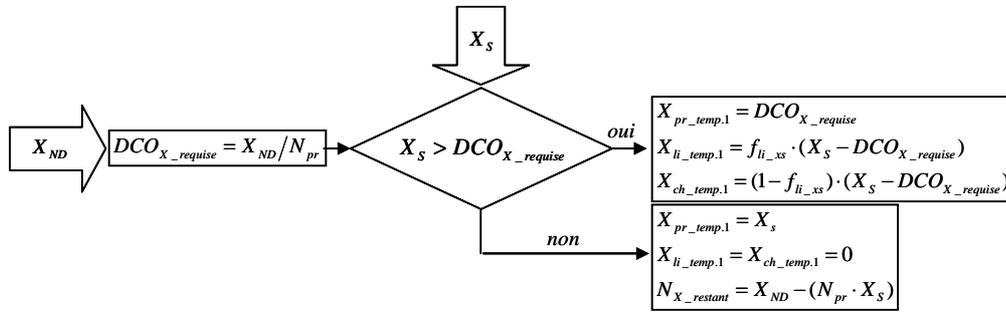


Figure IV.10 : Schéma de répartition de l'azote organique particulaire (X_{ND})

Dans le digesteur, la biomasse autotrophe (X_{BAI} et X_{BAA} soit X_{BA}) est considérée comme un substrat particulaire lentement biodégradable (ou X_S). Ainsi, une partie (f_{xi_xba}) de la biomasse est assimilée à du particulaire inerte (X_{BA_inerte}) alors que le reste est biodégradable (X_{BA_bio}) et est réparti comme du X_S (Figure IV.12) : tout d'abord les protéines en fonction du X_{ND} restant, puis les lipides et les glucides.

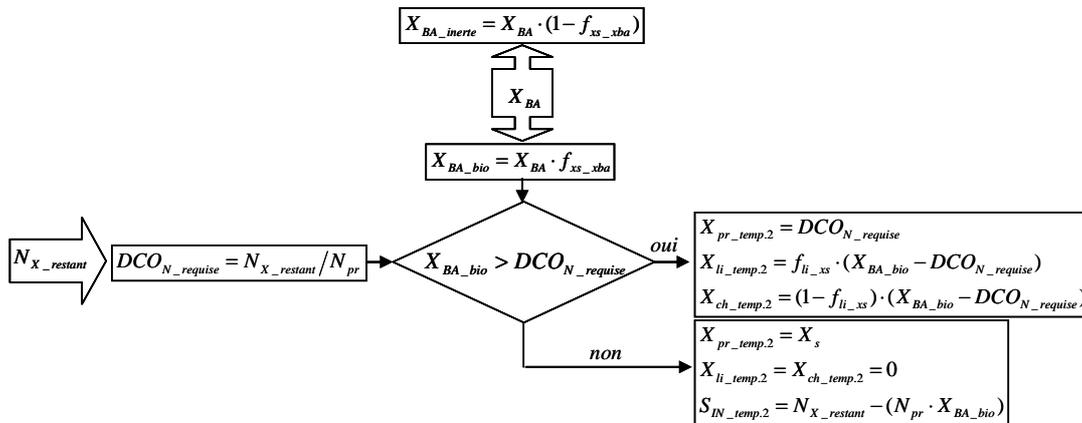


Figure IV.11 : Schéma de répartition de la biomasse autotrophe

Une fraction ($1-f_{BH_inerte}$) des hétérotrophes est considéré active dans le digesteur et est donc directement réparti dans la fraction X_{BH} d'ADM pendant que la fraction « non-active » suit le schéma réactionnel de la biomasse autotrophe décrit sur la figure IV.12.

Les fractions S_{IN} , X_{pr} , X_{li} et X_{ch} peuvent alors être déterminé respectivement d'après les relations IV.30, IV.31, IV.32 et IV.33.

$$S_{IN} = S_{IN_temp.1} + S_{IN_temp.2} + S_{NH} \quad (IV.30)$$

$$X_{pr} = X_{pr_temp.1} + X_{pr_temp.2} \quad (IV.31)$$

$$X_{li} = X_{li_temp.1} + X_{li_temp.2} \quad (IV.32)$$

$$X_{ch} = X_{ch_temp.1} + X_{ch_temp.2} \quad (IV.33)$$

Les fractions inertes sont considérées comme ayant les mêmes teneurs en azote dans ADM et PiWaT. Le bilan sur l'inerte est alors décrit par les relations IV.34 et IV.35.

$$S_{I_ADM} = S_{I_ASM} \quad (IV.34)$$

$$X_{I_ADM} = X_{I_ASM} + X_P + X_{biom_inerte} \quad (IV.35)$$

Cette dernière hypothèse considérant que les fractions inertes en aérobie et en anaérobie soient similaires a été récemment confirmée par Ekama *et al.* (2007).

Enfin, les nitrites (S_{NOI}) et les nitrates (S_{NOA}) sont directement envoyés dans ADM. Le reste des fractions est considéré comme nul.

IV.3.3 Interfaçage ADM1 vers PiWaT1 : (ADMtoPiWaT)

Les fractions gazeuses (S_{CH_4} , S_{H_2} et S_{N_2}) de l'effluent issu du digesteur sont rapidement strippées et ne sont donc pas considéré dans cette interface.

Les nitrites (S_{NOI}), les nitrates (S_{NOA}) et les fractions inertes soluble et particulaire (S_I et X_I) sont directement transférés dans les fractions similaires de PiWaT.

Une fraction (f_{BH_active}) des hétérotrophes est considéré active dans le réacteur aérobie et est donc directement répartie dans la fraction X_{BH} de PiWaT pendant que la fraction « non-active » est assimilé à du X_S .

Les fractions solubles biodégradables d'ADM sont sommées et transformées en substrat rapidement biodégradable (S_S) dans PiWaT. De la même manière, les fractions particulières deviennent du X_S dans ASM. Les relations IV.36 et IV.37 illustrent ce transfert.

$$S_s = S_{su} + S_{aa} + S_{fa} + S_{va} + S_{bu} + S_{pro} + S_{ac} \quad (IV.36)$$

$$X_S = (1 - f_{BH_active}) \cdot X_{BH} + X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2} + X_C + X_{ch} + X_{pr} + X_{li} \quad (IV.37)$$

L'azote inorganique (S_{IN}) est directement converti en azote ammoniacal (S_{NH}). L'azote organique soluble (S_{ND}) est issu des acides aminés (S_{aa}) et de la fraction soluble inerte (S_I). De même, l'azote organique particulaire (X_{ND}) est issu des fractions particulières excepté la fraction inerte. Les relations IV.38 et IV.39 illustrent ces correspondances. L'azote particulaire inerte (X_{NI}) est issu de la fraction particulaire inerte (X_I)

$$S_{ND} = (N_I \cdot S_I) + (N_{aa} \cdot S_{aa}) \quad (IV.38)$$

$$X_{ND} = (N_{XC} \cdot X_C) + (N_{aa} \cdot X_{pr}) + N_{bac} \cdot (X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2} + X_{BH}) \quad (IV.39)$$

Enfin, les fractions restantes (S_O , X_{BAA} , X_{BAI} et X_P) sont considérées comme nulles.

IV.3.4 Continuité des charges à l'interface

Le pH et l'alcalinité ont une très grande importance au cours des processus de digestion anaérobie. Il convient donc de les modéliser avec soin. Ainsi, afin de finaliser l'interface, il est important de prendre en compte l'équilibre des charges d'un côté et de l'autre de l'interface, afin de garantir la continuité de celle-ci et de calculer l'alcalinité dans les deux modèles (S_{alk} et S_{IC}). La continuité des charges à travers l'interface est décrite par la relation IV.40.

$$[S_{alk} \cdot \alpha_{alk}^{ch} + S_{NH} \cdot \alpha_{NH}^{ch} + S_{NOx} \cdot \alpha_{NOx}^{ch}]_{PiWaT1} = [S_{AGV} \cdot \alpha_{AGV}^{ch} + S_{IN} \cdot \alpha_{IN}^{ch} + S_{IC} \cdot \alpha_{IC}^{ch} + S_{NOx} \cdot \alpha_{NOx}^{ch}]_{ADMdénit} \quad (IV.40)$$

S_i représente la concentration d'un composé i et α_i^{ch} fait référence à la charge de ce composé et dépend du pH et du pKa selon les relations IV.41 à IV.46.

$$\alpha_{AGV}^{ch} = \frac{-1/M_{AGV}}{1+10^{pK_a-pH_{ADM}}} \quad (IV.41)$$

$$\alpha_{NOI}^{ch} = \frac{10^{pK_a-pH_{ADM}}}{1+10^{pK_a-pH_{ADM}}} \quad (IV.42)$$

$$\alpha_{IC}^{ch} = \frac{-1}{1+10^{pK_a-pH_{ADM}}} \quad (IV.43)$$

$$\alpha_{NOA}^{ch} = -1 \quad (IV.44)$$

$$\alpha_{IN}^{ch} = \frac{10^{pK_a-pH_{ADM}}}{1+10^{pK_a-pH_{ADM}}} \quad (IV.45)$$

$$\alpha_{NH}^{ch} = 1 \quad (IV.46)$$

Ainsi, pour l'interface ADMtoPiWaT, l'alcalinité s'exprime selon la relation IV.47.

$$S_{alk} = \frac{[S_{AGV} \cdot \alpha_{AGV}^{ch} + S_{IN} \cdot \alpha_{IN}^{ch} + S_{IC} \cdot \alpha_{IC}^{ch} + S_{NOx} \cdot \alpha_{NOx}^{ch}]_{ADMdénit} - [S_{NH} \cdot \alpha_{NH}^{ch} + S_{NOx} \cdot \alpha_{NOx}^{ch}]_{PiWaT1}}{\alpha_{alk}^{ch}} \quad (IV.47)$$

Le pH n'étant pas inclus dans le modèle PiWaT1, nous avons considéré, pour ce calcul, un pH constant en sortie de réacteur aérobie et égal à 8.

De même, pour l'interface PiWaTtoADM, l'alcalinité s'exprime selon la relation IV.48:

$$S_{IC} = \frac{[S_{alk} \cdot \alpha_{alk}^{ch} + S_{NH} \cdot \alpha_{NH}^{ch} + S_{NOx} \cdot \alpha_{NOx}^{ch}]_{PiWaT1} - [S_{AGV} \cdot \alpha_{AGV}^{ch} + S_{IC} \cdot \alpha_{IN}^{ch} + S_{NOx} \cdot \alpha_{NOx}^{ch}]_{ADMdénit}}{\alpha_{IC}^{ch}} \quad (IV.48)$$

IV.4 Vérification du modèle DIGESTAERO

Les « sous-modèles » ADM et PiWaT composant le modèle DIGESTAERO ont été modifiés pour être conformes à nos besoins : distinction nitrite/nitrate et intégration de la dénitrification dans le digesteur. De plus, les deux sous-modèles ont été couplés sur la base d'hypothèses préalablement décrites. L'ensemble de ces modifications apportées doit donc être vérifié mathématiquement afin de garantir la justesse de la modélisation, notamment au niveau de la conservation de l'azote et de la DCO. De même, et dans l'optique d'un calage ultérieure, les paramètres sensibles du modèles doivent être identifiés. Dans ce cadre, une configuration proche des conditions expérimentales a été implémentée sous un logiciel de calcul numérique.

IV.4.1 Domaine de vérification

IV.4.1.1 Configuration d'étude

Afin d'évaluer la justesse et la sensibilité du modèle DIGESTAERO, la filière présentée sur la figure IV.13 a été implémentée. Le taux de recirculation et le taux de bypass appliqués sont respectivement de 3 fois et 0,5 fois le débit entrant, fixé à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Le temps de rétention hydraulique pour le réacteur anoxie/anaérobie et aérobie/anoxie sont respectivement de 12 et 10 jours.

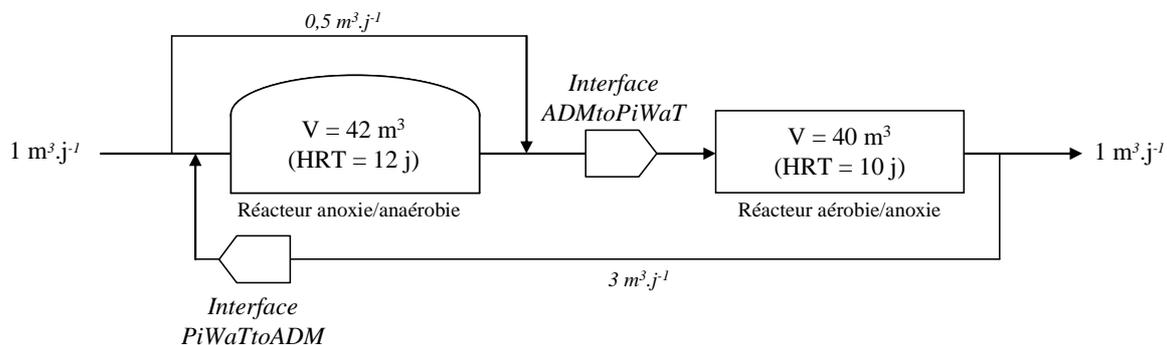


Figure IV.12 : Configuration de la filière DIGESTAERO

Les réacteurs sont de type CSTR à alimentation discontinue fonctionnant sur 2 cycles de 12 heures par jour. Il n'y a ni décantation ni recirculation des boues et donc les temps de séjour hydraulique et de rétention des boues sont égaux.

L'alimentation du digesteur est réalisée en 0,1 heure suivie de 11,8 heures de contact anaérobie. Le soutirage est également réalisé en 0,1 heure en direction du réacteur aérobie/anoxique. La température du digesteur est considérée comme constante et égale à 35°C .

L'alimentation du réacteur aérobie/anoxique est réalisée en 0,1 heure suivie de 5,9 heures de phase anoxique et de 5,9 heures de phase aérobie. Enfin, le soutirage est effectué en 0,1 heure. Durant la période aérobie, le transfert de l'oxygène est modélisé en utilisant un k_{La} de 500 h^{-1} . La température du réacteur est considérée comme constante et égale à 30°C .

IV.4.1.2 Caractéristiques du lisier brut

Les caractéristiques de l'influent utilisé pour la simulation sont présentées dans le tableau IV.15. La DCO totale est de 52 kgDCO.m⁻³ composée à 57% d'inerte et 43% de biodégradable. Cette dernière est principalement composée de fractions solubles et d'acides gras volatils (77%). La teneur en azote organique est égale à 1,036 kgN.m⁻³ et composé à 81% d'inerte et à 19% de biodégradable. La charge en azote minérale est équivalente à 2,394 kgN.m⁻³. Les caractéristiques de cet effluent sont proches des valeurs d'un lisier de porcs moyen déterminées par Boursier *et al.* (2005) et représentatifs du domaine d'étude.

Tableau IV.15 : Fractionnement du lisier brut influent

Fractions	DCO Biodégradable						DCO Inerte		Autre		
	S _{SU} kgDCO.m ⁻³	S _{BU} kgDCO.m ⁻³	S _{PRO} kgDCO.m ⁻³	S _{AC} kgDCO.m ⁻³	X _{LI} kgDCO.m ⁻³	X _{CH} kgDCO.m ⁻³	X _{PR} kgDCO.m ⁻³	S _I kgDCO.m ⁻³	X _I kgDCO.m ⁻³	S _{IC} kmoleN.m ⁻³	S _{IN} kmoleN.m ⁻³
Valeur	7,0	2,0	3,0	5,0	1,5	1,5	2,0	3,0	27,0	0,3	0,171

IV.4.1.3 Implémentation du modèle

Le modèle PiWaT1 a été implémenté suivant les valeurs calées et optimisées pour le traitement aérobie du lisier proposées par Béline *et al.* (2007). Ces valeurs ont été présentées préalablement dans le tableau IV.12.

Le modèle ADM1 modifié a été implémenté suivant des valeurs par défaut issues de la littérature. Les paramètres concernant le modèle d'origine sont issus des travaux de Batstone *et al.* (2003) sur la digestion thermophile de lisier bovin. Les paramètres concernant la dénitrification dans le modèle ADM1 sont issus des travaux de Béline *et al.* (2007) sur la modélisation du traitement aérobie de l'azote du lisier de porcs par nitrification/dénitrification.

Dans les deux cas, ces paramètres ont été obtenus dans des conditions différentes de celles appliquées dans cette étude. On ne pourra donc pas les considérer comme représentatifs bien que l'ordre de grandeur des valeurs le soit. Cependant, la vérification mathématique du modèle n'est pas affectée par cette considération. Ces valeurs sont présentées dans le tableau IV.16.

Les paramètres des interfaces ADMtoPiWaT et PiWaTtoADM sont présentés dans le tableau IV.17.

N_{aa}, N_{xc}, N_{bac} et N_I correspondent à la teneur en azote respectivement des acides aminés, des macromolécules complexes, de la biomasse et de l'inerte d'ADM. Ces valeurs font référence aux valeurs par défaut proposées par le rapport scientifique IWA sur l'ADM1 (Batstone *et al.*, 2002).

f_{li_xs} représente la teneur en lipides de la fraction X_S d'ASM. Ce paramètre est identique à la teneur en lipides du X_C présent dans ADM1.

Tableau IV.16 : Valeurs des paramètres ADM1 (1/2)

<u>Désintégration & Hydrolyse</u>			<u>Consommation des acides aminés</u>		
k_{dis}	j^{-1}	1	k_{m_aa}	$kgDCO_{S_{aa}}, kg^{-1}DCO_{X_{aa}}, j^{-1}$	50
$f_{SI,XC}$	-	0,1	K_{S_aa}	$kgDCO_{S_{aa}}, m^{-3}$	0,5
$f_{XI,XC}$	-	0,35	Y_{aa}	$kgDCO_{X_{aa}}, kg^{-1}DCO_{S_{aa}}$	0,08
$f_{ch,XC}$	-	0,15	k_{dec_Xaa}	j^{-1}	0,02
$f_{pr,XC}$	-	0,15	$f_{va,aa}$	-	0,23
$f_{li,XC}$	-	0,25	$f_{bu,aa}$	-	0,26
k_{hyd_ch}	j^{-1}	10	$f_{pro,aa}$	-	0,05
k_{hyd_pr}	j^{-1}	10	$f_{ac,aa}$	-	0,4
k_{hyd_li}	j^{-1}	12	$f_{h2,aa}$	-	0,06
$f_{fa,li}$	-	0,95	<u>Consommation des LCFA</u>		
<u>Paramètres Globaux</u>			k_{m_fa}	$kgDCO_{S_{fa}}, kg^{-1}DCO_{X_{fa}}, j^{-1}$	2
K_{S_IN}	$kmoleN.m^{-3}$	1.10^{-4}	K_{S_fa}	$kgDCO_{S_{fa}}, m^{-3}$	0,4
pH_{UL_aa}	-	5,5	Y_{fa}	$kgDCO_{X_{fa}}, kg^{-1}COD_{S_{fa}}$	0,06
pH_{LL_aa}	-	4	$K_{I,H2_fa}$	$kgDCO_{S_{h2}}, m^{-3}$	3.10^{-5}
$K_{I,noa}$	$kgN.m^{-3}$	-	k_{dec_Xfa}	j^{-1}	0,04
$K_{I,noi}$	$kgN.m^{-3}$	-	<u>Consommation du valérate/butyrate</u>		
<u>Consommation des sucres</u>			- Pour la digestion anaérobie		
k_{m_su}	$kgDCO_{S_{su}}, kg^{-1}DCO_{X_{su}}, j^{-1}$	70	k_{m_c4}	$kgDCO_{S_{c4}}, kg^{-1}DCO_{X_{c4}}, j^{-1}$	43
K_{S_su}	$kgDCO_{S_{su}}, m^{-3}$	1	K_{S_c4}	$kgDCO_{S_{c4}}, m^{-3}$	0,4
Y_{su}	$kgDCO_{X_{su}}, kg^{-1}DCO_{S_{su}}$	0,1	Y_{c4}	$kgDCO_{X_{c4}}, kg^{-1}DCO_{S_{c4}}$	0,06
k_{dec_Xsu}	j^{-1}	0,04	$K_{I,H2_c4}$	$kgDCO_{S_{h2}}, m^{-3}$	3.10^{-5}
$f_{bu,su}$	-	0,132	k_{dec_Xc4}	j^{-1}	0,45
$f_{pro,su}$	-	0,269	- Pour la dénitrification		
$f_{ac,su}$	-	0,407	$k_{m_noa_c4}$	$kgDCO_{S_{c4}}, kg^{-1}DCO_{X_{bh}}, j^{-1}$	11,3
$f_{h2,su}$	-	0,192	$k_{m_noi_c4}$	$kgDCO_{S_{c4}}, kg^{-1}DCO_{X_{bh}}, j^{-1}$	11,3
			$K_{S_noa_c4}$	$kgDCO_{S_{c4}}, m^{-3}$	0,02
			$K_{S_noi_c4}$	$kgDCO_{S_{c4}}, m^{-3}$	0,02

a - Valeurs issues de Batstone et al. (2003)

b - Valeurs issues de Béline et al. (2007)

f_{XS_xba} est la teneur en composés particuliers biodégradables dans la biomasse autotrophe. Ce paramètre est estimé à partir de la quantité de matière inerte produit pendant le décès de la biomasse autotrophe. Cependant, la production de matière inerte pendant le décès de la biomasse est différente entre le modèle ADM et le modèle ASM/PiWaT. En effet, pour ce dernier, le décès de la biomasse forme $(1-f_p)$ de X_S et f_p de X_P (inerte). Pour une valeur par défaut de f_p égal à 0,08, f_{XS_xba} est égal à 0,92. Pour ADM, le décès de la biomasse forme intégralement du X_C lequel est transformé en $(1-f_{xi_xc})$ de protéines, lipides et sucres complexes, et f_{xi_xc} d'inertes. Pour une valeur par défaut de f_{xi_xc} égal à 0,35, alors f_{XS_xba} est égal à 0,65. Afin d'être en accord avec les réactions biochimiques présentes dans ADM, f_{XS_xba} est fixé à 0,65 pour les deux modèles. Cette hypothèse conduira cependant à une surestimation de la fraction inerte du modèle ASM/PiWaT

Tableau IV.17 : Valeurs des paramètres ADM1 (2/2)

<u>Consommation du propionate</u>				<u>Consommation de l'hydrogène</u>			
<i>- Pour la digestion anaérobie</i>				<i>- Pour la digestion anaérobie</i>			
k_{m_pro}	$kgDCO_S_{pro} \cdot kg^{-1}DCO_X_{pro} \cdot j^{-1}$	6,8	<i>a</i>	k_{m_H2}	$kgDCO_S_{H2} \cdot kg^{-1}DCO_X_{H2} \cdot j^{-1}$	35	
K_{S_pro}	$kgDCO_S_{pro} \cdot m^{-3}$	0,335	<i>a</i>	K_{S_H2}	$kgDCO_S_{H2} \cdot m^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	
Y_{pro}	$kgDCO_X_{pro} \cdot kg^{-1}DCO_S_{pro}$	0,05	<i>a</i>	Y_{H2}	$kgDCO_X_{H2} \cdot kg^{-1}DCO_S_{H2}$	0,06	
$K_{I,H2_pro}$	$kgDCO_S_{H2} \cdot m^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	<i>a</i>	pH_{UL_H2}	-	6	
k_{dec_pro}	j^{-1}	0,04	<i>a</i>	pH_{LL_H2}	-	5	
<i>- Pour la dénitrification</i>				<i>- Pour la dénitrification</i>			
$k_{m_noa_pro}$	$kgDCO_S_{pro} \cdot kg^{-1}DCO_X_{bh} \cdot j^{-1}$	11,3	<i>b</i>	k_{dec_H2}	j^{-1}	0,04	
$k_{m_noi_pro}$	$kgDCO_S_{pro} \cdot kg^{-1}DCO_X_{bh} \cdot j^{-1}$	11,3	<i>b</i>	$k_{m_noa_h2}$	$kgDCO_S_{H2} \cdot kg^{-1}DCO_X_{bh} \cdot j^{-1}$	-	
$K_{S_noa_pro}$	$kgDCO_S_{pro} \cdot m^{-3}$	0,02	<i>b</i>	$k_{m_noi_h2}$	$kgDCO_S_{H2} \cdot kg^{-1}DCO_X_{bh} \cdot j^{-1}$	-	
$K_{S_noi_pro}$	$kgDCO_S_{pro} \cdot m^{-3}$	0,02	<i>b</i>	$K_{S_noa_h2}$	$kgDCO_S_{H2} \cdot m^{-3}$	-	
				$K_{S_noi_h2}$	$kgDCO_S_{H2} \cdot m^{-3}$	-	
<u>Consommation de l'acétate</u>				<u>Paramètres de la biomasse hétérotrophe</u>			
<i>- Pour la digestion anaérobie</i>				<i>- Pour la digestion anaérobie</i>			
k_{m_ac}	$kgDCO_S_{ac} \cdot kg^{-1}DCO_X_{ac} \cdot j^{-1}$	16,3 - 22	<i>a</i>	k_{dec_Xbh}	j^{-1}	0,62	
K_{S_ac}	$kgDCO_S_{ac} \cdot m^{-3}$	1,17	<i>a</i>	K_{S_noa}	$kgN \cdot m^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	
Y_{ac}	$kgDCO_X_{ac} \cdot kg^{-1}DCO_S_{ac}$	0,05	<i>a</i>	K_{S_noi}	$kgN \cdot m^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	
pH_{UL_ac}	-	7	<i>a</i>	$Y_{nox,c4}$	$kgDCO_X_{bh} \cdot kg^{-1}DCO_S_{c4}$	0,53	
pH_{LL_ac}	-	6	<i>a</i>	$Y_{nox,pro}$	$kgDCO_X_{bh} \cdot kg^{-1}DCO_S_{pro}$	0,53	
$K_{I,NH3}$	$kmoleN \cdot m^{-3}$	0,011	<i>a</i>	$Y_{nox,ac}$	$kgDCO_X_{bh} \cdot kg^{-1}DCO_S_{ac}$	0,53	
k_{dec_ac}	j^{-1}	0,04	<i>a</i>	$Y_{nox,h2}$	$kgDCO_X_{bh} \cdot kg^{-1}DCO_S_{h2}$	-	
<i>- Pour la dénitrification</i>				<i>- Pour la dénitrification</i>			
$k_{m_noa_ac}$	$kgDCO_S_{ac} \cdot kg^{-1}DCO_X_{bh} \cdot j^{-1}$	11,3	<i>b</i>				
$k_{m_noi_ac}$	$kgDCO_S_{ac} \cdot kg^{-1}DCO_X_{bh} \cdot j^{-1}$	11,3	<i>b</i>				
$K_{S_noa_ac}$	$kgDCO_S_{ac} \cdot m^{-3}$	0,02	<i>b</i>				
$K_{S_noi_ac}$	$kgDCO_S_{ac} \cdot m^{-3}$	0,02	<i>b</i>				

a - Valeurs issues de Batstone et al. (2003)

b - Valeurs issues de Béline et al. (2007)

f_{BH_active} représente la fraction de la biomasse hétérotrophe dénitrifiante provenant du digesteur et active dans le réacteur de nitrification/dénitrification. f_{BH_inerte} représente la fraction de la biomasse hétérotrophe dénitrifiante provenant du réacteur de nitrification/dénitrification et inerte dans le digesteur. La biomasse hétérotrophe étant aéro-anaérobie facultative, les paramètres de décès/survie à travers les interfaces sont fixés à 1 pour f_{BH_active} et à 0 pour f_{BH_inerte} .

L'intégralité du modèle a été implémentée sous une plate-forme de calcul scientifique MATLAB/SIMULINK®. Le programme résultant est composé de blocs différenciant le réacteur anoxie/anaérobie du réacteur aérobie/anoxie et résolvant séparément les équations biologiques, chimiques ou physiques. Cette structure modulaire simplifie par ailleurs la modification, la suppression ou l'addition de fonctions dans le modèle.

La résolution du modèle est réalisée par l'utilisation d'un solveur à pas de temps variables « ode15s » avec une tolérance absolue de $1 \cdot 10^{-4}$ et une tolérance relative de $1 \cdot 10^{-3}$. Afin d'atteindre des conditions de pseudo-équilibre, la simulation a été réalisée sur 3 temps de séjour hydraulique. Les bilans matières et l'étude de sensibilité ont été calculés à partir des données de sortie du modèle durant 1 jour ou 2 cycles consécutifs après avoir atteint l'état de pseudo-équilibre.

Tableau IV.18 : Valeurs des paramètres des interfaces

Paramètres	Valeurs	Unités	ADMtoPiWaT	PiWaTtoADM
N_{aa}	0,098	kgN.kg ⁻¹ DCO	X	X
N_{bac}	0,086	kgN.kg ⁻¹ DCO	X	X
N_i	0,028	kgN.kg ⁻¹ DCO	X	X
N_{xc}	0,0376	kgN.kg ⁻¹ DCO	X	X
f_{li_xs}	0,25	kgDCO.kg ⁻¹ DCO		X
f_{xs_xba}	0,65	kgDCO.kg ⁻¹ DCO		X
f_{BH_inerte}	0	-		X
f_{BH_active}	1	-	X	

IV.4.2 Vérification mathématique du modèle

A l'origine, les modèles ASM/PiWaT et ADM ont été écrits pour retranscrire les transformations de l'azote et de la DCO lors des mécanismes d'épuration biologique. La justesse de la modélisation implique donc que les bilans matières à l'intérieur des modèles soient corrects. De même, la mise en place d'interfaces entre les 2 modèles nécessite également la même justesse.

Lors de précédent travaux, le modèle PiWaT1 (Boursier, 2003, Béline *et al.*, 2007) et le modèle ADM1 (Batstone *et al.*, 2002) ont été validé du point de vue de la conservation de l'azote et de la DCO. De façon similaire, les interfaces ADMtoASM et ASMtoADM doivent donc être validées.

IV.4.2.1 Interface ADMtoPiWaT

Les figures IV.14 et IV.15 illustrent respectivement les transformations de la DCO et de l'azote à travers l'interface ADMtoPiWaT. Les données sont exprimées en kilogrammes de DCO ou d'azote par mètre cube. L'influent a été préalablement digéré ce qui explique que la DCO totale (33,371 kgDCO.m⁻³) soit principalement inerte (89%). La fraction biodégradable restante (3,541 kgDCO.m⁻³) est majoritairement soluble (72%). De même, l'azote total (1,433 kgN.m⁻³) est principalement sous forme inerte (52%) et ammoniacale (44%). De plus les valeurs de S_I et X_I sont proches des concentrations de l'influent (Tableau IV.15) ce qui indique que le procédé est proche de l'état stationnaire.

➤ Bilan DCO

Conformément à la description des interfaces, les fractions inertes issues d'ADM sont directement transférées dans les fractions similaires d'ASM/PiWaT. Les fractions solubles biodégradables (AGV, Sucres, Acides-aminés et LCFA) d'ADM sont sommées pour former du S_S dans ASM/PiWaT. Pour ce qui concerne les fractions particulières biodégradables (Biomasses sauf X_{BH} , Macromolécules complexes, Protéines, Lipides et Sucres complexes), celles-ci sont également sommées pour former la fraction X_S d'ASM/PiWaT. La biomasse hétérotrophe X_{BH} issue d'ADM est transférée dans la fraction similaire de PiWaT ($f_{BH_active} = 1$).

Finalement, comme le montre la figure IV.14, la DCO totale de l'effluent est égale à la DCO totale de l'influent.

Ceci souligne la justesse de l'interface concernant la conservation de la DCO et sa répartition entre les fractions biodégradables solubles et particulaires.

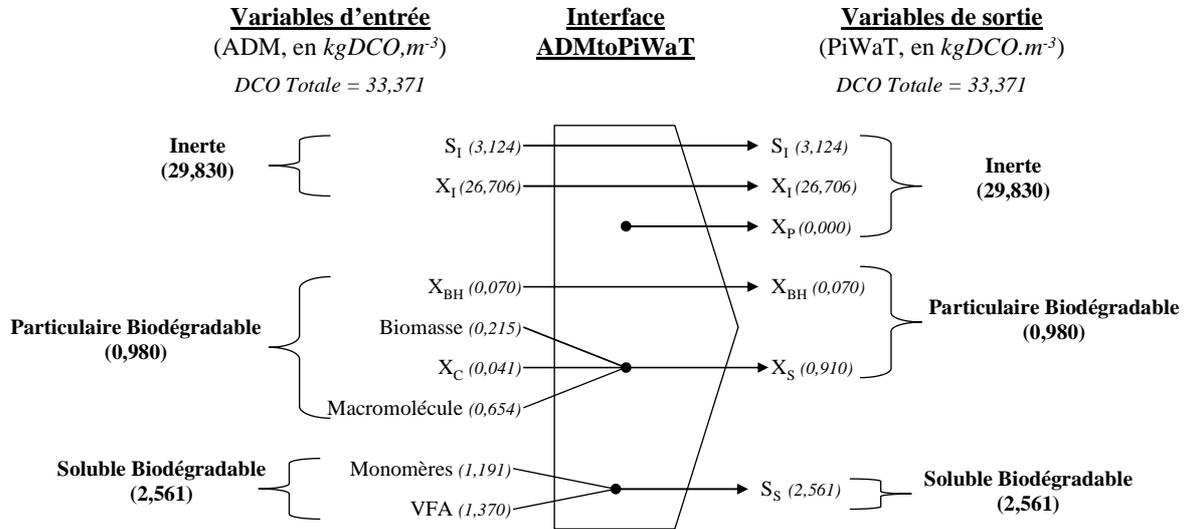


Figure IV.13 : Conservation de la DCO à travers l'interface ADMtoPiWaT

➤ Bilan Azote

Contrairement à ASM/PiWaT, l'azote organique d'ADM n'est pas considéré séparément de la DCO. Ainsi, conformément à la description des interfaces, l'azote inclus dans les fractions organiques d'ADM est transféré dans les fractions correspondantes d'ASM/PiWaT.

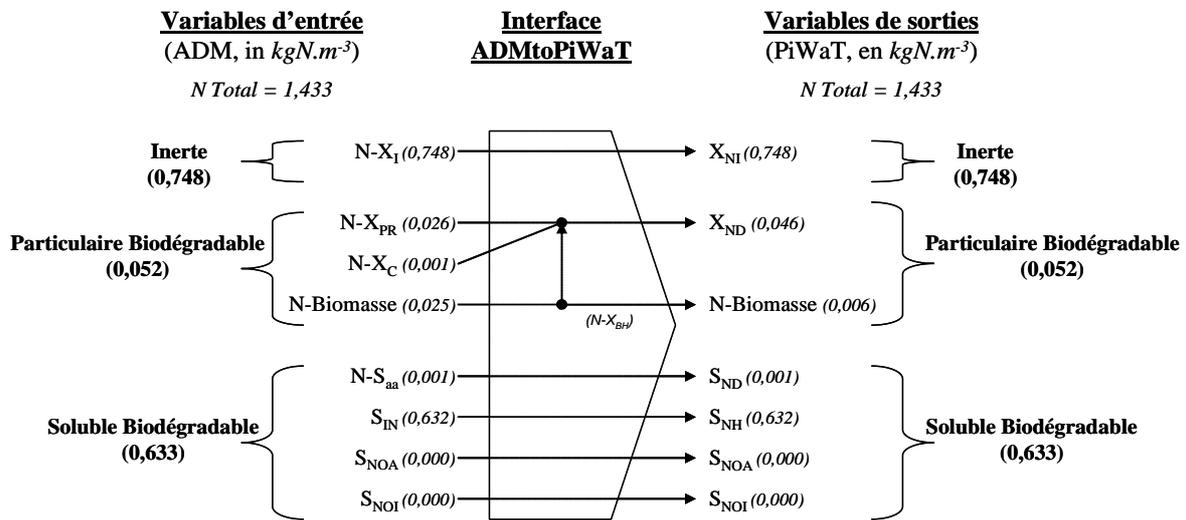


Figure IV.14 : Conservation de l'azote à travers l'interface ADMtoPiWaT

Pour ce qui concerne la fraction soluble biodégradable, l'azote des acides-aminés ($N-S_{aa}$) est directement transféré dans la fraction d'azote organique soluble d'ASM/PiWaT (S_{ND}). Les fractions minérales sont quand à elles similaires pour les 2 modèles. L'azote des fractions particulaires biodégradables (Biomasses sauf X_{BH} , Protéines et Macromolécules complexes) est sommé pour former du X_{ND} dans ASM/PiWaT.

Finalement, comme le montre la figure IV.15, l'azote total de l'effluent est égale à l'azote total de l'influent.

Ceci souligne également la justesse de l'interface concernant la conservation de l'azote et sa répartition entre les fractions biodégradables solubles et particulaires.

IV.4.2.2 Interface PiWaTtoADM

Les figures IV.16 et IV.17 illustrent respectivement les transformations de la DCO et de l'azote à travers l'interface PiWaTtoADM. Les données sont exprimées en kilogrammes de DCO ou d'azote par mètre cube. L'influent a été préalablement nitrifié/dénitrifié ce qui explique que l'azote total ($0,838 \text{ kgN.m}^{-3}$) soit majoritairement inerte (89%). La fraction biodégradable restante ($0,091 \text{ kgN.m}^{-3}$) est composée de nitrate (34%) et d'azote incorporé à la biomasse (62%). De même, la DCO totale ($30,515 \text{ kgDCO.m}^{-3}$) est principalement inerte (97%). La fraction biodégradable restante est composée de la biomasse.

➤ Bilan DCO

Conformément à la description des interfaces, la biomasse autotrophe issue d'ASM/PiWaT est transformée en protéines, lipides et sucres complexes ($f_{i_{xs}} = 0,25$), et en inertes ($f_{xs_xba} = 0,65$). La biomasse hétérotrophe est quand à elle transférée directement dans la fraction correspondante d'ADM ($f_{BH_inerte} = 0$). La fraction X_S possède le même devenir que la biomasse autotrophe exceptée quelle ne forme pas d'inerte. Concernant les fractions particulaires inertes d'ASM/PiWaT (X_I , X_P et la part inerte de la biomasse autotrophe), celles-ci sont sommées pour former du X_I dans ADM. La fraction inerte soluble est quand elle directement transférée dans la fraction correspondante d'ADM. Dans cette configuration, il y a peu de DCO biodégradable soluble et pas d'azote organique soluble. Ainsi cette fraction est directement transférée dans la fraction des sucres simples dans ADM.

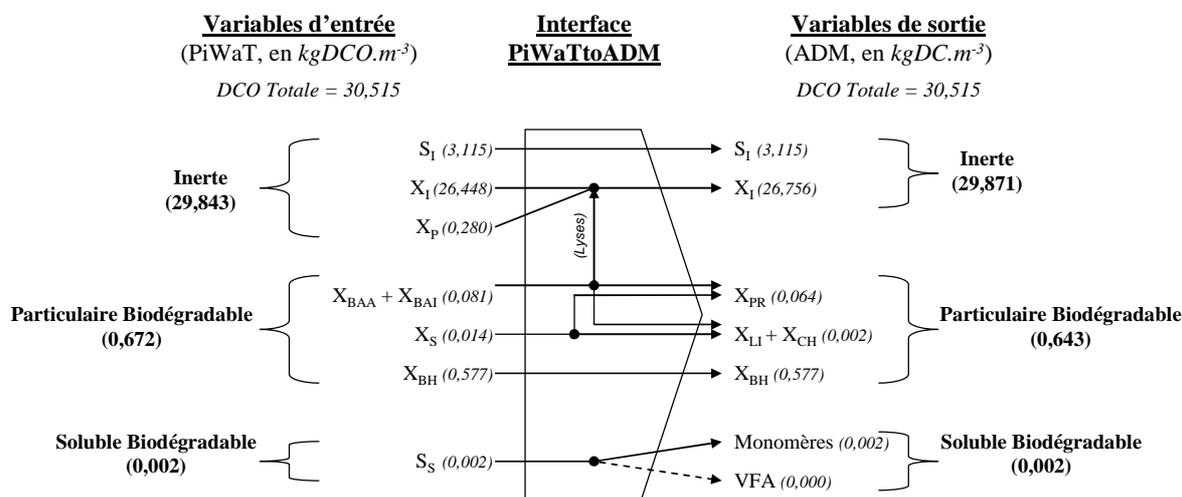


Figure IV.15 : Conservation de la DCO à travers l'interface PiWaTtoADM

Finalement, comme le montre la figure IV.16, la DCO totale de l'effluent est égale à la DCO totale de l'influent.

Ceci souligne la justesse de l'interface concernant la conservation de la DCO. Cependant, la répartition entre les fractions biodégradables solubles et particulaires n'est pas conservée à cause du décès de la biomasse autotrophe formant une part d'inerte. Dans ce cas-ci, cela pourra conduire à une surestimation de la fraction inerte particulaire dans ADM. Cependant la

biomasse autotrophe étant faible par rapport à la biomasse totale et la DCO globale, l'impact sera moindre.

➤ *Bilan Azote*

Contrairement à ADM, les fractions d'azote organique d'ASM/PiWaT sont considérées séparément de la DCO. Ainsi, conformément à la description des interfaces, les fractions azotées doivent être considérées en parallèle des fractions DCO d'ASM/PiWaT pour pouvoir être transférées dans ADM.

Concernant la fraction d'azote organique soluble (S_{ND}), celle-ci est directement transférée dans la fraction d'azote minérale (S_{IN}) d'ADM car il n'y a pas de S_S disponible permettant la formation d'acide-aminés. Les fractions minérales sont similaires pour chaque modèle. Concernant la fraction d'azote particulaire biodégradable (X_{ND}) d'ASM/PiWaT, celle-ci est directement transférée dans la fraction protéine d'ADM en fonction de la quantité de X_S disponible. L'azote issue de la biomasse (exceptée X_{BH}) est répartie entre les protéines et l'inerte ($f_{x_s_xba} = 0,65$) en fonction de la quantité de X_S restant.

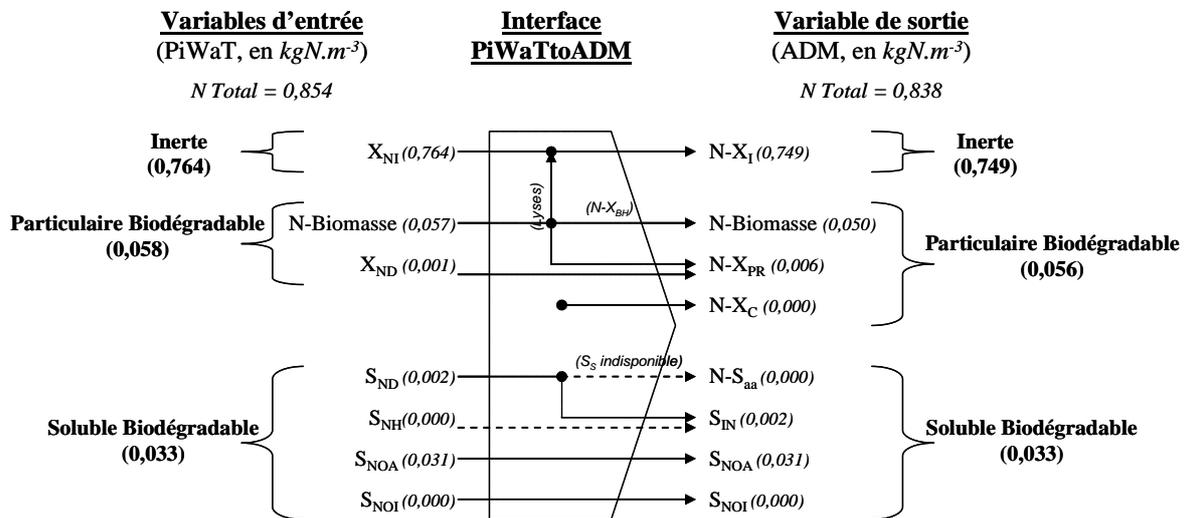


Figure IV.16 : Conservation de l'azote à travers l'interface PiWaTtoADM

Conformément aux résultats présentés sur la figure IV.17, l'interface ASMtoADM induit une légère différence entre les fractions particulaires inertes (2%) et entre les fractions particulaires biodégradables (4%) de l'azote. Cette observation est due à la différence de considération de l'azote entre les 2 modèles. Bien qu'elle sera d'autant plus importante que les concentrations en azote seront importantes, cette différence peut-être considérée comme négligeable. De plus, aucun processus biologique n'est lié à ces fractions. Finalement, la justesse de l'interface concernant la conservation de l'azote et sa répartition entre les fractions biodégradables solubles et particulaires est validée.

IV.4.3 Sensibilité du modèle DIGESTAERO

Le modèle couplé et vérifié mathématiquement possède un nombre important de paramètres rendant le calage expérimental très délicat. Afin de le faciliter, il est donc souhaitable d'identifier l'influence de chaque paramètre sur le modèle. Le modèle ADM modifié ainsi que les interfaces ont donc été évalués par une étude de sensibilité. Pour ce qui concerne le modèle ASM/PiWaT, celui-ci a déjà été calé pour du lisier de porcs lors de

précédent travaux (Boursier, 2003, Béline *et al.*, 2007). Pour cette raison, l'étude de sensibilité ne sera pas réalisée sur cette partie du modèle DIGESTAERO.

IV.4.3.1 Méthodologie

Afin de sélectionner un jeu de paramètres sensibles pour le calage, deux approches peuvent être utilisées.

La première, décrite par Ruano *et al.* (2007), propose une identification des paramètres sensibles basée sur l'analyse et l'expérience acquise du modèle utilisé. Cette expertise nécessite une connaissance aigüe du système étudié et peut conduire à une grande variabilité des jeux de paramètres sélectionnés.

La deuxième méthode, illustrée par les travaux de Weijers & Vanrolleghem (1997) et Brun *et al.* (2002), propose une identification des paramètres sensibles basée sur le calcul d'un indice de sensibilité pour chaque jeu de paramètres.

Le peu d'expérience acquise sur le modèle ADM1 et son couplage avec PiWaT ne permet pas l'utilisation de la première méthode. De plus, l'importance du nombre de paramètres ne permet pas non plus de réaliser une identifiabilité mathématique pour chaque jeu de paramètres. Par conséquent, l'utilisation d'une méthode simplifiée de type étude de sensibilité, inspirée des travaux de Magrí et Flotats (2008) et proposant une évaluation de l'impact de la variation de chaque paramètres sur les données de sortie du modèle, apparaît plus judicieuse. Cette méthode présente toutefois l'inconvénient d'être valide uniquement pour une configuration et un influent proche de ceux utilisés pour l'étude de sensibilité.

Pour cette étude de sensibilité, Kim *et al.* (2006) proposent de faire varier un par un chaque paramètre de 20% par rapport à leur valeur de référence tout en gardant fixes les autres paramètres. L'influence de ces paramètres est ensuite évaluée à travers 11 fonctions objectives présentées dans le tableau IV.19. Celles-ci représentent des caractéristiques de sortie ou le résultat de leurs interprétations et sont inspirées des études de sensibilité et des travaux de calage effectués sur les modèles aérobie (Kim *et al.*, 2006, Magrí et Flotats, 2008) et anaérobie (Wichern *et al.*, 2008).

Tableau IV.19 : Fonctions objectives définies pour l'étude de sensibilité du modèle DIGESTAERO

Fonctions Objectives (OF)	Unités	Description
<i>ADM modifié</i>		
1 DCO biodégradée / DCO biodégradable entrante	%	Effet sur le rendement de conversion
2 Q_{CH_4} = methane flow	$Nm^3CH_4 \cdot m^{-3} \text{réacteur} \cdot J^{-1}$	Effet sur la production de méthane
3 $\%CH_4 = V_{CH_4} / (V_{CH_4} + V_{CO_2})$	%	Effet sur la teneur en méthane du biogaz
4 Durée de dénitrification	h	Effet sur la dénitrification dans le digesteur
5 Cinétique de production de biogaz	$Nm^3 \text{biogaz} \cdot J^{-1}$	Effet sur la cinétique globale de production de biogaz
<i>ASM/PiWaT</i>		
6 N biodégradé / N biodégradable entrant	%	Effet sur le rendement d'épuration de l'azote
7 DCO biodégradée / DCO biodégradable entrante	%	Effet sur la consommation de la DCO
8 Consommation d'oxygène par cycle	$gO_2 \cdot cycle^{-1}$	Effet sur l'activité des bactéries aérobie
9 Cinétique de nitrification	$gN \cdot h^{-1}$	Effet sur la cinétique de nitrification
10 Cinétique de nitrification	$gN \cdot h^{-1}$	Effet sur la cinétique de nitrification
11 Cinétique de dénitrification	$gO_2 \cdot h^{-1}$	Effet sur la cinétique de dénitrification

Les fonctions objectives permettent à la fois de retranscrire les performances du procédé (Pourcentage de dégradation, teneur en méthane du biogaz et débit de méthane) mais aussi les performances des voies métaboliques clés liées à la méthanisation, la nitrification et la dénitrification. De plus, l'ensemble de ces fonctions sont mesurables expérimentalement.

La sensibilité du modèle à la modification de la valeur de chaque paramètre est alors évaluée selon la relation IV.49 proposée par Dochain & Vanrolleghem (2001) ;

$$\delta_{ij} = \frac{p_i}{OF_j(p_i)} \cdot \frac{OF_j(p_i + \Delta p_i) - OF_j(p_i)}{\Delta p_i} \cdot 100 \quad (IV.49)$$

L'indice de sensibilité δ_{ij} est défini pour chaque paramètre i et fonction objective j . Les valeurs par défaut présentées précédemment sont assignées pour chaque paramètre (p_i). Après avoir atteint l'état de pseudo-équilibre du modèle, celui-ci est utilisé en modifiant la valeur par défaut de chaque paramètre d'un Δp_i égal à 20%. Les résultats sont signifiés par l'utilisation de flèches correspondant à quatre niveaux d'effets :

- Pas d'effet significatif, $|\delta_{ij}| < 10\%$, aucune flèche ;
- Effet significatif mais modéré, $10\% < |\delta_{ij}| < 30\%$, une flèche ;
- Effet important, $30\% < |\delta_{ij}| < 60\%$, deux flèches ;
- Effet très important, $|\delta_{ij}| > 60\%$, trois flèches.

La direction des flèches renseigne si l'effet est négatif (\downarrow) ou positif (\uparrow).

La configuration du modèle et de l'influent utilisée pour l'étude de sensibilité est similaire à celle préalablement décrite pour la validation mathématique du modèle.

IV.4.3.2 Paramètres du modèle ADM

➤ Digestion anaérobie

Seuls les paramètres sensibles du modèle ADM, présentant un effet modéré à très important, sont présentés dans le tableau IV.20. La sensibilité de l'ensemble des paramètres du modèle est présentée en annexe I.

Aucun des paramètres présentés dans le tableau IV.20 ne présente d'effet significatif sur les fonctions objectives 1, 2 et 3 caractéristiques des performances du procédé (Abattement de la DCO, débit de méthane et teneur en méthane du biogaz). Ceci est la conséquence d'un temps de séjour non limitant pour la réalisation des voies métaboliques excepté l'acidogénèse des acides gras à longues chaînes. En effet, la lecture des tableaux en annexe 1 souligne que seule la constante de Monod de l'acidogénèse des LCFA (k_{m_fa}) présente un effet modéré sur l'abattement de la DCO (OF1) et sur le débit de méthane (OF2). Cependant, la valeur très faible de la constante par défaut (2 j^{-1}) comparée aux autres valeurs explique la sensibilité modérée de ce paramètre.

Les paramètres liés à l'acidogénèse des sucres (k_{m_su} et K_{s_su}), l'acétogénèse du propionate (Y_{pro}), la méthanogénèse acétotrophe (k_{m_ac} , K_{s_ac} et Y_{ac}), le décès des biomasses ainsi que l'inhibition par l'ammoniac (K_{I_NH3}) et par le pH (pH_{ulac} et pH_{llac}) présentent un effet modéré à très important sur la fonction objective 5 concernant la cinétique de production de biogaz. Ces effets sont les conséquences de la modification de la vitesse de conversion du substrat soit en substrat élémentaire soit en biogaz.

Pour ce qui concerne les effets du pH sur la méthanogénèse acétotrophe, ceux-ci sont à relativiser car ils sont très rarement observés sur la digestion des effluents d'élevage pour lesquels le pH est plutôt de l'ordre de 8 (Chynoweth *et al.*, 1998).

Concernant l'inhibition par l'ammoniac, ce paramètre est également à relativiser car une acclimatation progressive à l'ammoniac des boues lors de la digestion des lisiers a pu être mise en évidence par Borja *et al.* (2006).

Tableau IV.20 : Paramètres sensibles du modèle ADM

p_i	Valeurs par défaut	Δp_i	OF5
k_{m_su}	70	20%	↑
		-20%	↓
K_{s_su}	1	20%	↓
		-20%	↑
Y_{pro}	0,05	20%	↑
		-20%	↓
k_{m_ac}	22	20%	↑↑
		-20%	↓↓
K_{s_ac}	1,17	20%	↓
		-20%	↑
Y_{ac}	0,05	20%	↑↑
		-20%	↓↓
k_{dec_all}	0,04 ou 0,02	20%	↓↓
		-20%	↑↑
K_{L_NH3}	0,011	20%	↑
		-20%	↓
pH_{ulac}	7	20%	↓↓
		-20%	-
pH_{llac}	6	20%	↓↓↓
		-20%	↑

Au vue de ces résultats, une attention particulière devra être apportée au calage des paramètres régissant l'acidogénèse des sucres, l'acétogénèse du propionate et la méthanogénèse acétotrophe. De plus, la constante d'inhibition de l'ammoniac devra être précisée.

➤ *Dénitrification*

Seuls les paramètres sensibles liés à la dénitrification dans ADM, présentant un effet modéré à très important, sont présentés dans le tableau IV.21. La sensibilité de l'ensemble des paramètres liés à la dénitrification dans ADM est présentée en annexe 2.

Aucun des paramètres présentés dans le tableau IV.21 ne présente d'effet significatif sur les fonctions objectives 1, 3 et 5 caractéristiques des performances du procédé (Abattement de la DCO et teneur en méthane du biogaz) et de la cinétique de production du biogaz. Pour ce qui concerne les performances du procédé, ceci est la conséquence de flux d'oxyde d'azote relativement faible et d'une dénitrification très rapide dans le digesteur, et de l'ordre de 10 minutes pour un cycle de 12 heures. La présence des nitrates et nitrites (inhibition de l'acétogénèse et de la méthanogénèse) et l'action des voies métaboliques liées à la dénitrification sont trop faibles et brèves pour avoir un impact significatif sur le procédé.

Les paramètres liés à la croissance de la biomasse (k_m), à son rendement de conversion (Y) et à son décès ($k_{dec_X_{nox}}$) présentent un effet modéré à très important sur la fonction objective 4 concernant la cinétique de dénitrification. Ces effets sont les conséquences de la modification de la quantité de biomasse réalisant la dénitrification et son affinité pour le substrat.

Les paramètres concernant la dénitrification à partir de l'acétate et du propionate présentent plus d'effets que ceux à partir des C₄. Ceci est dû au fait que la dénitrification se déroule juste après le remplissage du réacteur, moment où ces composés sont majoritaires.

Tableau IV.21 : Paramètres sensibles liés à la dénitrification dans ADM

p_i	Valeurs par défaut	Δp_i	OF2	OF4
$k_{m_no3_c4}$	11,3	20%	-	-
		-20%	-	↑↑
$k_{m_no2_c4}$	11,3	20%	-	↓
		-20%	-	↑
K_{c4_no2}	0,02	20%	-	↑
		-20%	-	↓
Y_{nox_C4}	0,53	20%	↓	↓
		-20%	↑	↑↑
$k_{m_no3_pr}$	11,3	20%	-	↓
		-20%	-	↑↑
Y_{nox_pr}	0,53	20%	↓	↓
		-20%	-	↑↑
$k_{m_no3_ac}$	11,3	20%	-	↓
		-20%	-	↑↑
$k_{m_no2_ac}$	11,3	20%	-	↓
		-20%	-	↑↑
Y_{nox_ac}	0,53	20%	↓	↓
		-20%	↑	↑
$k_{dec_X_{nox}}$	0,62	20%	-	↑↑↑↑
		-20%	-	↓↓↓↓
K_{S_no3}	5.10^{-4}	20%	-	↑
		-20%	-	↓

Au vue de ces résultats, le calage des paramètres liés à la dénitrification dans ADM concernera principalement ceux liés à la croissance de la biomasse (k_m), à son rendement de conversion (Y) et à son décès ($k_{dec_X_{nox}}$). Cependant, étant donné l'impact non significatif sur les processus liés à la méthanisation (OF1, 2, 3 et 5) et la rapidité de la dénitrification dans le digesteur qui rend difficile la mesure expérimentale des ions nitrates et nitrites, le calage de ces paramètres ne sera pas prioritaire. Le plus important à ce stade est de garantir la stœchiométrie des réactions et d'assurer les bilans matières.

IV.4.3.3 Paramètres des interfaces

Conformément à la présentation des interfaces réalisées précédemment, certains paramètres utilisés sont peu ou pas renseignés dans la littérature ce qui rend leur utilisation difficile sans une calibration spécifique et précise. L'étude de sensibilité doit permettre dans ce cas de cibler les paramètres des interfaces les plus sensibles des interfaces.

➤ Paramètres de l'interface ADMtoPiWaT

Les paramètres de cette interface concernent la teneur en azote des composés issues d'ADM (N_{aa} , N_{xc} , N_{bac} , et N_i) et la fraction de biomasse hétérotrophe issue du digesteur et active dans le réacteur aérobie (f_{BH_active}). Parmi ces 5 paramètres présentés dans le tableau IV.22, seul N_{aa} et N_{bac} présentent un effet modéré sur les fonctions objectives 9, 10 et 11 correspondant aux cinétiques de nitrification et dénitrification. Cet effet modéré est la conséquence de la modification de la concentration en azote de l'influent au travers la modification de la teneur en azote des fractions organiques.

Plus généralement, la faible sensibilité de ces paramètres est principalement due à une quantité de matière biodégradable, et donc d'azote organique, provenant du digesteur très faible par rapport à l'azote minérale présent (S_{IN}). Concernant f_{BH_active} , aucun effet n'est observé car la concentration en X_{BH} dans le réacteur aérobie est importante et nettement supérieure à la quantité de X_{BH} provenant du digesteur.

Au vue de ces résultats, une calibration précise de ces paramètres ne s'avère pas nécessaire dans le cas d'une configuration proche de celle utilisée et préalablement décrite.

Tableau IV.22 : Sensibilité des paramètres de l'interface ADMtoPiWaT

P_i	Valeurs par défaut	Δp_i	Fonctions objectives pour ASM/PiWaT					
			OF6	OF7	OF8	OF9	OF10	OF11
N_{aa}	0,098	20% -20%	-	-	-	-	↕ ↕	- ↕
N_{xc}	0,0376	20% -20%	-	-	-	-	-	-
N_{bac}	0,086	20% -20%	-	-	-	↕	↕	- ↕
N_i	0,028	20% -20%	-	-	-	-	-	-
f_{BH_act}	1	0,8 0	-	-	-	-	-	-

➤ Paramètres de l'interface PiWaTtoADM

Les paramètres de cette interface concernent la teneur en azote des composés d'ADM, la teneur en lipides du X_S (f_{li_xs}), la teneur en X_S de la biomasse autotrophe (f_{xs_xba}) et la fraction de biomasse hétérotrophe issue d'ASM/PiWaT et inerte dans ADM (f_{BH_inerte}). Parmi ces 6 paramètres présentés dans le tableau IV.23, seul f_{BH_inerte} présente un effet important à très important sur la fonction objective 4 correspondant à la cinétique de dénitrification. Cet effet important s'explique par une concentration importante de X_{BH} apportées par la recirculation depuis le réacteur aérobie vers le digesteur comparée à la biomasse X_{BH} présente dans ce dernier.

La faible sensibilité des autres paramètres s'explique par le fait que la teneur en azote des composés organiques ou inertes n'a pas d'influence sur les processus concernés par les fonctions objectives choisies. Concernant f_{xs_xba} et f_{li_xs} , aucun effet n'est relevé car la concentration en composés particuliers biodégradables dans le digesteur est importante et nettement supérieure à la quantité apportée par la recirculation depuis le réacteur aérobie.

Tableau IV.23 : Sensibilité des paramètres de l'interface PiWaTtoADM

Fonctions objectives pour ADM							
P_i	Valeurs par défaut	Δp_i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
N_{aa}	0,098	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- -
N_{xc}	0,0376	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- -
N_i	0,028	20% -20%	- -	- -	- -	↓ -	- -
f_{li_xs}	0,25	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- -
f_{xs_xba}	0,35	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- -
f_{BH_inert}	0	0,2 1	- -	- -	- -	↑↑ ↑↑↑	- -

Au vu de ces résultats, seule une calibration précise du f_{BH_inerte} semble nécessaire pour une configuration similaire à celle utilisée et préalablement décrite. Cependant pour les mêmes raisons que celles mentionnées précédemment concernant la dénitrification dans le digesteur, ce paramètre n'est pas prioritaire.

IV.5 Conclusions

Face à la complexité du système Digestaero et des processus mis en jeu, associée aux fluctuations des caractéristiques du lisier à traiter, une approche numérique a été développée afin d'optimiser cette filière de traitement. Le modèle ainsi développé décrit l'ensemble des transformations biologiques liées à l'élimination de l'azote et de la DCO dans le réacteur aérobie/anoxie, l'ensemble des transformations biologiques et physico-chimiques liées à l'abattement de la DCO dans le réacteur anoxique/anaérobie et enfin permet une « communication » entre les procédés aérobie et anaérobie.

Le modèle ADM1, représentant les processus anaérobies, a été modifié pour prendre en compte la dénitrification dans le digesteur. Pour cela, il a fallu considérer dans le modèle les fractions nitrites et nitrates ainsi que les biomasses et les réactions associés. Il a fallu également prendre en compte l'effet des oxydes d'azote et de la dénitrification sur le pH. L'inhibition de la méthanogenèse par la dénitrification a également été prise en compte.

Le modèle ASM1 a été également modifié lors de précédents travaux. L'introduction de la différenciation entre nitrite et nitrate, et les processus associés permet de prendre en compte le shunt des nitrates. De plus ce modèle, PiWaT1, a largement été éprouvé pour la modélisation du lisier.

Deux interfaces permettant la communication entre les deux modèles ont également été mises en place. Elles permettent de faire corrélérer les composés d'un modèle d'origine vers un modèle destinataire. Elles permettent également de prendre en compte l'influence du pH et l'alcalinité aux interfaces des deux modèles. A ce stade, un certain nombre d'hypothèses ont du être avancées et ont nécessité une vérification mathématique.

L'ensemble du modèle a été implémenté sous une plate-forme de calcul numérique MATLAB/SIMULINK. Les paramètres par défaut utilisés sont issus de la littérature pour le modèle ADM1 et pour le modèle ASM/PiWaT.

La justesse de l'implémentation des interfaces a été évaluée par la vérification de la conservation de la DCO et l'azote. Une légère différence liée à la différence de prise en compte de l'azote entre le modèle ADM et ASM/PiWaT a été soulignée pour l'interface ASMtoADM. Malgré cela, la justesse de l'implémentation des deux interfaces a été vérifiée.

La sensibilité du modèle, au travers de 11 fonctions objectives décrivant à la fois les performances du procédé et les cinétiques des voies métaboliques, a également été évaluée. Concernant les interfaces, seul le paramètre concernant le devenir de la biomasse hétérotrophes depuis le réacteur aérobie vers le digesteur (f_{BH_inerte}) présente un effet important et nécessiterait d'être calé précisément. Concernant le modèle ADM, les paramètres régissant l'acidogenèse des sucres, l'acétogenèse du propionate et la méthanogenèse acétotrophe présentent des effets importants sur les performances et nécessiteront d'être calé précisément. Pour les paramètres concernant la dénitrification, leur sensibilité est uniquement importante sur la durée de dénitrification dans le modèle ADM, bien que celle-ci reste très brève. Leur calage nécessitera d'être juste d'un point de vue stœchiométrique mais ne représentera pas un point clé de la modélisation.

Finalement, le modèle DIGESTAERO est vérifié mathématiquement et informatiquement et l'étude de sensibilité a permis de dégager 11 paramètres clés liés à ADM et à l'interface ASMtoADM, et 11 paramètres facultatifs liés à la dénitrification dans ADM. Ceux-ci nécessiteront d'être calés à partir de données expérimentales issues des expérimentations notamment sur le pilote. Par la suite, ce modèle pourra être utilisé pour l'optimisation du procédé.

Chapitre 5 :
Résultats Expérimentaux

L'évaluation des performances du procédé DIGESTAERO sur la biodégradation de l'azote et de la matière organique du lisier a été réalisée à partir de la caractérisation précise de l'influent et de l'effluent et de la détermination de paramètres clés de fonctionnement.

Ce chapitre présente donc une discussion des résultats obtenus sur le pilote du procédé.

V.1 Caractérisation du lisier d'alimentation

La caractérisation du lisier d'alimentation dans le procédé est une étape essentielle afin d'évaluer les performances de traitement du procédé. Celle-ci repose à la fois sur une quantification des caractéristiques physico-chimiques mais aussi de sa biodégradabilité. Pour cela, les protocoles décrits dans le chapitre « Matériels et Méthodes » de ce mémoire ont été utilisés.

V.1.1 Analyses physico-chimiques

V.1.1.1 Le lisier source

Le lisier source provenait de la fosse de stockage d'une exploitation située à Meslin dans les Côtes d'Armor (22). Il s'agit d'un élevage naisseur-engraisseur composé de 400 truies et 6 300 porcs charcutiers produits chaque année. Le temps de stockage du lisier est de 2 mois dans les préfosse sous les bâtiments et de 1 mois dans la préfosse extérieure. Il subit alors une pré-digestion en milieu anaérobie (début de méthanisation) et à température ambiante.

1 m³ de lisier a été prélevé tous les 2-3 mois environ directement dans la fosse de stockage à l'aide d'une pompe à immersion. Après tamisage sur maille 6,3 mm afin d'éliminer les particules non dégradables et susceptibles de colmater le circuit hydraulique du pilote, le lisier est stocké en chambre froide à 4°C jusqu'à son utilisation.

Les caractéristiques moyennes de ce lisier sont présentées dans le tableau V.1. Les caractéristiques du lisier dit « moyen » sont celles issues des données Cemagref de 1997 à 2007 et présentées dans le tableau II.1.

Les paramètres de ce lisier sont relativement proches du lisier dit « moyen » excepté la fraction DCO soluble

En effet, la DCO soluble du lisier prélevé est 2,5 fois moins élevée que celle du lisier moyen. La même différence est observée sur la teneur en AGV totaux. Ces résultats semblent indiquer que le lisier prélevé a déjà subi une dégradation importante avant les prélèvements. Le lisier de cette exploitation a déjà été utilisé par le passé mais ne présentait pas ces caractéristiques. Un changement de l'alimentation ou de la conduite de l'exploitation peut expliquer ces observations bien que cela n'ait pu être confirmé.

Les rapports $DCO_{\text{totale}}/N-NH_4^+$ et $DCO_{\text{soluble}}/N-NH_4^+$ sont respectivement de 17 et 3 pour le lisier prélevé, alors que ces ratios sont respectivement de 17 et 6,5 pour le lisier « moyen ». Dans l'objectif de se rapprocher d'un lisier moyen et de pouvoir réaliser une dénitrification complète, nous avons donc décidé de compléter le lisier. Daumer *et al.* (2005) précisent que le rapport stœchiométrique DCO/N doit être de 5 à 7. La biodégradabilité de la DCO aura donc une importance prépondérante sur la possibilité de réaliser ou non une dénitrification complète. La faible teneur en AGV laisse cependant supposer que la biodégradabilité du lisier source est faible.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques du lisier source

Paramètres	Lisier Moyen*	Lisier source	
		Moyenne	Ecart-type
pH	7,6	7,8	0,2
MS (kg.m ⁻³)	49,0	44,1	3,2
MO (kg.m ⁻³)	37,7	29,9	2,6
MES (kg.m ⁻³)	34,6	38,7	4,8
MVS (kg.m ⁻³)	25,2	27,7	3,6
NTK (kgN.m ⁻³)	4,4	3,8	0,1
NH ₄ ⁺ (kgN.m ⁻³)	3,0	2,5	0,1
DCO totale (kgO ₂ .m ⁻³)	50,6	44,0	5,0
DCO soluble (kgO ₂ .m ⁻³)	19,7	7,6	1,9
DBO ₅ (kgO ₂ .m ⁻³)	7,7	-	-
AGV (kgO ₂ .m ⁻³)	6,7	2,6	0,6
<i>Ac acétique (kgO₂.m⁻³)</i>	2,76	1,67	0,42
<i>Ac propionique (kgO₂.m⁻³)</i>	1,55	0,49	0,15
<i>Ac isobutyrique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,46	0,19	0,09
<i>Ac butyrique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,56	0,07	0,05
<i>Ac isovalérique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,77	0,15	0,10
<i>Ac valérique (kgO₂.m⁻³)</i>	0,56	-	-
P total (kgP.m ⁻³)	1,3	1,0	-
K total (kgK.m ⁻³)	2,1	-	-
Mg total (kgMg.m ⁻³)	1,6	0,6	-
Ca total (kgCa.m ⁻³)	4,0	1,5	-

* D'après les données Cemagref présentées en tableau II.1

Les teneurs en magnésium et calcium totales sont 2,7 fois inférieures aux valeurs attendues et hors des limites minimum et maximum recensées pour le lisier moyen. Bien qu'aucune explication ne puisse être avancée, ces teneurs restent suffisamment importantes pour ne pas induire des carences lors des traitements biologiques.

V.1.1.2 Le lisier supplémenté

Comme indiqué précédemment, afin d'avoir un lisier comparable au lisier moyen attendu en terme de DCO et d'AGV, et afin de s'assurer une biodégradabilité suffisante pour réaliser une dénitrification complète, le lisier source a été supplémenté en acétate, propionate, butyrate et glucose.

Pour cela, environ 10 kgDCO.m⁻³_{lisier} ont été ajoutés systématiquement au lisier source selon la répartition suivante :

- 5 kgDCO.m⁻³ en glucose,
- 2,5 kgDCO.m⁻³ en acétate,
- 1,25 kgDCO.m⁻³ en propionate,
- 1,25 kgDCO.m⁻³ en butyrate.

Cette répartition a été choisie afin de ne pas favoriser de voies métaboliques lors de la digestion anaérobie tout en se rapprochant du lisier moyen. Ainsi l'utilisation à la fois de glucose, de propionate et de butyrate, et d'acétate permet le maintien des voies acidogènes, acétogènes et méthanogènes acétotrophe. Cependant, l'absence de composés nécessitant une hydrolyse, à l'instar de l'hémicellulose ou de la cellulose par exemple, peut conduire à une limitation de cette voie métabolique au profit de composés plus rapidement assimilable. La répartition des AGV ajoutés est conforme à celle observée dans le lisier brut moyen (50%/25%/25%).

Tableau V.2 : Caractéristiques physico-chimiques du lisier supplémenté

Paramètres	Lisier Moyen*	Lisier Source	Lisier supplémenté	
			Moyenne	Ecart-type
pH	7,6	7,8	7,4	0,5
MS (kg.m ⁻³)	49,0	44,1	52,7	5,4
MO (kg.m ⁻³)	37,7	29,9	34,1	3,0
MES (kg.m ⁻³)	34,6	38,7	43,6	6,8
MVS (kg.m ⁻³)	25,2	27,7	29,6	4,5
NTK (kgN.m ⁻³)	4,4	3,8	3,8	0,2
NH ₄ ⁺ (kgN.m ⁻³)	3,0	2,5	2,4	0,3
DCO totale (kgO ₂ .m ⁻³)	50,6	44,0	50,9	5,5
DCO soluble (kgO ₂ .m ⁻³)	19,7	7,6	18,3	3,0
DBO ₅ (kgO ₂ .m ⁻³)	7,7	-	-	-
AGV (kgO ₂ .m ⁻³)	6,7	2,6	10,5	1,4
Ac acétique (kgO ₂ .m ⁻³)	2,76	1,67	5,21	0,79
Ac propionique (kgO ₂ .m ⁻³)	1,55	0,49	3,20	0,54
Ac isobutyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,46	0,19	0,26	0,04
Ac butyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,56	0,07	1,41	0,26
Ac isovalérique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,77	0,15	0,46	0,18
Ac valérique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,56	-	-	-
P total (kgP.m ⁻³)	1,3	1,0	1,1	-
K total (kgK.m ⁻³)	2,1	-	-	-
Mg total (kgMg.m ⁻³)	1,6	0,6	0,7	-
Ca total (kgCa.m ⁻³)	4,0	1,5	3,2	-

* D'après les données Cemagref présentées en tableau II.1

L'ajout d'AGV nécessite cependant de neutraliser leur acidité en solution afin, d'une part, d'avoir un pH représentatif d'un lisier moyen et, d'autre part, d'éviter de déstabiliser le pH du digesteur. Afin de neutraliser les AGV, Chynoweth *et al.* (1998) préconisent l'utilisation de bicarbonate de sodium tout en rappelant la toxicité du sodium (> 3,5 kg.m⁻³). Afin d'éviter une inhibition par le sodium, du carbonate de calcium (CaCO₃) a été utilisé pour réaliser la neutralisation selon la relation V.1.

$$Q_{CaCO_3} = \left(\frac{m_{acétate}}{M_{acétate}} + \frac{m_{propionate}}{M_{propionate}} + \frac{m_{butyrate}}{M_{butyrate}} \right) \cdot \left(\frac{M_{CaCO_3}}{2} \right) \quad (V.1)$$

M représente les masses molaires des espèces respectives, m la masse ajoutée, et Q la quantité de CaCO₃ nécessaire à la neutralisation. Dans le cas d'une supplémentation de 10 kgDCO.m⁻³ répartie comme précédemment, cela représente un ajout de 5,4 kgCaCO₃.m⁻³_{lisier}.

Les caractéristiques du lisier ainsi supplémenté sont présentées dans le tableau V.2. Dans ce même tableau sont également données les valeurs moyennes du lisier moyen attendu et du lisier source.

En première approche, les caractéristiques du lisier supplémenté sont proches de celles attendues pour un lisier moyen, notamment en ce qui concerne la DCO soluble. L'ajout de 10 grammes de DCO biodégradable garantit un rapport DCO_{biodégradable}/N-NH₄⁺ minimum de 4. En prenant en compte la biodégradabilité du lisier source, cela garantit la réalisation d'une dénitrification complète.

Enfin, la supplémentation induit un ajout de 2,2 kgCa.m⁻³_{lisier} qui permet par ailleurs d'atteindre les valeurs moyennes attendues pour cet élément.

V.1.2 La biodégradabilité

La biodégradabilité de la matière organique a été caractérisée à la fois en aérobiose et en anaérobiose. Ceci nous informe de la qualité de la matière organique (lentement ou rapidement biodégradable) et de son potentiel méthanogène.

V.1.2.1 Biodégradabilité aérobie

La détermination de la biodégradabilité aérobie du lisier, et notamment des fractions particulaires et solubles biodégradables, a été réalisée par la mesure de l'activité respirométrique dont le protocole est décrit dans le chapitre « Matériels et Méthodes » de ce mémoire. L'optimisation numérique des courbes de consommation d'oxygène proposée par Aubry (2005) permet de déterminer la DCO biodégradable totale, la DCO rapidement biodégradable (S_S) et la DCO lentement biodégradable (X_S). Bien que nous utilisions un modèle de type ASM1, l'optimisation numérique des courbes respirométriques par le concept ASM3 proposé par Aubry (2005) est justifiée par le fait que la biodégradabilité de celui-ci est définie par rapport au modèle ADM.

Cette détermination a été effectuée sur 15 échantillons de lisier d'alimentation représentatifs des 300 jours d'étude sur pilote. La boue activée utilisée est issue du réacteur aérobie du pilote précédemment décrit. L'ensemble des résultats est synthétisé sur la figure V.1.

La DCO biodégradable moyenne du lisier d'alimentation est de 18,5 ± 2,2 kgO₂.m⁻³. Elle représente environ 40% de la DCO totale. La fraction rapidement biodégradable (S_S) représente 65% de la DCO biodégradable. A titre de comparaison, Boursier (2003) présente des teneurs en DCO biodégradable variant de 20 à 70% de la DCO totale, et des teneurs en S_S de 5 à 25% de la DCO biodégradable. Globalement, la biodégradabilité du lisier est donc correcte et les différences observées sur les fractions S_S/X_S s'expliquent par le fait que l'auteur a déterminé ces valeurs à partir du concept ASM1, sous-estimant ainsi le S_S au profit du X_S. Enfin, la DCO inerte du lisier est de l'ordre de 32 kgO₂.m⁻³. Cependant la répartition

de l'inerte entre les fractions particulaire et soluble biodégradable n'est pas accessible. Sa détermination pourra avoir lieu à partir des résultats obtenus sur pilote

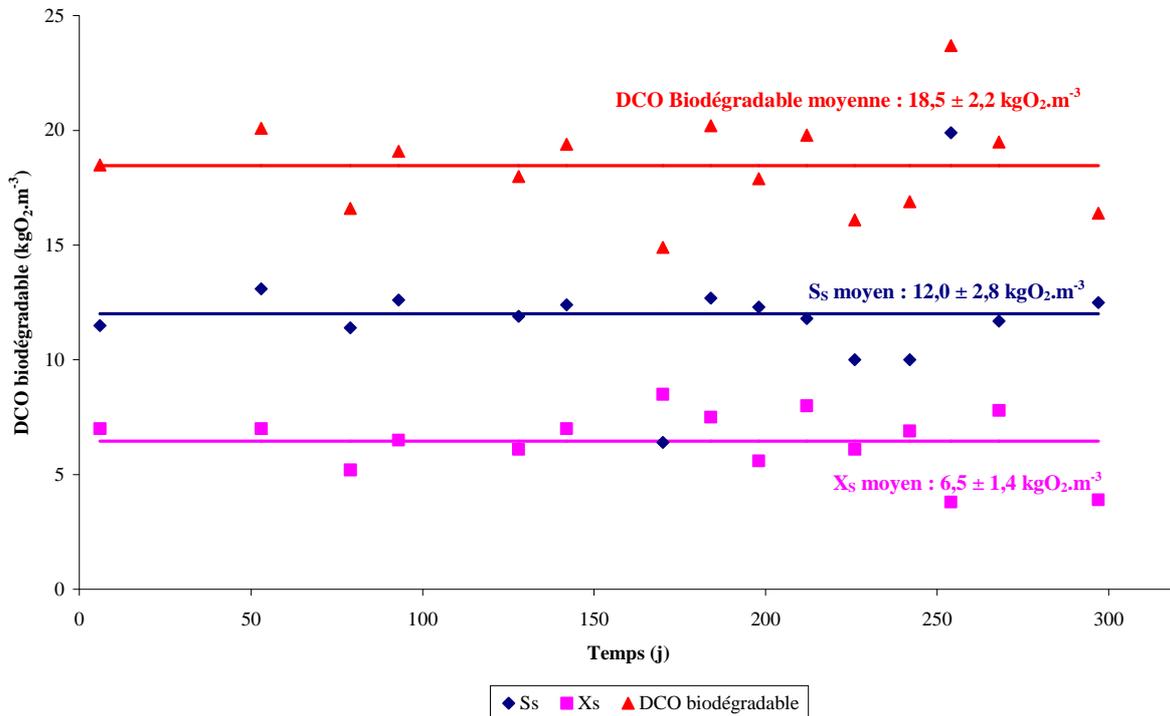


Figure V.1 : Evolution de la biodégradabilité aérobie du lisier brut par respirométrie

Concernant le rapport $\text{DCO}_{\text{biodégradable}}/\text{N-NH}_4^+$, celui-ci se situe aux alentours de 7,7 et semble donc suffisant pour la réalisation d'une dénitrification complète.

V.1.2.2 Potentiel méthanogène

La détermination du potentiel méthanogène a été réalisée par des essais batch de type BMP dont le protocole est décrit dans le chapitre « Matériels et Méthodes » de ce mémoire. Cette détermination a été effectuée à 35°C, en triplicats et sur 5 échantillons de lisier d'alimentation représentatifs des 300 jours d'étude sur pilote. Le ratio substrat/inoculum utilisé est de 2 kgDCO.kg⁻¹MO. L'inoculum utilisé est issu des boues de digestion du pilote précédemment décrit. La synthèse des résultats est présentée sur la figure V.2.

Le potentiel méthanogène moyen est de $0,216 \pm 0,048 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{MO}$. Vedrenne (2007) et Moletta (2008) recensent quand à eux des valeurs de potentiel méthanogène comprises entre 0,16 et 0,50 Nm³CH₄.kg⁻¹MO. Le lisier supplémenté présente donc une biodégradabilité de la matière organique plutôt faible mais inscrite dans la gamme de valeurs recensées dans la littérature.

Retranscrit par unité de matière brute, le potentiel méthanogène du lisier supplémenté est de l'ordre de $8,9 \pm 1,1 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{m}^{-3}_{\text{lisier}}$ avec une teneur en méthane du biogaz de l'ordre $56 \pm 2 \%$. A titre de comparaison, les données obtenues par Vedrenne (2007) sur des lisiers de porcs frais s'échelonnent entre 7,8 et 37,0 Nm³CH₄.m⁻³_{lisier}.

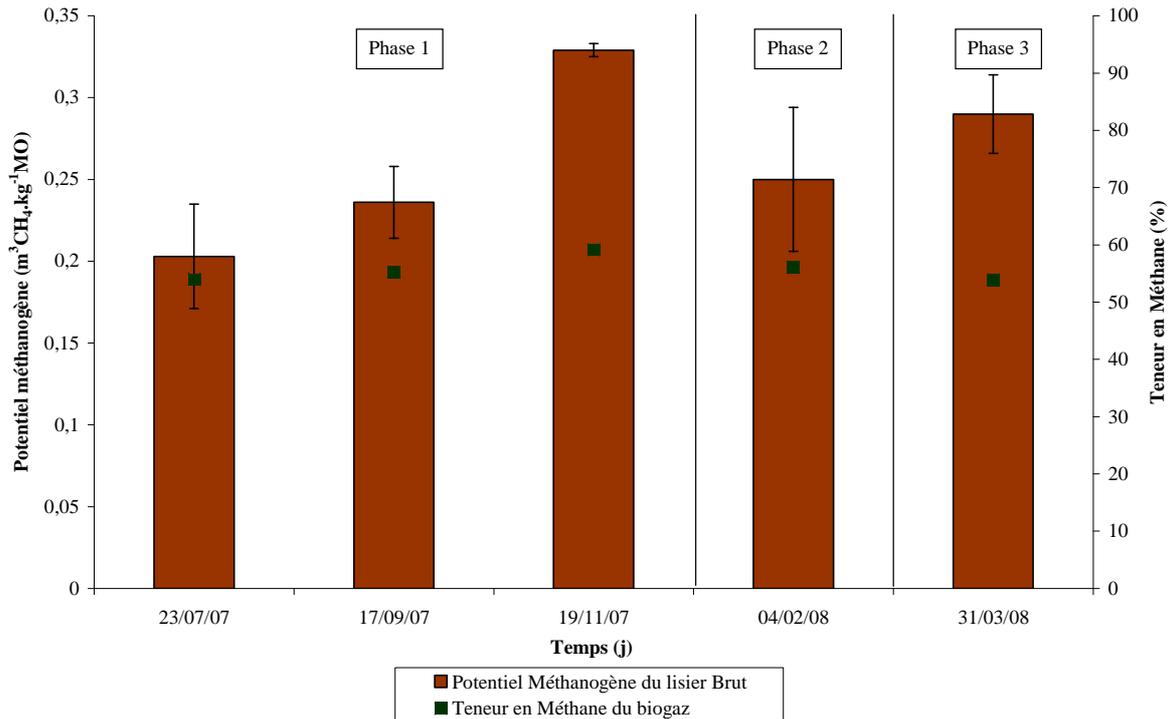


Figure V.2 : Evolution du potentiel méthanogène du lisier supplémenté

De plus, en se basant sur la production théorique de méthane décrite par Burton & Turner (2003) qui est de $0,35 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{DCO}_{\text{dégradée}}$, la part de DCO biodégradable du lisier peut-être estimée à $25,4 \pm 3,1 \text{ kgDCO.m}^{-3}$, ce qui est assez proche de la DCO biodégradable déterminée par respirométrie et de l'ordre de $18,2 \pm 2,2 \text{ kgDCO.m}^{-3}$. La différence s'explique par le fait que les BMP ont été réalisés sur 50 jours contre 1 jour pour la méthode respirométrique.

V.1.3 Conclusions

La caractérisation physico-chimiques du lisier source nous a amené à mettre en place une supplémentation afin d'obtenir un lisier d'alimentation présentant des paramètres conformes aux valeurs d'un lisier moyen préalablement défini. Cette supplémentation concerne uniquement la DCO soluble et ne modifie donc pas les autres caractéristiques du lisier source. Cependant, celle-ci modifie la répartition de la fraction DCO biodégradable soluble et particulaire et peut donc induire un biais dans les voies métaboliques de biodégradation de la matière organique. La présence de DCO biodégradable est une condition nécessaire pour garantir une dénitrification complète dans le réacteur aérobie/anoxique. Enfin, la détermination du potentiel méthanogène de cette matière permet de prédire la production de méthane maximum attendu dans le digesteur.

D'un point de vue plus général, la caractérisation du lisier brut nous fournit des données de base pour évaluer les performances de traitement du procédé DIGESTAERO.

V.2 Analyse du procédé DIGESTAERO

L'analyse des performances du procédé DIGESTAERO a été réalisée sur 2 critères majeurs : la biodégradation de la charge organique et la biodégradation de la charge azotée. Ces critères ont été observés à la fois sur le digesteur et sur le réacteur de nitrification/dénitrification.

Pour obtenir le jeu de données analysé, les expériences sur pilote se sont déroulées sur 300 jours incluant les 4 phases décrites dans le chapitre « Matériels et Méthodes » de ce mémoire. L'intégralité des bilans physico-chimiques et les abattements correspondant sont présentés en annexe III et IV.

V.2.1 Etude de la biodégradation de la charge organique

V.2.1.1 Procédé de digestion anaérobie

La voie métabolique mise en jeu dans le digesteur est la biodégradation de la charge organique. Celle-ci est caractérisée en termes d'abattement de la DCO et a pour conséquence la production d'un biogaz valorisable.

➤ Paramètres physico-chimiques

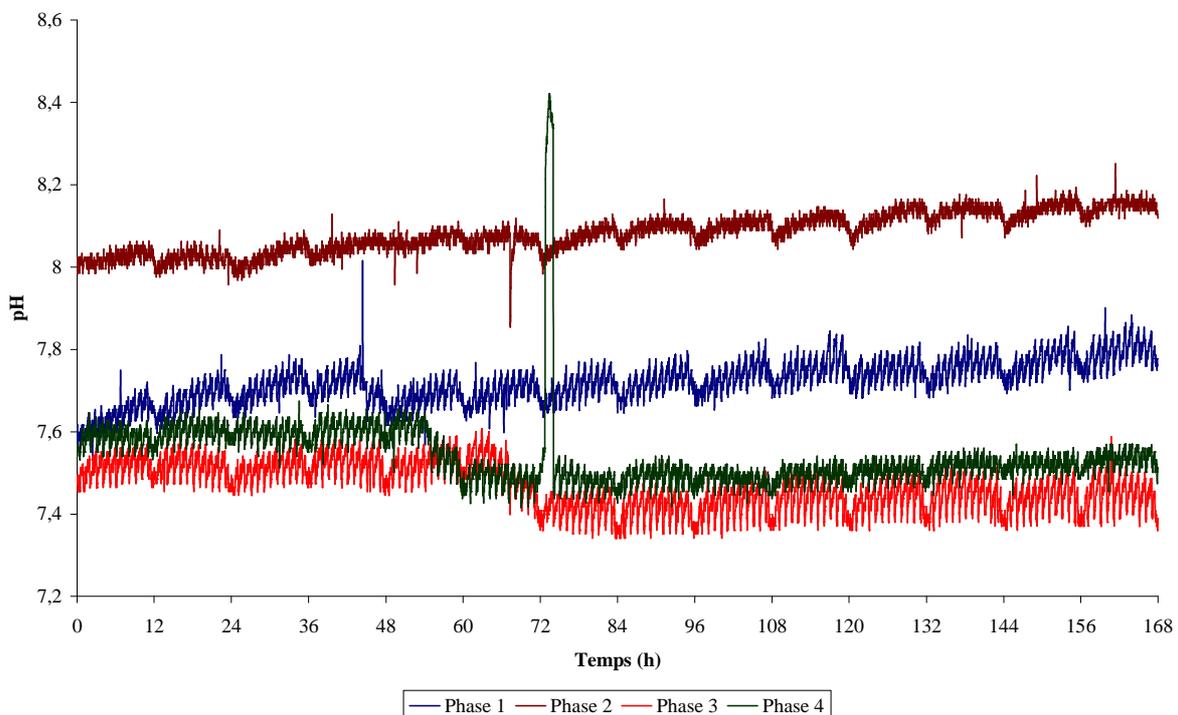


Figure V.3 : Evolution du pH dans le digesteur pour les phases 1, 2, 3 et 4

Les figures V.3 et V.4 représentent respectivement l'évolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction pendant une semaine représentative de chaque phase. L'unité de temps est l'heure et chaque pas de temps correspond à un cycle.

Concernant le pH, celui-ci est stable sur l'ensemble des phases considérées et sa valeur, comprise entre 7,4 et 8,1, permet les mécanismes biologiques de la digestion anaérobie. Entre les phases 1 et 2, le pH a augmenté de 7,6 à 8,1. Cet accroissement peut-être imputé à la dérive de la sonde pH qui n'a pas été changée pendant cette période. Les phases 3 et 4 ont conduit à une diminution du pH, aux alentours de 7,5-7,4, liée à la dilution de la concentration en azote ammoniacal. Enfin, durant chaque cycle, le pH augmente. Ceci est la conséquence de la consommation des acides organiques (AGV). L'apport d'acide organique via l'alimentation a pour effet une diminution de ce pH.

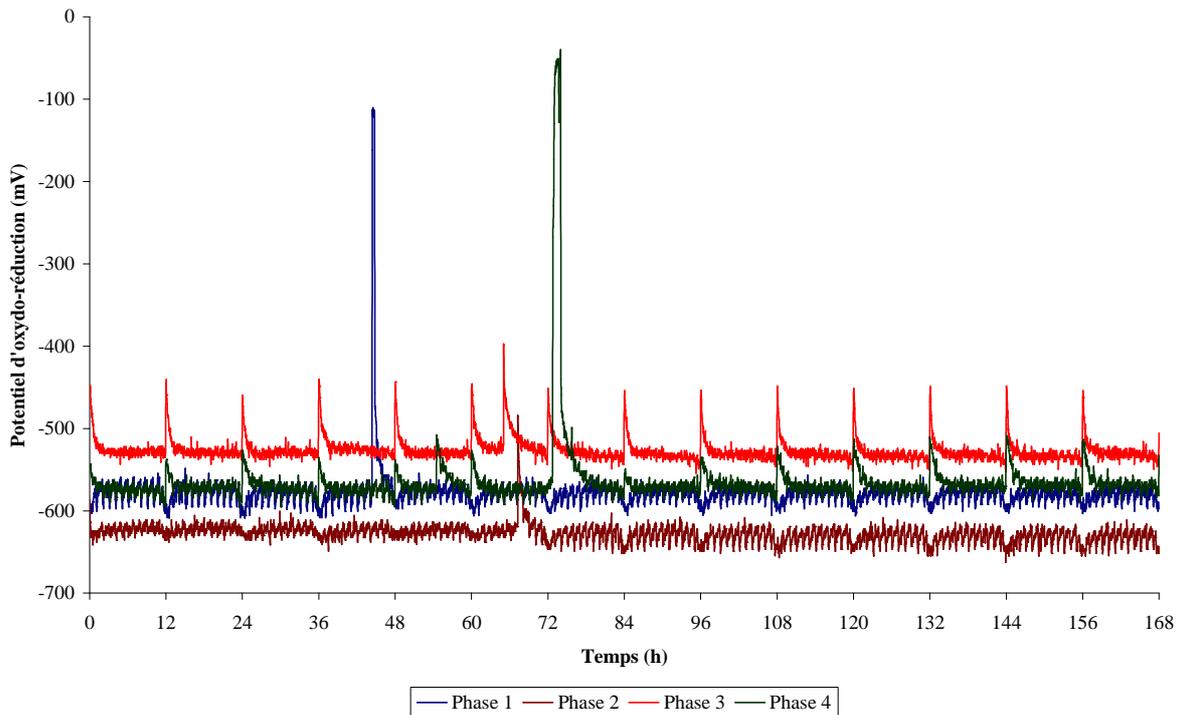


Figure V.4: Evolution du potentiel d'oxydo-réduction dans le digesteur pour les phases 1, 2, 3 et 4

Concernant le potentiel d'oxydo-réduction, celui-ci est stable sur l'ensemble des phases considérées et au cours d'un cycle, et sa valeur est comprise entre -640 et -530 mV_{Ag/AgCl}. Les variations observées entre chaque phase peuvent-être imputé à la dérive de la sonde. Durant les phases 3 et 4, l'augmentation, de l'ordre de 50 mV, du potentiel d'oxydo-réduction est liée à la recirculation des oxydes d'azote et au mécanisme de dénitrification. Le retour à la valeur initiale indique par ailleurs la fin de la dénitrification dans le digesteur.

➤ Bilan DCO

Les figures V.5 et V.6 et l'annexe V illustrent l'abattement moyen de la DCO totale et soluble et l'abattement de la DCO biodégradable, dans le digesteur pendant les phases 1, 2, 3 et 4.

A ce stade, il est important de rappeler l'une des difficultés majeures pour l'établissement des bilans matières, et notamment des bilans DCO, lorsque l'effluent étudié est complexe, chargé et relativement peu biodégradable. D'une part, la quantité importante de particules entraîne des difficultés d'échantillonnage et, malgré les précautions, la précision sur les mesures est de l'ordre de 10%. A titre de comparaison, celle-ci est de 5% pour la fraction soluble. D'autre part, la faible biodégradabilité par rapport à la quantité totale entraîne des

taux biodégradables relativement faibles. Ainsi, en considérant une DCO totale entrante et sortante de l'ordre de 50 et 35 kgDCO.m⁻³, les incertitudes sur la mesure sont respectivement de 5 et 4 kgDCO.m⁻³. Ainsi, dans ce cas et au vu de la précision, l'abattement mesuré se situera entre 6 et 24 kgDCO.m⁻³. Il n'est donc pas possible de faire la différence entre une biodégradabilité de 6 ou de 24 kgDCO.m⁻³ et donc la précision sur les bilans en termes de DCO est faible. Cela signifie également que la différence entre un abattement de 20% et de 40% sur la fraction totale n'est pas forcément significative.

Durant la phase 1, les réacteurs fonctionnent indépendamment l'un de l'autre. Les caractéristiques opératoires ont été présentées précédemment dans le tableau III.3.

L'abattement de la DCO totale et de la DCO soluble sont respectivement de 25 et 40%. A titre de comparaison, Hashimoto (1983) obtenait, pour des conditions opératoires similaires présentées dans le tableau II.6, un abattement de la DCO totale de l'ordre de 60%. Les performances de traitement sont donc inférieures et sont en lien avec la biodégradabilité du lisier utilisé.

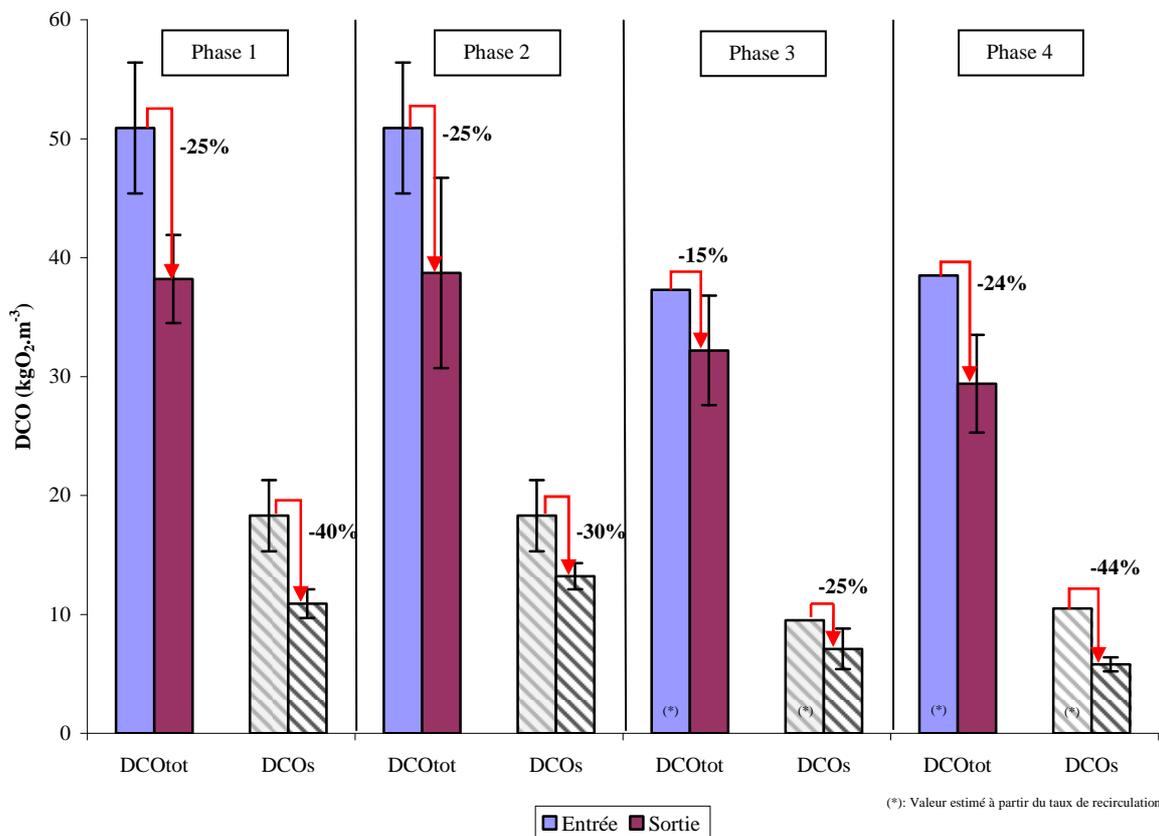


Figure V.5 : Comparaison des concentrations en DCO à l'entrée et à la sortie du digesteur

Il est donc préférable d'évaluer les performances de traitement par rapport à l'abattement de la DCO biodégradable. Dans le cas de notre étude, l'abattement de la DCO biodégradable, présenté en annexe V et synthétisé sur la figure V.6, est de 80% uniformément répartis entre la DCO lentement et rapidement biodégradable (respectivement 70 et 80% d'abattement). Il apparaît donc qu'une partie de la DCO biodégradable entrante, de l'ordre de 4,1 ± 0,4 kgO₂.m⁻³, n'est pas dégradée.

Ceci peut-être la conséquence d'un temps de séjour trop court ou de la présence d'une inhibition, notamment par l'ammoniac.

Durant la phase 2, un bypass du lisier brut directement vers le réacteur aérobique est mis en place. Le digesteur peut donc toujours être considéré comme indépendant. La seule différence par rapport à la phase 1 est donc la diminution de la charge et l'augmentation du temps de séjour hydraulique de 5 jours afin de connaitre son impact sur l'abattement de la DCO biodégradable. Les conditions opératoires sont détaillées dans le tableau III.3.

Concernant l'abattement de la DCO totale et soluble présenté sur la figure V.5, les performances sont similaires et respectivement de l'ordre de 25 et 30%. Les mêmes conclusions que pour la phase 1 peuvent donc être avancées et l'attention doit porter sur les fractions biodégradables. L'abattement des fractions biodégradable présente également des résultats similaires à la phase 1. Un reliquat de $4,9 \pm 0,6 \text{ kgO}_2.\text{m}^{-3}$ de DCO biodégradable est encore présent dans l'effluent du digesteur.

L'allongement du temps de séjour du réacteur n'a donc pas amélioré l'abattement de la DCO biodégradable et le reliquat semble lié à une cinétique faible peut-être due à une inhibition par l'ammoniac ou la présence d'une fraction biodégradable par respirométrie aérobique mais réfractaire en digestion anaérobique. Cependant, la concentration en AGV à la sortie du digesteur, de l'ordre de $2,2 \pm 0,5 \text{ kgO}_2.\text{m}^{-3}$ indique que le concept de matière réfractaire semble peu probable.

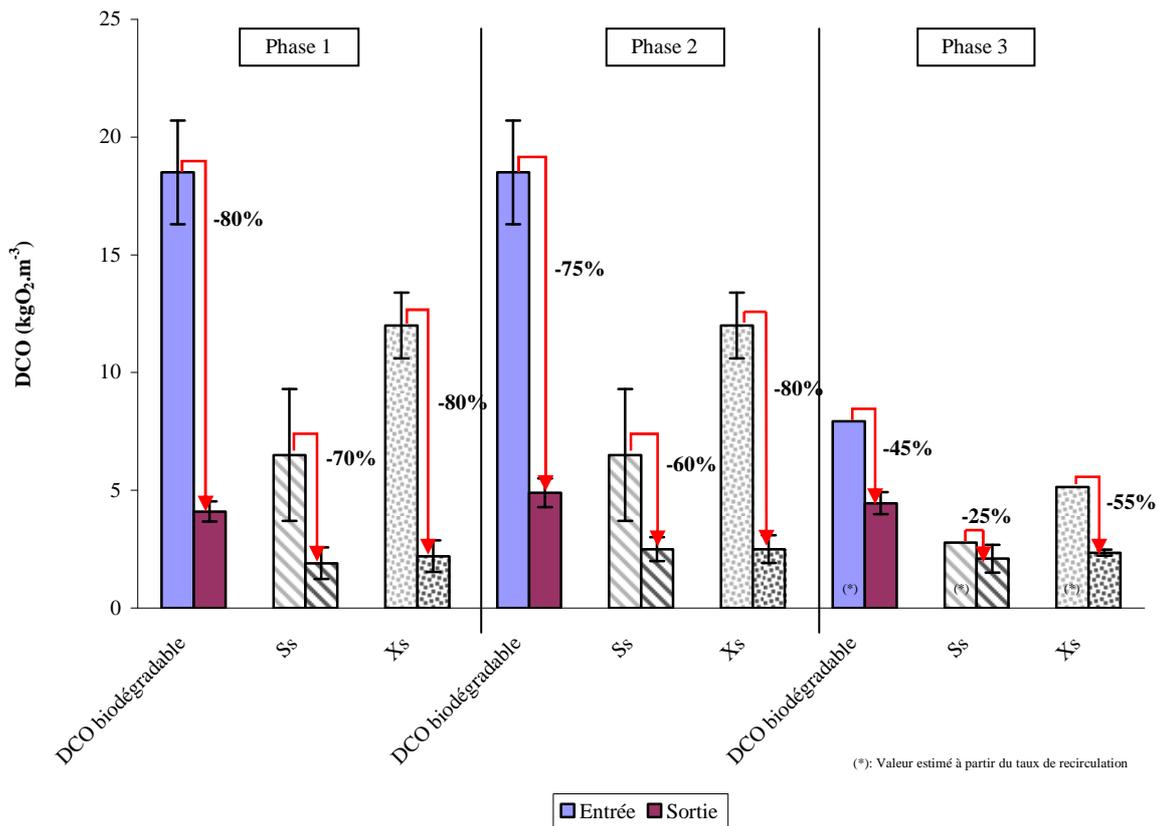


Figure V.6 : Comparaison des concentrations en DCO biodégradable à l'entrée et à la sortie du digesteur

Durant les phases 3 et 4, une recirculation du lisier aéré/nitrifié du réacteur aérobique/anoxique vers le réacteur anoxique/anaérobique est ajoutée à la configuration précédente. Les conditions opératoires de ces phases sont détaillées dans le tableau III.3. La mise en place de cette configuration a pour effet la diminution de la concentration en azote

ammoniacale du digesteur par simple dilution, ce qui peut permettre la levée d'une inhibition par l'ammoniac (le pH étant identique).

Concernant l'abattement de la DCO totale et soluble présenté sur la figure V.5, les performances sont inférieures aux 2 précédentes phases et respectivement de l'ordre de 15-25 et 25-45%.

La mesure des fractions biodégradables dans le lisier nitrifié n'a pas été réalisée et il n'est donc pas possible de mesurer un abattement de ces fractions dans le digesteur pour la phase 3. Cependant, en considérant que la biodégradabilité de la recirculation est nulle, l'abattement de la DCO biodégradable est de l'ordre de 45%. Un reliquat de $4,4 \pm 0,6 \text{ kgO}_2.\text{m}^{-3}$ de DCO biodégradable est encore présent dans l'effluent du digesteur. Il est intéressant de noter que ce reliquat est le même pour les 3 configurations et que la répartition soluble/particulaire de celui-ci est également identique.

Comme indiquée précédemment, cette limitation cinétique peut-être la conséquence d'une inhibition par l'ammoniac. A l'instar de la phase 2, des AGV sont présents dans l'effluent du digesteur ce qui permet d'écarter l'hypothèse de présence de matière réfractaire et renforce celle d'une inhibition.

➤ *Rendement de conversion et Production de méthane*

Les performances d'un traitement par digestion anaérobie sont évaluées non seulement par l'abattement de la charge organique mais aussi par la production de méthane.

Tableau V.3 : Rendement de conversion et production de méthane dans le digesteur en fonction du volume introduit dans le digesteur ou dans la filière globale

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
<i>Rendement de conversion en méthane</i>				
$\text{Nm}^3.\text{kg}^{-1}\text{DCO}_{\text{ajouté/digesteur}}$	$0,24 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,06$
$\text{Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{lisier (a)}$	$4,82 \pm 0,95$	$2,55 \pm 0,32$	$2,15 \pm 0,39$	$1,88 \pm 0,59$
$\text{Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{lisier (b)}$	$4,82 \pm 0,95$	$5,11 \pm 0,65$	$3,59 \pm 0,65$	$2,69 \pm 0,94$
<i>Production de méthane</i>				
$\text{Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{réacteur}.\text{J}^{-1}$	$0,22 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,03$
Teneur en méthane du biogaz (%)	59 ± 4	63 ± 4	59 ± 1	59

(a) calculé à partir du volume de lisier entrant dans la filière

(b) calculé à partir du volume de lisier entrant dans le digesteur

Le tableau V.3 présente la synthèse, pour chaque phase, des rendements de conversion, des productions de méthane et des teneurs en méthane du biogaz présentés en annexe VI. La figure V.7 propose, pour chaque phase, une comparaison de la DCO abattue obtenue soit par les bilans entrée-sortie ou soit par le rendement de conversion en méthane par unité de volume introduit. La production de méthane par unité de DCO dégradée proposée par Burton & Turner (2003) de $0,35 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{DCO}_{\text{dégradée}}$ permet de calculer la valeur théorique de DCO abattue.

En premier lieu, la figure V.7 souligne que les bilans DCO sont corrects pour les 4 phases à l'incertitude de mesure près. L'étanchéité au gaz du réacteur et le système de mesure de la production volumique sont donc validés.

Durant la phase 1, le rendement de conversion en méthane est de l'ordre de $0,24 \pm 0,05 \text{ Nm}^3.\text{kg}^{-1}\text{DCO}_{\text{ajouté}}$ pour une teneur en méthane de $59 \pm 4\%$. A titre de comparaison, Hashimoto (1983) obtenait, pour des conditions opératoires similaires présentées dans le tableau II.6, un rendement de conversion de l'ordre de 0,26 à 0,34 $\text{Nm}^3.\text{kg}^{-1}\text{DCO}_{\text{ajouté}}$ pour une teneur en méthane de 60 à 65%. Les performances sont donc similaires. Van Velsen *et al.*

(1979) et Zhang *et al.* (1990), dont les travaux sont présentés dans le tableau II.6, présentent des valeurs de production de méthane respectivement de $0,92$ et $0,57 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$ dans des conditions similaires à celles appliquées en phase 1, contre $0,22 \pm 0,04 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$ pour notre étude. Il est donc difficile d'établir un élément de comparaison. Cependant, la différence s'explique en partie par la différence de charge appliquée et la présence d'une fraction biodégradable non dégradée. En effet le rendement de conversion par volume de lisier introduit, de $4,82 \pm 0,95 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$, indique un rendement par rapport au potentiel méthanogène du lisier brut de 54%.

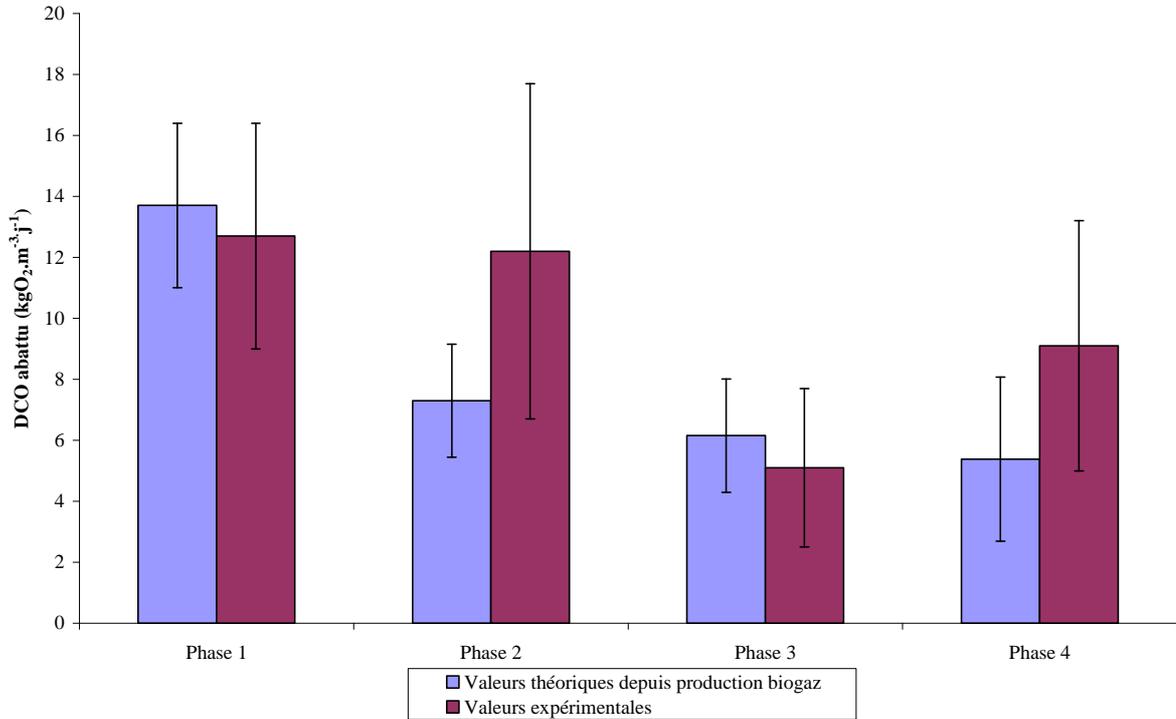


Figure V.7 : Comparaison de la DCO abattue et du volume de méthane produit

Concernant les performances relevées en phase 2, celles-ci sont similaires à celles de la phase 1. Le rendement de conversion en méthane est de l'ordre de $0,26 \pm 0,04 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DCO}_{\text{ajouté}}$ pour une teneur en méthane de $63 \pm 4\%$. L'augmentation du temps de séjour entre les phases 1 et 2 permet d'atteindre une biodégradabilité légèrement supérieure. Le rendement de conversion par volume de lisier introduit, de $5,11 \pm 0,65 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$, indique un taux de rendement par rapport au potentiel méthanogène du lisier brut de 58%. La production de méthane est de $0,19 \pm 0,03 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$. D'une manière générale, l'introduction d'un bypass diminue les performances globales de la filière et on atteint ainsi en prenant en compte l'ensemble du lisier entrant dans le système un rendement de conversion de $2,55 \pm 0,32 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$. Kim *et al.* (2003) obtiennent à partir de leurs travaux sur le bypass des taux de conversion similaire et de l'ordre de $0,20$ à $0,25 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DCO}_{\text{ajouté}}$ avec une production de méthane de l'ordre de $0,7$ à $0,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$. Cette dernière est donc 4 fois supérieure à la production obtenue. Ceci peut s'expliquer en partie par la différence de charge appliquée et la présence d'une fraction biodégradable non dégradée. Ceci peut par ailleurs révéler la présence d'une inhibition ou la présence de matière réfractaire à la digestion anaérobie pour des temps de séjours inférieurs à 27 jours.

Les phases 3 et 4 présentent une production de méthane de l'ordre de $0,08$ - $0,09 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$ avec une teneur en méthane de l'ordre de $59 \pm 1\%$. Celle-ci est inférieure à celle observée pour les phases 1 et 2 mais s'explique par la diminution du temps de séjour

hydraulique. A titre de comparaison, Huang *et al.* (2005) relevaient une production de méthane de l'ordre de $0,15$ à $0,17 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$ pour un réacteur de type UASB avec un temps de séjour de 40 jours et un taux de recirculation de 1.

➤ *Limitation de la biodégradation*

Les performances du digesteur vis-à-vis de la biodégradation de la charge organique semblent subir une limitation pouvant être liée à la présence d'une inhibition, et notamment par l'ammoniac.

La littérature propose un seuil d'inhibition de la digestion anaérobie par l'ammoniac pour des concentrations allant de $1,5$ à $4,0 \text{ kgN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$ (Van Velsen, 1979, Hashimoto, 1986, Angelidaki & Ahring, 1994). Les concentrations observées dans le digesteur évoluent entre $1,2 \text{ kgN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$ pour la phase 3 et $2,8 \text{ kgN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$ pour les phases 1 et 2. Ces valeurs se situent dans la fourchette de concentrations inhibitrices.

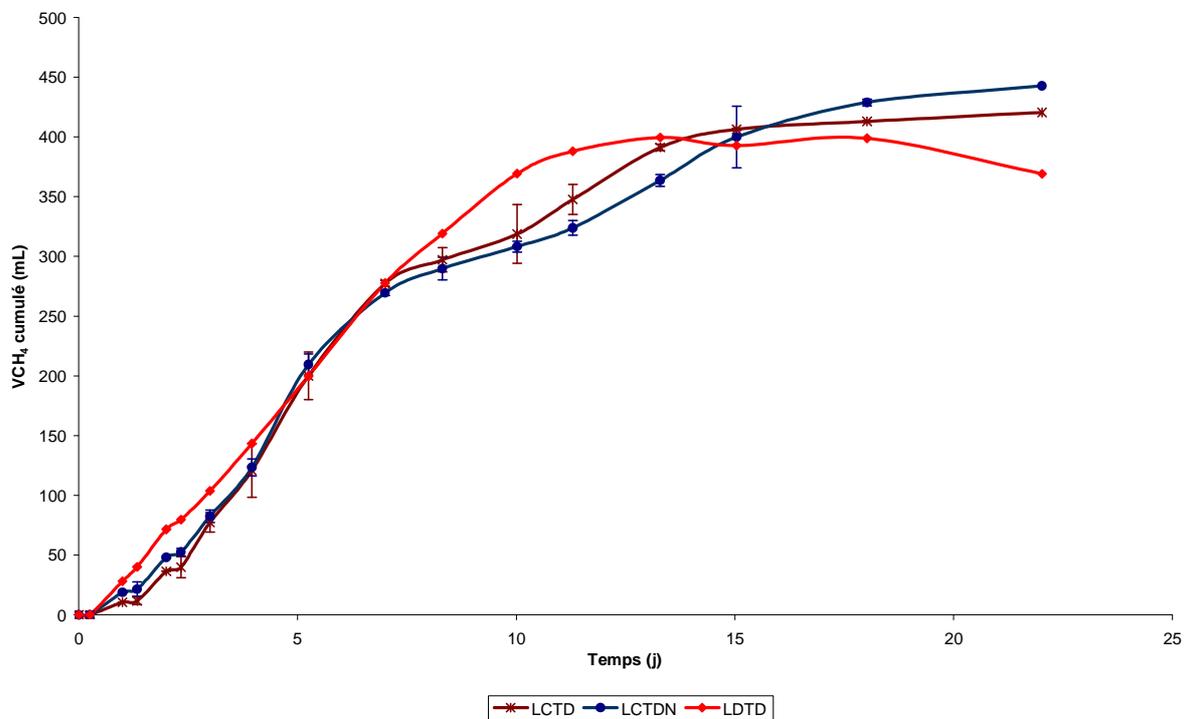


Figure V.8 : Production cumulée de méthane lors de test BMP en présence (LCTDN) ou non d'ammoniac (LCTD)

Ainsi, afin de mettre en évidence une inhibition par l'ammoniac, des essais batch ont été réalisés. Pour cela des essais reproduisent les conditions du digesteur en fin de phase 2. Le lisier digéré a été centrifugé afin de séparer les boues du surnageant contenant le NH_4^+ et les AGV. Les boues ont ensuite été remises en solution (avec un volume identique à celui du surnageant récupéré) dans un tampon $\text{pH} = 8$ équivalent au pH du digesteur. L'ajout de NH_4^+ a été assurée par une solution de NH_4Cl de façon à obtenir une concentration initiale dans le flacon de $2,8 \text{ kgN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$. La production de biogaz a été stimulée par l'ajout de DCO sous forme d'AGV (acétate, propionate et butyrate) de façon à obtenir une concentration initiale dans le flacon de $10 \text{ kgDCO} \cdot \text{m}^{-3}$. La figure V.8 présente la production cumulée de méthane (en mL) au cours du temps pour un lisier non centrifugé (LDTD), pour un essai en présence de NH_4^+ (LCTDN) et pour un essai en absence de NH_4^+ (LCTD).

Les valeurs de potentiel méthanogènes obtenues sont similaires pour les 3 essais et de l'ordre de $4,3 \text{ Nm}^3\text{CH}_4 \cdot \text{m}^3_{\text{lisier}}$. A titre de comparaison, le lisier digéré en phase 2 présentait une valeur de potentiel méthanogène de l'ordre de $3,75 \pm 0,3 \text{ Nm}^3\text{CH}_4 \cdot \text{m}^3_{\text{lisier}}$ (Annexe VII). Il apparaît donc que les trois essais ne sont pas significativement différents, aussi bien en termes de dynamiques que de valeurs finales. Cela illustre donc une absence d'inhibition notamment par l'ammoniac. Cependant, ces résultats sont obtenus à partir d'une boue provenant du digesteur fonctionnant depuis 160 jours à une charge constante en azote ammoniacale de l'ordre de $0,1 \text{ kgN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ et une concentration de $2,8 \text{ kgN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$. Une acclimatation des boues au cours du temps est donc possible. Ceci peut permettre de soulever l'hypothèse d'une sélection de biomasse acceptant des concentrations en azote ammoniacale importante mais présentant des cinétiques ou un rendement de biodégradation plus faible.

Concernant la possibilité de présence de composés biodégradables en aérobiose mais réfractaire en anaérobiose, des tests BMP ont également été réalisés à partir de 5 lisiers digérés récupéré en fin de cycle et représentatifs des phases 1, 2 et 3. Les résultats sont présentés en annexe VII. Les 5 lisiers présentent tous un potentiel méthanogène résiduel. La fraction identifiée comme biodégradable par respirométrie aérobie du lisier digéré (annexe V) est également biodégradable en anaérobiose mais à long terme (> 50 jours).

Finalement, le réacteur présente une limitation cinétique non liée à une inhibition par l'ammoniac. De plus, l'augmentation de la charge organique ne permet pas une augmentation de la production de biogaz et les performances semblent se dégrader.

V.2.1.2 Le réacteur de nitrification/dénitrification

➤ Paramètres physico-chimiques

Les figures V.9, V.10 et V.11 illustrent l'évolution respectivement du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de l'oxygène dissous pendant un cycle représentatif de chaque phase. L'unité de temps est l'heure. La phase anoxique se déroule de 0 à 6 heures pour les phases 1 et 2 et de 0 à 7 heures pour les phases 3 et 4. La phase aérobie a lieu à partir de 6 heures pour les phases 1 et 2 et 7 heures pour les phases 3 et 4.

Concernant le pH, celui-ci est stable sur l'ensemble des phases considérées et sa valeur, comprise entre 8,0 et 8,6, permet le déroulement des mécanismes biologiques de nitrification/dénitrification. Lors de la mise en marche de l'aération, une diminution nette du pH est observée. Ceci caractérise la phase de nitritation. La fin de cette étape se traduit par une nette augmentation du pH.

Concernant le potentiel d'oxydo-réduction, les cycles présentent des profils répétables pour une même phase. Illustrés sur la figure V.10, ces cycles se divisent en 2 étapes. La première étape, entre 0 et 6/7 heures, correspond à la dénitrification. Durant cette étape, le potentiel chute de 80 mV à -500 mV. De plus, les courbes présentent un palier aux alentours de -150 à -250 mV correspondant à la fin de la dénitrification. Les courbes rejoignent ensuite un second palier aux alentours de -500 mV correspondant à la sulfato-réduction. La deuxième étape, entre 6/7 et 12 heures, correspond à la nitrification. Le potentiel augmente rapidement de -500 mV à 80 mV. Dans le cas de la phase 4, l'arrêt de l'aération avant la fin du cycle entraîne un début de dénitrification et donc une chute du potentiel.

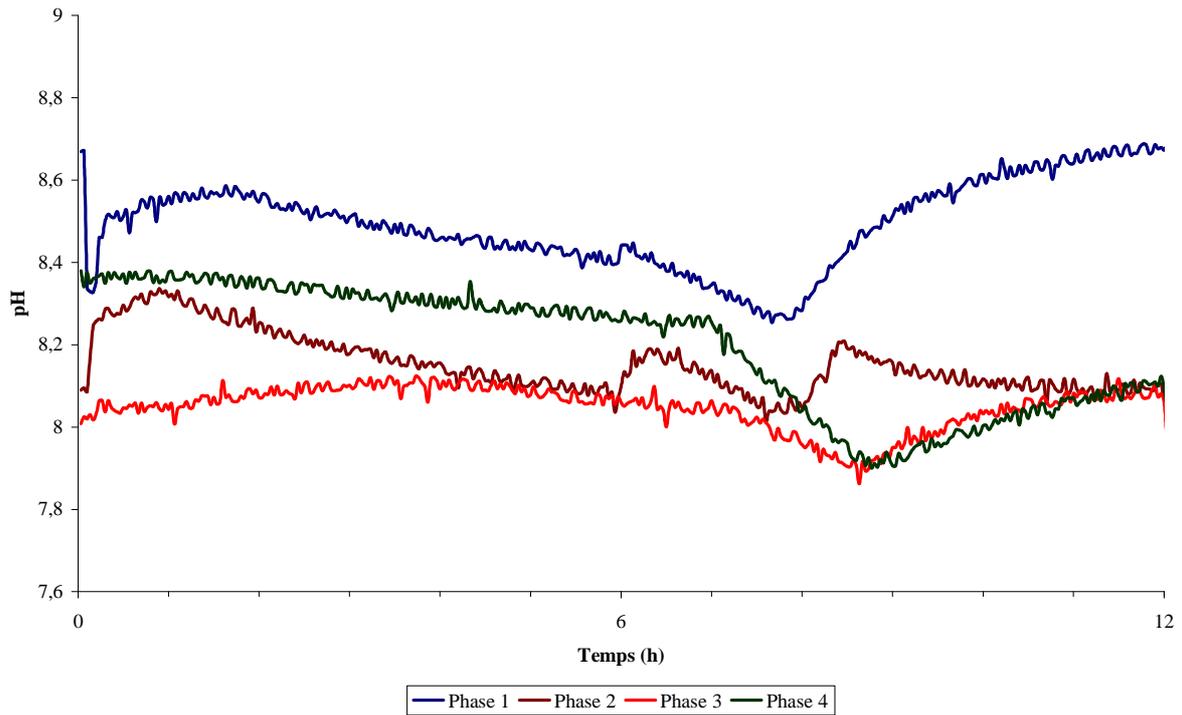


Figure V.9 : Evolution du pH au cours d'un cycle pour les phases 1, 2, 3 et 4

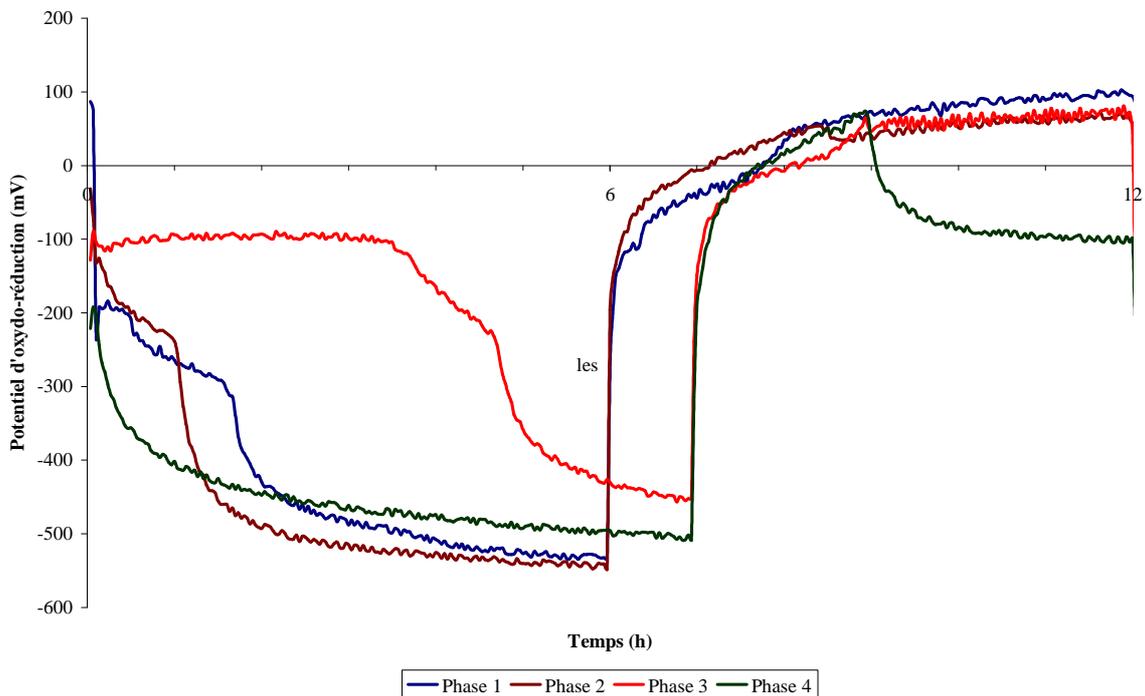


Figure V.10 : Evolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours d'un cycle pour les phases 1, 2, 3 et 4

Concernant la concentration en oxygène dissous, les cycles sont répétables pour une même phase. Illustrée sur la figure V.11, l'évolution de la concentration au cours d'un cycle se divise en 2 étapes. La première, de 0 à 6/7 heures, est une étape sans aération. La concentration en oxygène est logiquement nulle et c'est l'étape de dénitrification. La

deuxième étape correspond à la mise en marche de l'oxygénation. Sans régulation (courbe bleue), la concentration évolue suivant 3 paliers correspondant successivement à l'étape de nitrification, de nitratisation et à la respiration endogène.

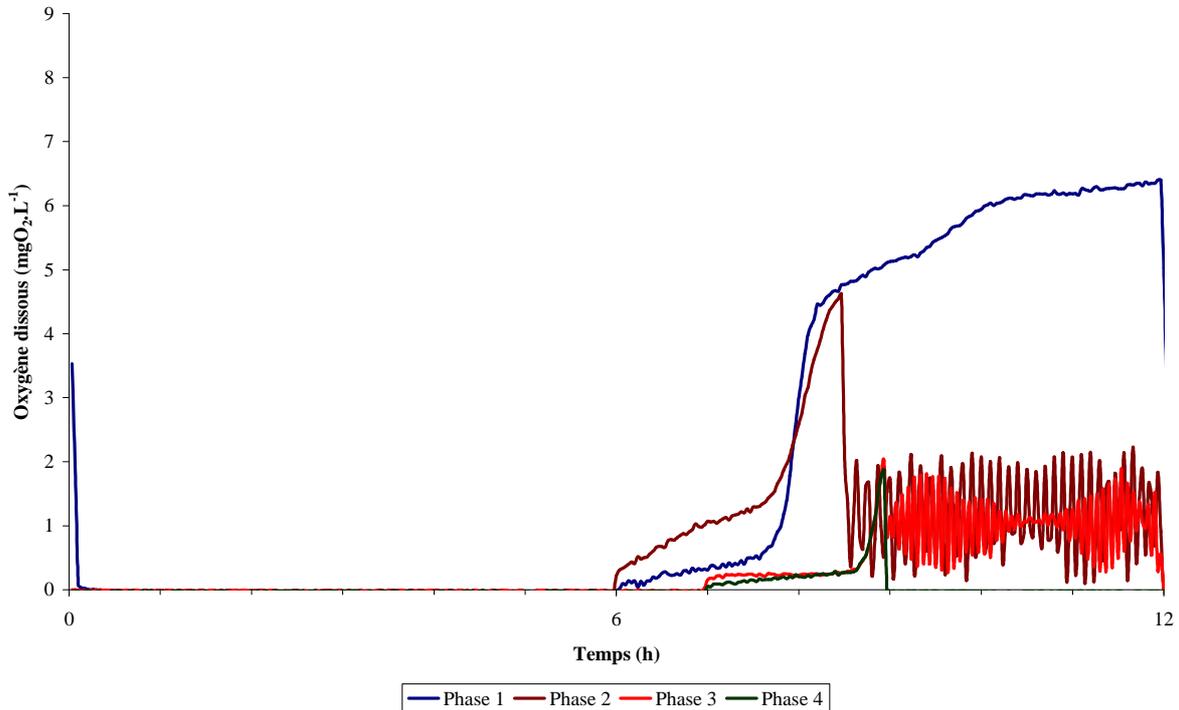


Figure V.11 : Evolution de la concentration en oxygène au cours d'un cycle pour les phases 1, 2, 3 et 4

➤ Bilan DCO

Le réacteur de nitrification/dénitrification a pour vocation première l'abattement de l'azote. Cependant, ce type de procédé met également en jeu la biodégradation de la charge organique, mais sans production de biogaz valorisable. En effet, la biodégradation aérobie de la charge organique conduit à l'accroissement de la biomasse et la production de CO_2 .

La figure V.12 illustre l'abattement moyen de la DCO totale et soluble durant les 4 phases d'expérimentation.

L'abattement moyen sur la DCO totale est le même pour les 4 phases et de l'ordre de 25 à 30%. De plus, l'abattement de la DCO totale est porté à 90% par l'abattement de la DCO soluble. L'abattement moyen de cette dernière est de l'ordre de 70 à 85% avec un résiduel de DCO soluble de l'ordre de $2,7 \text{ kgO}_2.\text{m}^{-3}$ pour les 4 phases. L'absence d'AGV dans le lisier nitrifié en sortie du réacteur (annexe IV) permet de définir ce reliquat comme de la DCO inerte et soluble. Dans la perspective de modélisation du procédé, cette fraction pourra être assimilée à S_I . A titre de comparaison, Boursier (2003), pour un réacteur aérobie seul, obtenait des abattements sur la DCO totale et soluble similaires et respectivement de l'ordre de 20% et 80%. De plus, l'auteur obtenait également une fraction soluble non dégradée, de l'ordre de $3 \text{ kgO}_2.\text{m}^{-3}$, qualifiée de soluble inerte.

Finalement, un changement de configuration du procédé n'affecte pas les conditions et les performances de traitement de la charge carbonée dans le réacteur aérobie. On soulignera tout de même que ces performances sont meilleures que pour la digestion anaérobie. En effet, en sortie de digesteur un reliquat d'AGV et de DCO biodégradable respectivement de l'ordre de $0,9\text{-}2,2$ et $4,1\text{-}4,9 \text{ kgDCO}.\text{m}^{-3}$. Cependant, l'épuration de la charge carbonée ne conduit pas ici à la formation d'un gaz valorisable.

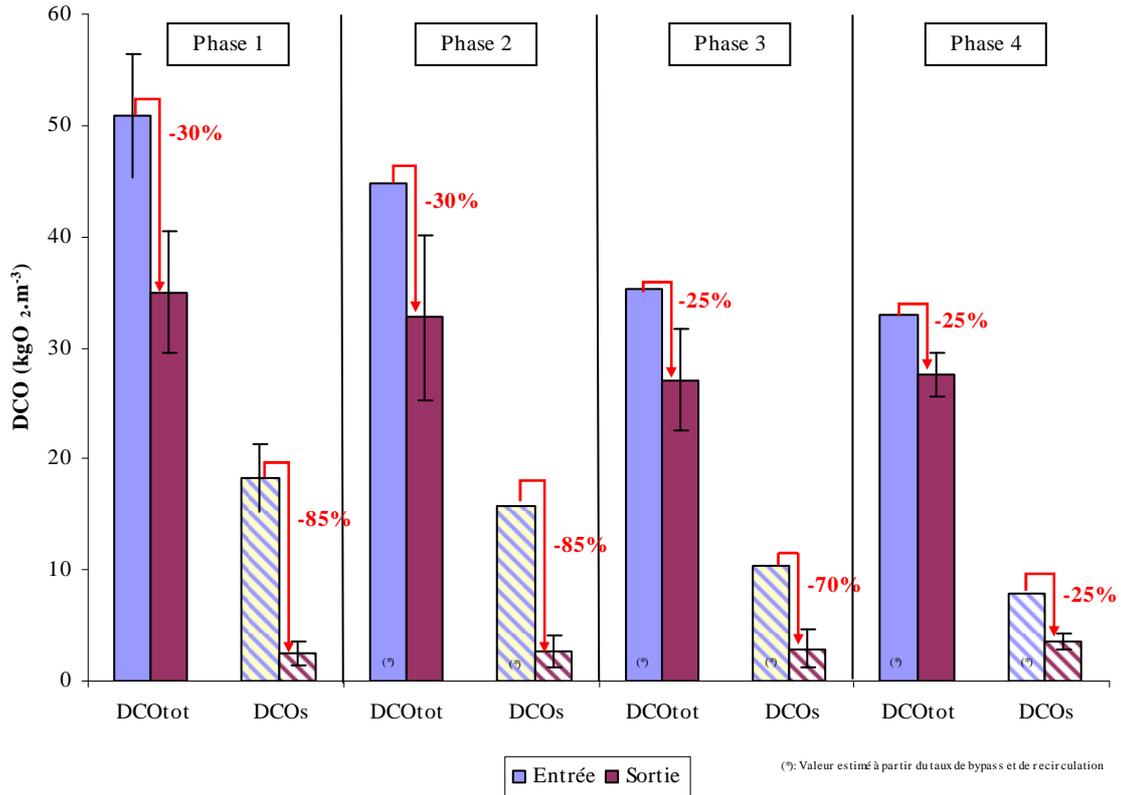


Figure V.12 : Comparaison des concentrations en DCO à l'entrée et à la sortie du réacteur aérobic

V.2.2 Etude de la biodégradation de la charge azotée

V.2.2.1 Le digesteur

Conformément à la présentation des mécanismes de la digestion anaérobie réalisée dans le chapitre « Traitement et Epuration des Lisiers », le digesteur n'a pas vocation à abattre les formes azotées.

Comme le confirme la figure V.13, les concentrations en azote total ne varient pas significativement entre l'entrée et la sortie du digesteur et ce pour toutes les phases considérées. Cela va dans le sens qu'aucune biodégradation de l'azote n'est réalisée dans le digesteur. Une tendance à l'ammonification de l'azote peut cependant être observée. Ceci est la conséquence de l'hydrolyse des protéines et des acides aminés. Néanmoins, les écart-types relevés démontrent que cette tendance n'est pas significative, ce qui confirme la faible biodégradabilité du lisier initiale et que les principales biodégradations ont déjà eu lieu au cours du stockage.

Concernant les phases 3 et 4, la recirculation du réacteur aérobic vers le digesteur entraîne une partie de la dénitrification dans le digesteur. Cependant, les cinétiques étant très rapide, le suivi analytique des formes oxydées de l'azote n'est pas possible dans le digesteur. Cependant, comme l'illustre la figure V.4 préalablement présentée, le suivi du potentiel d'oxydo-réduction permet de relever une hausse du potentiel au moment de l'introduction des formes oxydées de l'azote et de l'ordre de 50 mV. Le retour à la valeur initiale de la courbe

indique la fin de la dénitrification. Ici, la durée de la dénitrification peut-être estimée à 20 minutes.

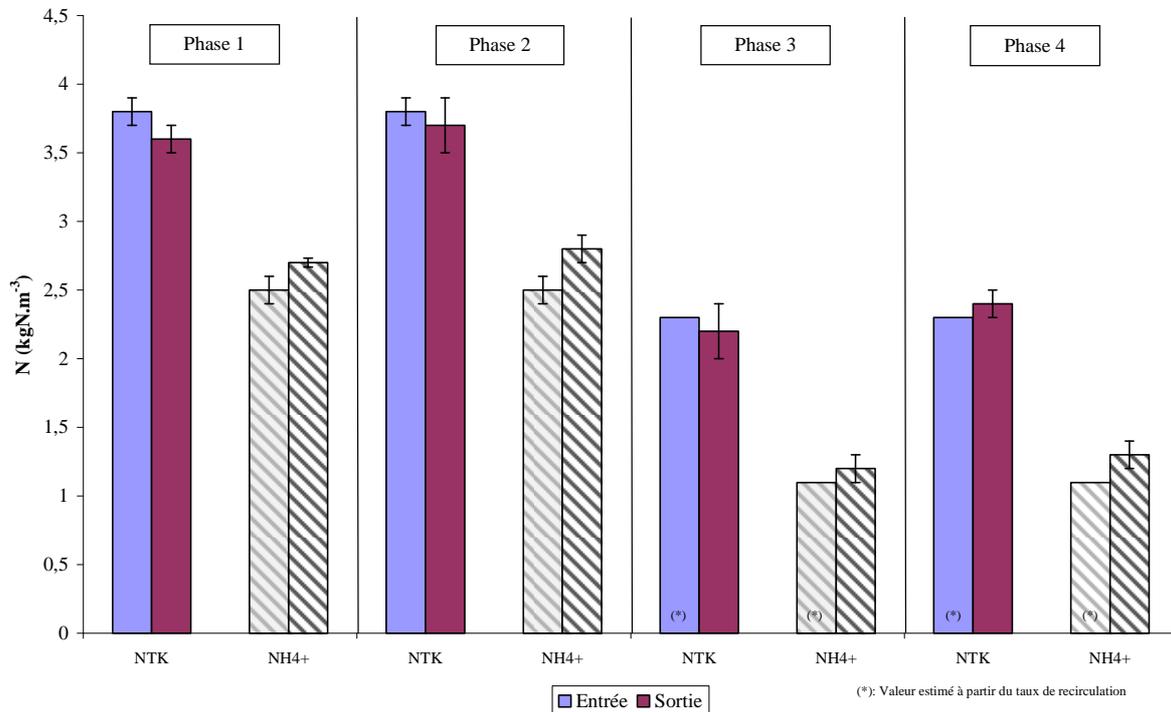


Figure V.13 : Comparaison des concentrations en azote à l'entrée et à la sortie du digesteur

La formation de N_2 dans le biogaz est également un témoin des mécanismes de dénitrification dans le digesteur. Comme l'illustre la figure présentée en annexe VI, lors des phases 3 et 4, les teneurs en N_2 augmentent de 5% durant la phase 2 à 20% durant la phase 4. Cet accroissement de la teneur en N_2 se fait au profit d'une diminution de la teneur en CO_2 du biogaz et traduit la présence du mécanisme de dénitrification. La teneur en CH_4 est quand à elle constante et de l'ordre de 57%. Cependant, la diminution des vitesses de productions, décrites dans la partie VI.2.1.1., indique que les mécanismes de dénitrification ont un effet sur la production de méthane en réduisant le gisement de DCO disponible.

V.2.2.2 Le réacteur de nitrification/dénitrification

Dans les procédés de traitement du lisier, le réacteur aérobie/anoxique a pour principale fonction la biodégradation de l'azote. Celle-ci est caractérisée en termes d'abattement de la charge azotée et de vitesse de nitrification.

➤ Bilan azote

La figure V.14 illustre l'abattement moyen de l'azote total et ammoniacal durant les 4 phases d'expérimentations.

L'abattement moyen sur l'azote ammoniacal est le même pour les 4 phases et proche de 100%, ce qui entraîne un abattement de l'azote total, de l'ordre de 55 à 65%. Ces résultats confirment les travaux de Boursier (2003) qui obtenait une élimination de l'azote total de 62 à 72% liée au rendement d'élimination de l'azote ammoniacal de l'ordre de 100%. De plus, Béline *et al.* (2001) rapportent que l'abattement de l'azote total en stations de traitement réelles est compris entre 60 et 70%.

La figure V.14 illustre également la présence d'une fraction organique et/ou inerte de l'azote, de l'ordre de $1,3 \text{ kgN.m}^{-3}$, non-accessible voire non biodégradable par un traitement aérobique classique. Dans la perspective de modélisation du procédé, cette fraction sera assimilée à l'azote inclus dans X_I , X_{pr} et S_{aa} . Une séparation de phase en tête de station peut néanmoins permettre de capter cette fraction d'azote (Daumer *et al.*, 2005).

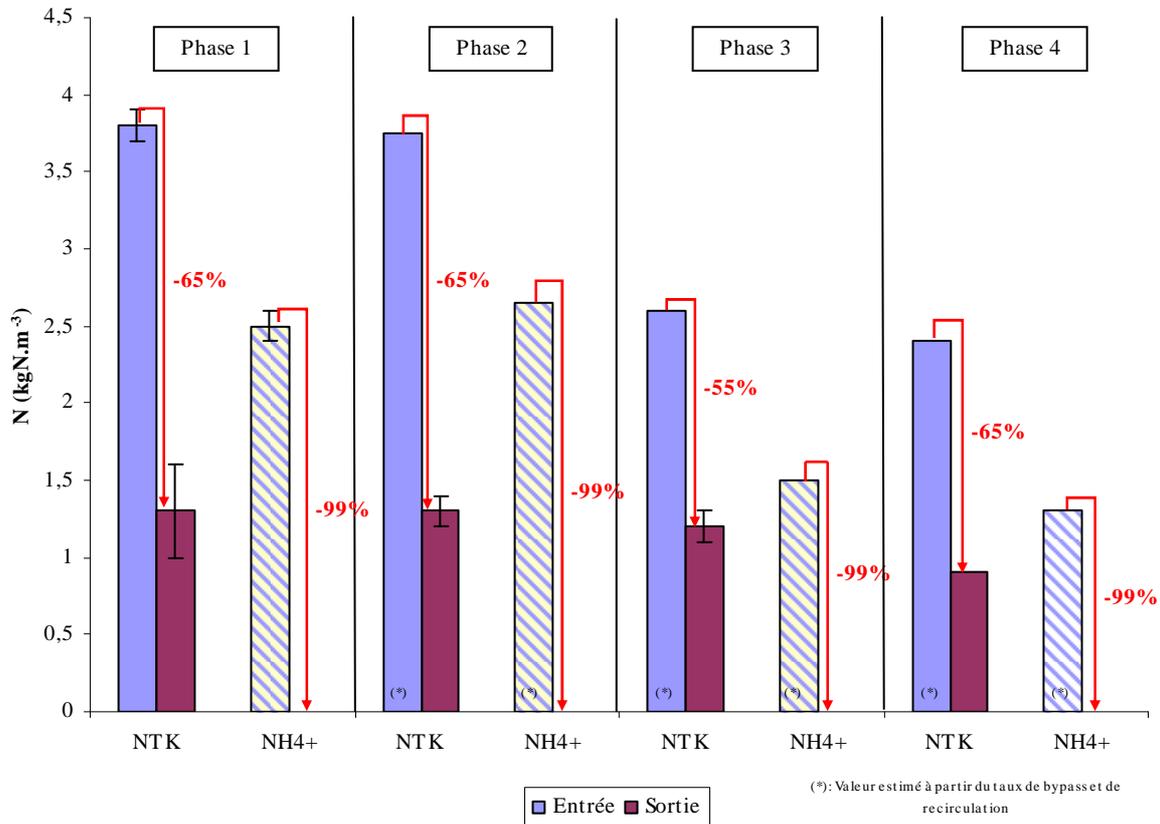


Figure V.14 : Comparaison des concentrations en azote à l'entrée et à la sortie du réacteur aérobique/anoxique

➤ *Vitesse de nitrification*

Les performances d'un procédé de nitrification/dénitrification peuvent être évaluées par le temps nécessaire pour oxyder l'azote. La caractérisation des vitesses de nitrification et de dénitrification des boues du réacteur aérobique permet d'évaluer ces performances.

Le tableau V.4 présente les vitesses de nitrification et de dénitrification mesurées par respirométrie aérobique durant les 4 phases d'expérimentations et ajustées à 28°C (pH 7,5) selon les relations V.2 et V.3 proposée par Boursier (2003).

$$V_{Nitrification}(T) = V_{Nitrification}(20^{\circ}C) \cdot 1.07^{(T-20)} \quad (V.2)$$

$$V_{Nitrification}(T) = V_{Nitrification}(20^{\circ}C) \cdot 1.04^{(T-20)} \quad (V.3)$$

Les vitesses moyennes de nitrification sont similaires pour les trois premières phases et sont de l'ordre de $20,0 \text{ mgN.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A titre de comparaison, Boursier (2003) obtient, pour une

charge similaire, des vitesses comprises entre 20 et 65 mgN.L⁻¹.h⁻¹ pour des températures respectivement de 25 et 29°C et des pH de 8,5 et 8,7.

Tableau V.4 : Vitesse de nitrification mesurée par respirométrie pour la boue du réacteur aérobic (mesure effectuées à 20°C et pH 7.2)

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
Vitesse de nitritation (mgN.L ⁻¹ .h ⁻¹)	19,5 ± 0,9	19,2 ± 2,7	22,2 ± 5,1	10,9 ± 1,2
Vitesse de nitratisation (mgN.L ⁻¹ .h ⁻¹)	7,9 ± 1,2	5,6 ± 2,9	8,9 ± 1,9	0

Les vitesses moyennes de nitratisation sont similaire pour les trois premières phases et varient de 5,6 ± 2,9 à 8,9 ± 1,9 mgN.L⁻¹.h⁻¹. A titre de comparaison, Boursier (2003) obtient des vitesses du même ordre de grandeur et de l'ordre de 7,5 à 17,6 mgN.L⁻¹.h⁻¹ pour des températures respectivement de 25 et 29°C et des pH de 8,5 et 8,7.

D'une manière générale, la cinétique de nitritation est supérieure à la cinétique de nitratisation ce qui peut entraîner l'accumulation temporaire de nitrites dans le réacteur. Ce paramètre peut ainsi permettre de vérifier la mise en place d'un shunt des nitrates dans le réacteur de nitrification/dénitrification et notamment par l'obtention d'une vitesse de nitratisation nulle.

L'optimisation du procédé par le modèle, présentée dans le chapitre suivant, a permis de définir les conditions opératoires nécessaires pour l'obtention du shunt des nitrates dans le réacteur aérobic à partir de la phase 3. La phase 4 est l'application de ces conditions. Pour mémoire, le shunt est obtenu par la mise en place d'une aération continue pendant 2 heures suivie par un arrêt de l'oxygénation lorsque que la concentration en oxygène dissous dépasse le seuil de 2 mgO₂.L⁻¹. Le tableau V.4 montre une suppression de l'activité nitratante et une diminution de l'activité nitritante. Le shunt des nitrates est donc effectif pour ces conditions opératoires. La baisse de la vitesse de nitritation pourra cependant conduire dans certains cas, avec un lisier variable et donc une charge variable en azote en entrée, à une nitrification incomplète.

V.3 Bilan du procédé

L'étude de la mise en place du procédé Digestaero au travers de quatre phases successives a permis d'établir le bilan des performances du procédé présentées dans le tableau V.5. Ces performances sont évaluées sur 2 paramètres : la DCO totale et l'azote total.

Le bilan sur le digesteur illustre des cinétiques de biodégradation lentes conduisant à un abattement de la DCO totale de l'ordre de 20% et permettant la production d'un biogaz présentant une teneur en méthane de 59%. Le rendement en méthane est de l'ordre de $4,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$ pour une productivité de $0,2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$. Cependant, comme prévu, la digestion anaérobie ne permet pas la biodégradation de l'azote.

Le bilan sur le traitement aérobie illustre un abattement de la DCO totale de l'ordre de 30% mais sans production de méthane. Le traitement aérobie permet également un abattement de l'azote de l'ordre de 65% pour des vitesses de nitrification et de nitritation respectivement de 23,9 et de 39,2 $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Ces valeurs, déterminées par interprétation des courbes expérimentales de pH et de potentiel d'oxydo-réduction, sont supérieures aux valeurs présentées dans le tableau V.4. Ceci est lié à l'influence du pH sur les vitesses de nitrification, et indirectement sur les paramètres cinétiques. En effet, les vitesses de nitrification ont été déterminées soit par respirométrie à 20°C et à pH 7,5 soit par interprétation des courbes pilotes à 28°C et à pH 8-8,7. De plus Boursier (2003) a démontré que lorsque le pH passe de 7 à 8, la vitesse de nitrification est multipliée par 3. De même, entre 7 et 8,5, le taux de nitritation est multiplié par 2.

Pour pouvoir à la fois éliminer l'azote et produire du méthane il est donc nécessaire de coupler les 2 procédés. Deux configurations sont alors envisageables.

La configuration « bypass » permet un abattement de 65% de l'azote pour des vitesses de nitritation et de nitrification de l'ordre de 38,5 et 20,9 $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Cette configuration permet également un abattement de 35% de la DCO totale. Le bypass conduit à la production d'un biogaz présentant une teneur en méthane de l'ordre de 63%. Le rendement en méthane est de l'ordre de $2,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$ pour une productivité de $0,2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$. La diminution du rendement est liée à la perte d'une partie de la DCO biodégradable au profit du réacteur aérobie (bypass).

Tableau V.5 : Bilan de performance du procédé Digestaero (les vitesses de nitritation et nitrification indiquées dans le tableau correspondent aux vitesses réelles dans le réacteur calculées à partir des données physico-chimiques, T°C~28-30°C et pH~8)

	Réacteurs séparés		Bypass	Bypass et Recirculation
	Digesteur	Réact. Aéro.		
Abattement DCO totale (%)	25	30	35	45
Production de CH ₄ ($\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$)	0,2	-	0,2	0,1
Rendement en méthane ($\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$)*	4,8	-	2,5	2.1-1,9
teneur en CH ₄ (%)	59	-	63	59
Abattement NTK (%)	5	65	65	55-65
vitesse de nitritation ($\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	-	39,2	38,5	44,5
vitesse de nitrification ($\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	-	23,9	20,9	26,9
HRT total (j)	22	17	42	30

* Calculé à partir du volume de lisier entrant dans la filière

La configuration « bypass et recirculation » permet un abattement 45 % de la DCO totale et de 55-65 % de l'azote. Les vitesses de nitrification et de dénitrification, respectivement de 26,9 et de 44,5 mgN.L⁻¹.h⁻¹, sont du même que celles observées pour les configurations séparée et bypass. Cette configuration conduit à la production d'un biogaz présentant une teneur en méthane de l'ordre de 59%. Le rendement en méthane est de l'ordre de 2,1-1,9 Nm³.m⁻³_{lisier} pour une productivité de 0,1 Nm³.m⁻³_{réacteur}.j⁻¹. La baisse de rendement est liée à l'utilisation de la matière organique pour la dénitrification dans le digesteur. La baisse de productivité est la conséquence de la dilution des flux liés à la recirculation.

Etant donné qu'aucune inhibition par l'ammoniac n'a pu être mise en évidence, la dilution de l'ammoniac en entrée de digesteur par la recirculation présente ainsi un intérêt limité dans le cas du lisier utilisé dans cette étude.

A ce stade, la configuration avec bypass propose donc les meilleures performances. Cependant, un seul taux de bypass et une seule charge organique/azotée ont pu être testés. Bien que ce travail ouvre un certain nombre de pistes pour l'optimisation, la lourdeur des expérimentations ne permet pas cependant de faire beaucoup d'expérimentations.

Le jeu de données obtenues sur les différentes configurations permettra tout de même de caler le modèle précédemment proposé. Par la suite, l'utilisation du modèle doit permettre (i) de confirmer ou non que le bypass est la meilleure configuration, (ii) de tester différents temps de séjour et charge pour l'optimisation du bypass, (iii) d'analyser les causes de la limitation de la biodégradation anaérobie et enfin (iv) d'établir une stratégie pour la mise en place du shunt des nitrates.

Chapitre 6 :

**Calibration du Modèle et
Optimisation du Procédé**

Les caractéristiques et les paramètres identifiés lors des essais sur pilote ont servi de base au calage du modèle Digestaero, utilisé pour l'optimisation du procédé.

L'optimisation numérique du procédé a permis d'identifier une configuration idéale pour le procédé. De plus, cette optimisation a permis la mise en place expérimentale du shunt des nitrates sur le procédé Digestaero.

VI.1 Calibration du modèle DIGESTAERO

Afin d'utiliser le modèle DIGESTAERO pour étudier et optimiser le procédé, le modèle doit être ajusté aux conditions du procédé et du substrat. Cette calibration du modèle doit donc faire correspondre les résultats modélisés aux résultats expérimentaux, et permettre ainsi l'ajustement des paramètres cinétiques du modèle aux cinétiques observés expérimentalement.

Les travaux de Béline *et al.* (2007) ayant déjà conduit au calage du modèle ASM/PiWaT pour du lisier de porcs, notre effort de calibration du modèle est donc porté sur la partie ADM1 du modèle. Une validation de la calibration du modèle ASM/PiWaT a cependant été réalisée. Enfin le modèle a été évalué dans son intégralité.

VI.1.1 Fractionnement du lisier d'alimentation

Afin de réaliser un calage correspondant aux conditions expérimentales, il est nécessaire de fractionner l'influent de manière représentative par rapport au lisier d'alimentation utilisé sur le pilote. Ce fractionnement peut donc être établi à partir des caractéristiques du lisier brut préalablement décrit dans le tableau V.2, et plus particulièrement à partir de la concentration en DCO totale, des fractions lentement et rapidement biodégradables de la DCO, des concentrations en AGV et des concentrations en azote total et ammoniacal.

Le fractionnement de type ADM1 ainsi obtenu est présenté sur la figure VI.1. La DCO totale est répartie entre les fractions solubles et particulières inertes ou biodégradables. La notation des valeurs en bleu indique que celles-ci sont issues des analyses physico-chimiques préalablement présentées. Celles en rouge illustrent les valeurs déterminées par respirométrie aérobie. Enfin celles en vert soulignent les valeurs calculées à partir des valeurs des autres fractions.

La fraction rapidement biodégradable (S_S) déterminée par respirométrie aérobie est considérée comme un substrat n'ayant pas besoin d'être hydrolysé en anaérobiose. La valeur de la fraction S_S est donc répartie entre les fractions de DCO soluble du modèle ADM1, c'est-à-dire les AGV (S_{ac} , S_{pro} , S_{bu} et S_{va}), les sucres simples (S_{su}) et les acides aminés (S_{aa}). La valeur des AGV est déterminée à partir des concentrations mesurées expérimentalement dans le lisier d'alimentation. Le reliquat de S_S est assimilé à des sucres simples, conformément à la stratégie d'interfaçage aérobie-anaérobie décrite dans le paragraphe IV.3.2.

La fraction lentement biodégradable (X_S) déterminée par respirométrie aérobie est considérée comme un substrat ayant besoin d'être hydrolysé en anaérobiose. La valeur de la fraction X_S est donc répartie entre les fractions particulières du modèle ADM1 conformément à la stratégie d'interfaçage aérobie-anaérobie décrite dans le paragraphe IV.3.2. La valeur de la fraction X_{pr} est déterminée à partir du taux d'azote dans les protéines (N_{aa}) et du taux d'azote dans les molécules complexes (N_{XC}) décrit dans tableau IV.17 et respectivement de l'ordre de 0,098 et 0,0376 kgN.kg⁻¹DCO. Le reliquat de X_S est réparti entre les sucres complexes et les lipides selon un ratio f_{ij_Xs} décrit dans le tableau IV.17 et de l'ordre de 0.25.

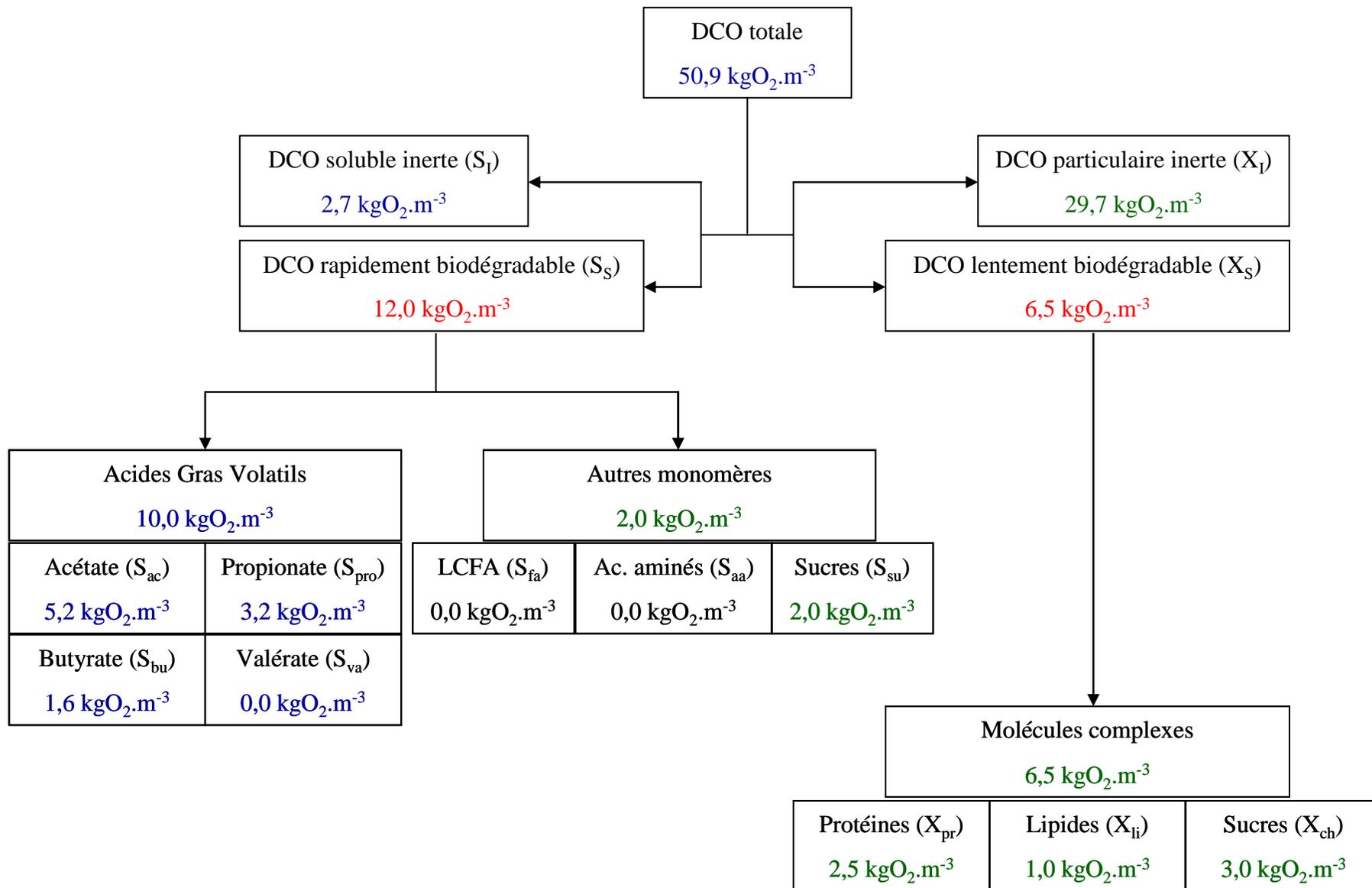


Figure VI.1 : Fractionnement de type ADM1 pour la DCO du lisier d'alimentation

Conformément aux résultats obtenus par Ekama *et al.* (2007) et Vedrenne (2007), les fractions non biodégradables en aérobiose sont considérées comme non biodégradables en anaérobiose. Ainsi, le reliquat de DCO soluble observé en fin de traitement aérobic et considéré comme non biodégradable est donc assimilé à la fraction ADM1 de DCO soluble inerte (S_I). La fraction X_I est alors obtenue par soustraction des précédentes fractions de la DCO totale.

En considérant une production théorique de méthane par unité de DCO dégradée de $0,35 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{kgDCO}^{-3}$ (Burton & Turner, 2003), la valeur du potentiel méthanogène résultants de ce fractionnement est de l'ordre de $6,5 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{m}^{-3}_{\text{lisier}}$. Ce fractionnement induit donc une sous-estimation de l'ordre de 25% du potentiel méthanogène expérimental du lisier brut ($8.9 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{m}^{-3}_{\text{lisier}}$). Cette différence s'explique par la présence d'une fraction très lentement biodégradable obtenue après 60 jours d'incubation et difficile à prendre en compte dans le modèle ADM1. Cependant, cette faible cinétique de dégradation présente un impact négligeable pour des temps de séjours inférieurs à 60 jours.

Concernant le fractionnement de l'azote, l'azote ammoniacal est assimilé à la fraction S_{IN} . L'azote total (NTK) est équivalent à l'azote ammoniacal auquel s'ajoute les teneurs en azote des fractions X_{pr} , S_{aa} et S_I et X_I . Ces teneurs ont été décrites dans le tableau IV.17. Cependant, avec le fractionnement de la DCO proposé, le bilan en NTK est de l'ordre de $3,5 \text{ kgN.m}^{-3}$ contre $3,8 \text{ kgN.m}^{-3}$ analysée dans le lisier d'alimentation.

VI.1.2 Calibration du modèle ADM1

Le tableau VI.1 et la figure VI.2 comparent, pour le lisier digéré, les valeurs simulées par l'utilisation du modèle non-calibré et les valeurs expérimentales. Ces résultats font référence à la configuration du digesteur au cours de la phase 1, c'est-à-dire non couplé au réacteur aérobic/anoxique.

Tableau VI.1 : Comparaison des caractéristiques du lisier digéré issues du pilote et du modèle au cours de la phase 1 (paramètres par défaut)

Paramètres	Valeurs expérimentales		Valeurs simulées
NTK (kgN.m^{-3})	3,6	0,1	3,5
NH_4^+ (kgN.m^{-3})	2,7	0,0	2,5
DCO totale ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	38,2	3,7	33,3
DCO soluble ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	10,9	1,2	4,4
AGV ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,9	0,4	0,0
<i>Ac acétique</i> ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,4	0,2	0,0
<i>Ac propionique</i> ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,5	0,2	0,0
<i>Ac butyrique</i> ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,0	-	0,0

D'une part les résultats du tableau VI.1 montrent une bonne corrélation entre les valeurs simulées et expérimentales concernant l'azote totale.

Les résultats du tableau VI.1 soulignent également une surestimation des cinétiques de dégradation issues du modèle, et notamment en ce qui concerne la fraction soluble incluant

les AGV. La conséquence est une sous-estimation par le modèle de la concentration en DCO soluble et en AGV du lisier.

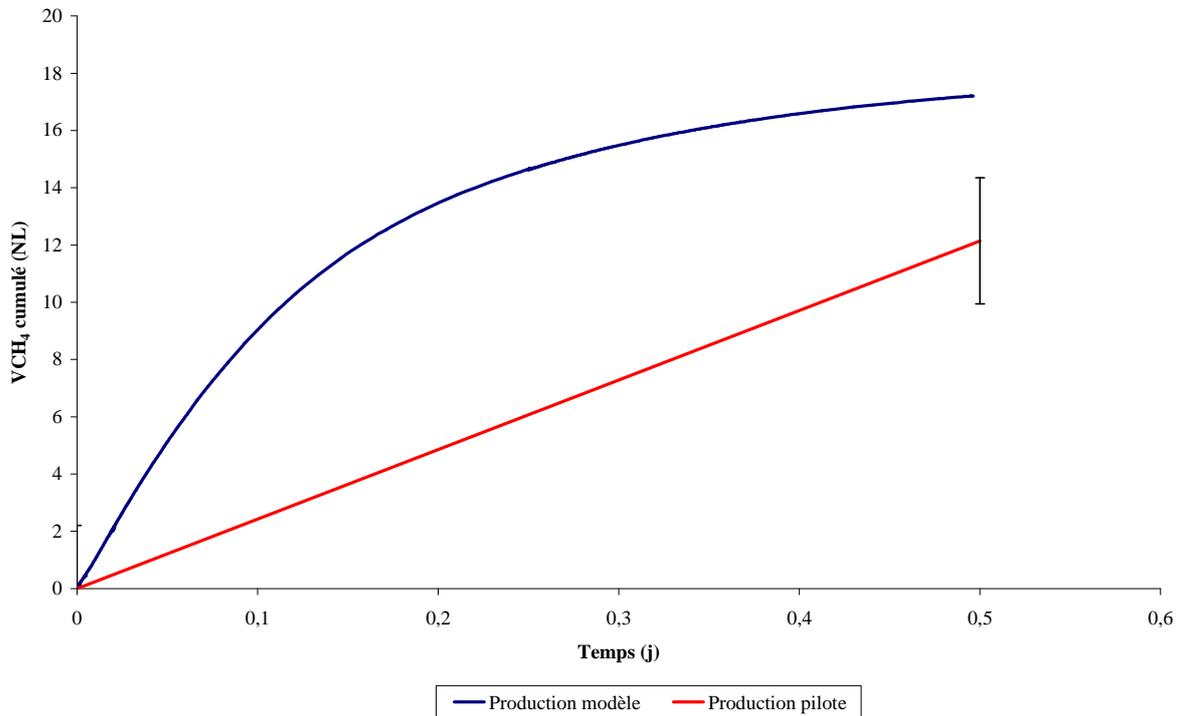


Figure VI.2 : Comparaison du volume cumulé de CH₄ produit pendant un cycle sur le pilote et sur le modèle par défaut au cours de la phase 1

De même la figure VI.2 indique que cela conduit à une surestimation de la production de méthane, et une mauvaise représentation de la dynamique de production. La teneur en méthane, de l'ordre de 60%, est cependant correctement prévue par le modèle.

Un décalage important existe donc entre les valeurs simulées et les résultats expérimentaux. Ceci est lié à l'utilisation de paramètres par défaut du modèle, c'est-à-dire non calibrés pour les conditions de fonctionnement du pilote DIGESTAERO. Un ajustement de ces paramètres est donc nécessaire. Cependant, au vue du nombre important de paramètres à calibrer, il est important de mettre en place une stratégie de calage se basant sur l'étude de sensibilité préalablement réalisée. Pour mémoire, les conclusions de cette étude ont permis de souligner l'importance des paramètres régissant l'acidogenèse des sucres, l'acétogenèse du propionate et la méthanogenèse acétotrophe. L'inhibition par l'ammoniac peut également se révéler un point clé de la calibration.

VI.1.2.1 Méthodologie de calibration du modèle

Bien qu'il n'existe pas dans la littérature de consensus concernant le calage du modèle ADM1, plusieurs stratégies peuvent être répertoriées (Girault, 2008).

La première stratégie repose sur un calage à partir de données pilote relevant d'un régime pseudo-permanent (Lübken *et al.*, 2007, Boubaker & Ridha, 2008, Wichern *et al.*, 2008). Afin de caler les couples k_m/K_S , cette stratégie nécessite des cinétiques de production de biogaz variables, ce qui n'est pas le cas pour le pilote DIGESTAERO. De plus, avec cette méthode, seule la cinétique de méthanogenèse pourrait être calée. Les résultats de la calibration ne

pourraient alors pas être transposés dans le cas d'une variation du temps de séjour de par son incidence sur la dynamique des production de biogaz.

La deuxième stratégie repose sur la calibration de la production de méthane consécutive à un ajout ponctuel d'AGV dans le digesteur (Batstone *et al.*, 2003, Kalfas *et al.*, 2006). Ce type de stratégie nécessite une durée d'expérimentation importante à cause notamment d'un retour à l'état d'équilibre relativement long (3 fois le temps de séjour). De plus, pour être exploitable les résultats doivent être obtenus durant un régime continu ou batch. Bien qu'elle soit la plus intéressante pour calibrer chaque étape de la digestion anaérobie, cette stratégie est cependant difficile à mettre en œuvre dans le cas du pilote DIGESTAERO. En effet, des ajouts d'AGV ont été testés sur le pilote mais la lenteur des dynamiques de dégradation n'a pas permis d'observer des changements pertinents pour la modélisation.

Une stratégie alternative, proposée par Girault (2008) et inspirée de celle utilisée par Batstone *et al.* (2003) et Kalfas *et al.* (2006), consiste à réaliser un calage du modèle à partir de données issues de tests méthanogènes en « batch ». Les tests « batch » sont réalisés selon la méthode de mesure du potentiel méthanogène et à partir de la boue du digesteur à laquelle un ajout d'AGV ou de glucose seul est effectué. Cet ajout permet ainsi de simuler des pics de substrat dans des conditions similaires à celles du digesteur. Une fois la calibration sur les tests batch réalisés, le modèle calé est ensuite confronté aux valeurs expérimentales du pilote.

Pour ce faire, une première simulation du pilote avec les paramètres par défaut permet d'obtenir les caractéristiques de la boue. A partir de ces caractéristiques, une simulation des tests « batch » est réalisée. A la suite de l'ajustement des cinétiques sur les tests « batch », une nouvelle simulation du pilote permet d'obtenir les caractéristiques de la boue. Le processus est alors réitéré jusqu'à concordance des caractéristiques simulées et expérimentales.

VI.1.2.2 Calibration du modèle en condition batch

L'étude de sensibilité a permis de souligner l'importance des paramètres régissant l'acidogénèse des sucres, l'acétogénèse du propionate, la méthanogénèse acétotrophe et l'inhibition par l'ammoniac.

Des expérimentations préalablement décrites dans le paragraphe V.2.1 ont permis d'écarter l'hypothèse d'une inhibition par l'ammoniac dans le digesteur. La constante d'inhibition $K_{I_{NH_3}}$ est donc fixée à une valeur élevée de façon à supprimer cette inhibition dans le modèle.

Pour étudier les étapes importantes et précédemment citées, des ajouts de glucose, de butyrate, de propionate et d'acétate ont été effectués.

Ces ajouts de substrat correspondent à un pic de concentration dans le digesteur de $4 \text{ kgDCO.m}^{-3}_{\text{réacteur}}$ soit 10 fois la charge journalière moyenne en AGV. Un essai témoin sans ajout est également réalisé afin de connaître la production de biogaz liée à la boue. De façon similaire à la mesure du potentiel méthanogène, les tests ont été incubés à 38°C . La production de biogaz a été suivie quotidiennement par mesure de pression et analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Le calage grâce aux tests « batch » est obtenu par comparaison des résultats expérimentaux à la production de méthane simulée exclusivement due à l'ajout de substrat. Les paramètres ont été ajustés de manière itérative jusqu'à concordance visuelle des courbes

de production de méthane. Les résultats obtenus après calage pour l'acétate, le propionate, le butyrate et le glucose sont présentés sur la figure VI.3.

La figure VI.3 souligne une bonne corrélation entre les valeurs simulées et expérimentales pour les substrats l'acétate, le propionate et le glucose. La cinétique du butyrate est sous-estimée mais au vu de la faible influence de l'acétogénèse du butyrate sur la production de méthane révélée par l'étude de sensibilité, il n'est pas utile d'aller beaucoup plus loin dans le calage.

Conformément aux conclusions de l'étude de sensibilité, cette corrélation donc a été réalisée par l'ajustement des paramètres liés à l'acidogénèse des sucres, l'acétogénèse du propionate et des C₄ et la méthanogénèse acétoclaste. Les paramètres ajustés sont présentés dans le tableau VI.2.

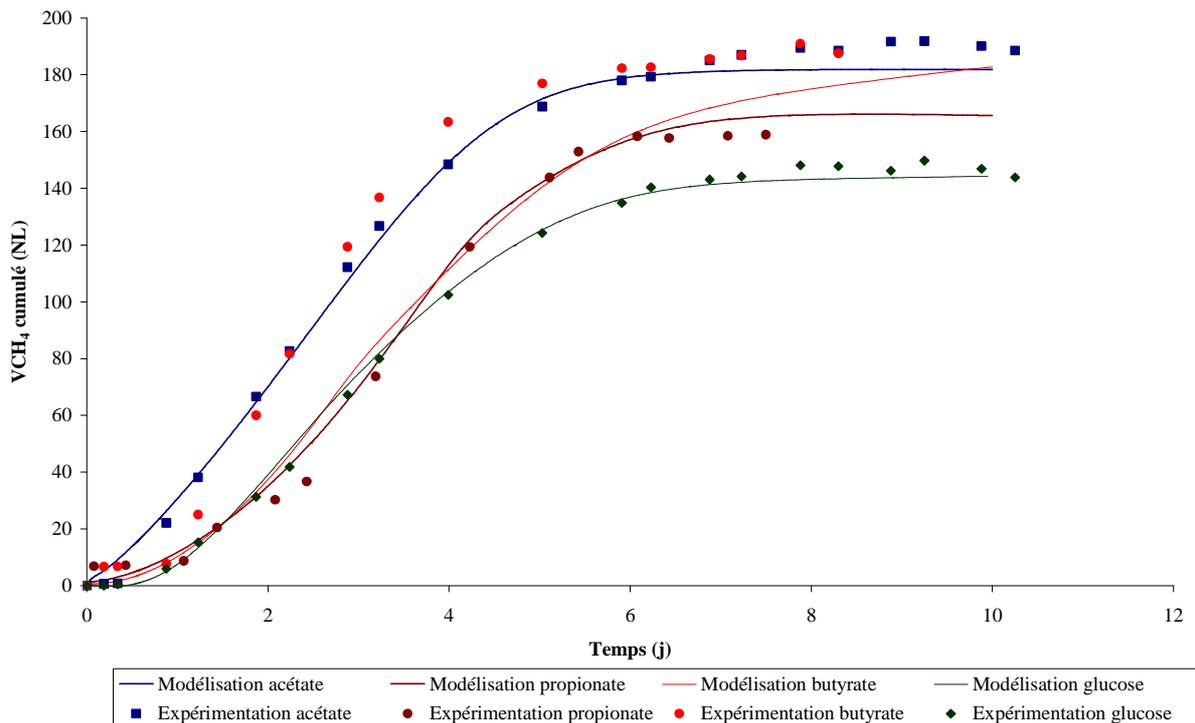


Figure VI.3 : Comparaison des courbes de production de méthane simulées et expérimentales pour l'acétate, le propionate, le butyrate et le glucose

L'ajustement du k_{m_su} et du K_{S_su} fait évoluer leur valeur respectivement de 70 à 11 $\text{kgDCO}_{su} \cdot \text{kg}^{-1} \text{DCO}_{biom} \cdot \text{j}^{-1}$ et de 1 à 1,8 $\text{kgDCO}_{su} \cdot \text{m}^{-3}$. La cinétique globale (k_m/K_S) résultant de ces modifications est diminuée de 10 fois. Bien qu'il n'existe pas de valeur comparative dans la littérature, cela va dans le sens de la revue critique du modèle ADM1 réalisée par Batstone *et al.* (2006) qui souligne une mauvaise représentation de la régulation de la dégradation du glucose en digesteur. Dans ce cas, la modification porte donc sur l'ajustement de la cinétique apparente de la dégradation mais ne résout pas le problème de représentativité des voies métaboliques.

L'ajustement du k_{m_ac} et du K_{S_ac} fait évoluer leur valeur respectivement de 22 à 7 $\text{kgDCO}_{ac} \cdot \text{kg}^{-1} \text{DCO}_{biom} \cdot \text{j}^{-1}$ et de 1,17 à 1,5 $\text{kgDCO}_{ac} \cdot \text{m}^{-3}$. La cinétique globale (k_m/K_S) résultant de ces modifications est diminuée de 5 fois. A titre de comparaison, Wichern *et al.* (2008) pour du lisier bovin et à 38°C proposent un k_m de 4,2 $\text{kgDCO}_{ac} \cdot \text{kg}^{-1} \text{DCO}_{biom} \cdot \text{j}^{-1}$.

L'ajustement du k_{m_pro} et du K_{S_pro} fait évoluer leur valeur respectivement de 6,8 à 18 $\text{kgDCO}_{pro} \cdot \text{kg}^{-1} \text{DCO}_{biom} \cdot \text{j}^{-1}$ et 0,335 à 0,6 $\text{kgDCO}_{ac} \cdot \text{m}^{-3}$.

D'une manière générale, le calage a porté sur la diminution des constantes de consommation des substrats (k_m) et l'augmentation des constantes de demi-saturation pour le substrat (K_S). Cela a pour conséquence une baisse des cinétiques de dégradation des substrats concernés et donc une baisse des vitesses de production de biogaz. Ces résultats sont en adéquation avec les observations effectuées sur les résultats par défaut du modèle.

Tableau VI.2 : Valeurs ajustées des paramètres de calage de l'ADM1 à la suite des tests batch

Paramètres	Valeurs par défaut	Valeurs ajustées
k_{m_su} (j^{-1})	70	11
K_{s_su} ($kgDCO_{su}.kg^{-1}DCO_{biom.}.j^{-1}$)	1	1,8
k_{m_ac} (j^{-1})	22	7
K_{s_ac} ($kgDCO_{ac}.kg^{-1}DCO_{biom.}.j^{-1}$)	1,17	1,5
k_{m_pro} (j^{-1})	6,8	18
K_{s_pro} ($kgDCO_{pro}.kg^{-1}DCO_{biom.}.j^{-1}$)	0,335	0,6
k_{m_c4} (j^{-1})	43	15

Il est à noter que les K_S ajustés présentent des valeurs élevées, ce qui signifie que la concentration en substrat doit être très importante pour pouvoir atteindre la vitesse maximale de dégradation du substrat considéré. Cette observation, déjà mise en avant par Batstone *et al.* (2003), souligne la possibilité de formation de floccs bactériens dans le digesteur et de la limitation diffusionnelle des substrats à l'intérieur de ces floccs.

Enfin, ces résultats proposant une variation importante par rapport aux paramètres par défaut et ayant pour conséquence une diminution des cinétiques de biodégradation des substrats suggèrent la possibilité de la sélection d'une biomasse adaptée aux gammes de concentrations élevées en ammonium mais possédant une activité limitée. Cet effet peut également être imputé à la nature des substrats.

VI.1.2.3 Validation de la calibration sur le digesteur seul

Les tests « batch » ont permis d'obtenir un jeu de paramètres calés présenté dans le tableau V.7. Une évaluation de ces paramètres par comparaison aux données expérimentales obtenues sur pilote est donc nécessaire pour valider le calage du modèle ADM1. Cette validation est effectuée sur les paramètres de sortie expérimentaux ou simulés du digesteur. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.3. Une comparaison des productions expérimentales et simulées de méthane dans le digesteur est également réalisée. Les résultats sont présentés dans la figure VI.4.

Ces résultats illustrent une bonne corrélation entre les résultats simulés et expérimentaux. Néanmoins, à DCO totale équivalente, la concentration simulée en DCO soluble est 2 fois inférieures à celle mesurée. Parallèlement, la simulation de la teneur en AGV et de la production de méthane est bien corrélée aux valeurs expérimentales. Les cinétiques de biodégradation sont donc globalement bien représentées. La différence sur la DCO peut alors être imputée à l'analyse de la DCO. En effet, la DCO soluble se mesure, selon la méthode présentée en partie III.2.1, sur le surnageant de centrifugation du lisier. La centrifugation ne permet donc pas de séparer l'ensemble de la DCO particulaire au sens du modèle ADM1. Il en résulte donc une surestimation analytique de la DCO soluble au profit de la DCO particulaire.

Tableau VI.3 : Comparaison des caractéristiques du lisier digéré sur le pilote et sur le modèle calé au cours de la phase 1

Paramètres	Valeurs		Valeurs simulées
	expérimentales		
NTK (kgN.m^{-3})	3,6	0,1	3,5
NH_4^+ (kgN.m^{-3})	2,7	0,0	2,6
DCO totale ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	38,2	3,7	37,4
DCO soluble ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	10,9	1,2	4,1
AGV ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,9	0,4	0,5
Ac acétique ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,4	0,2	0,4
Ac propionique ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,5	0,2	0,1
Ac butyrique ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	0,0	-	0,0

Finalement, à l'aide d'une étude de sensibilité, la méthode alternative de calibration a permis de définir un jeu de paramètres calés transposable sur le pilote de traitement. Cependant, son domaine de validité reste restreint et le calage nécessite d'être confronté à d'autres données expérimentales.

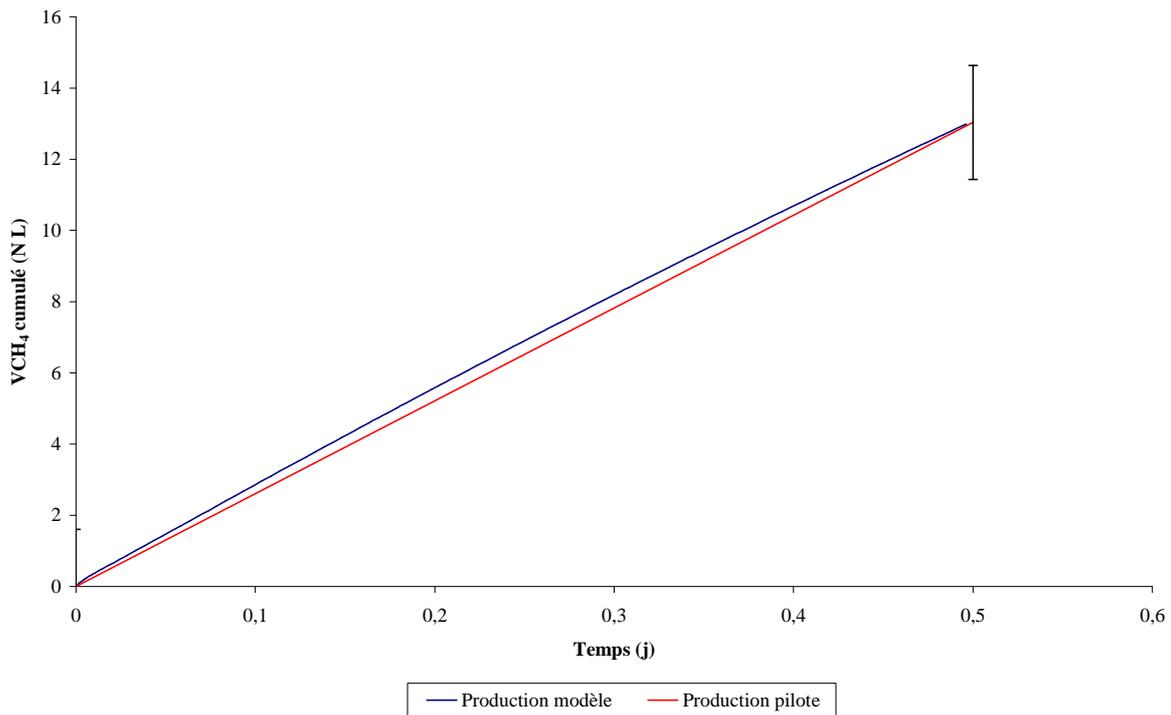


Figure VI.4 : Comparaison du volume cumulé de CH_4 produit pendant un cycle sur le pilote et sur le modèle calé au cours de la phase 1

VI.1.3 Validation de la calibration du modèle ASM/PiWaT

Comme cela a été indiqué précédemment, aucun calage n'a été réalisé sur le modèle ASM/PiWaT. Les paramètres utilisés sont ceux issus des travaux de Béline *et al.* (2007). Cependant, afin de garantir une modélisation cohérente et juste de l'ensemble du procédé DIGESTAERO, une évaluation du jeu de paramètres du modèle ASM/PiWaT a été effectuée.

Ainsi, le tableau VI.4 compare, pour le lisier aéré, les valeurs simulées par l'utilisation du modèle ASM/PiWaT et les valeurs expérimentales. Ces résultats font référence à la configuration du réacteur aérobie/anoxie en phase 1, c'est-à-dire indépendant du digesteur.

Dans l'ensemble les données simulées par le modèle ASM/PiWaT sont cohérentes par rapport aux données expérimentales, à l'incertitude de mesure près.

De même, les vitesses de nitrification et de dénitrification expérimentales et simulées sont du même ordre de grandeur.

Tableau VI.4 : Comparaison des caractéristiques du lisier aéré sur le pilote et sur le modèle ASM/PiWaT au cours de la phase 1

Paramètres	Valeurs expérimentales		Valeurs simulées
NTK (kgN.m^{-3})	1,3	0,3	1,3
NH_4^+ (kgN.m^{-3})	0,1	0,1	0,0
DCO totale ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	35,0	5,4	35,6
DCO soluble ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	2,5	1,1	3,1
Vitesse de nitrification ($\text{gN.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	39,2	0,9	34,1
Vitesse de dénitrification ($\text{gN.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	23,9	1,2	20,5

Ainsi, les paramètres utilisés par Béline *et al.* (2007) peuvent être utilisés et permettent de représenter correctement les processus mis en jeu dans le réacteur de traitement biologique. Cela souligne également que, malgré leurs complexités, ces modèles sont robustes.

VI.1.4 Validation du modèle sur le pilote du procédé

Chaque compartiment du modèle DIGESTAERO, c'est-à-dire les interfaces, le modèle ADM et le modèle ASM/PiWaT, ont été évalués et parfois calés.

Une évaluation du modèle complet par comparaison aux données expérimentales obtenues sur pilote est donc nécessaire afin de valider le couplage et le calage. Cette validation est effectuée sur les paramètres de sortie expérimentaux ou simulés du digesteur et du réacteur aérobie/anoxie. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.5 et VI.6. Une comparaison des productions expérimentales et simulées de méthane dans le digesteur est également réalisée. Les résultats sont présentés sur la figure VI.5. L'ensemble de ces résultats font référence à la configuration en phase 3 du digesteur et du réacteur aérobie/anoxie, c'est-à-dire avec bypass et recirculation.

Conformément à la validation du calage du modèle ADM, les données simulées par le modèle DIGESTAERO pour le digesteur, illustrées dans le tableau V.10, sont relativement bien corrélées aux valeurs expérimentales. Néanmoins, le modèle surestime les fractions azotées. Ceci peut-être lié à la prise en compte de la recirculation dans le modèle. De même, la DCO soluble simulée est inférieure de 1,5 fois à la DCO soluble mesurée. De façon similaire à l'évaluation du calage du modèle sur le pilote, l'hypothèse d'une différence liée à l'analyse de la DCO et de la non correspondance entre la fraction soluble analysée et la fraction soluble du modèle peut être avancée. Cette hypothèse est renforcée par une bonne corrélation des productions cumulées de méthane, présentées sur la figure VI.5, et des concentrations en

AGV. Ceci renseigne par ailleurs sur la bonne représentativité des voies métaboliques et de leurs cinétiques.

Tableau VI.5 : Comparaison des caractéristiques du lisier digéré sur le pilote et à partir des données simulées par le modèle DIGESTAERO au cours de la phase 3

Paramètres	Valeurs		
	expérimentales	Valeurs simulées	
NTK ($\text{kgN} \cdot \text{m}^{-3}$)	2,2	0,2	2,7
NH_4^+ ($\text{kgN} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,2	0,1	1,7
DCO totale ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)	32,2	2,6	37,1
DCO soluble ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)	7,1	1,0	4,7
AGV ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)	0,7	0,2	0,5
<i>Ac acétique</i> ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)	0,4	0,1	0,4
<i>Ac propionique</i> ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)	0,3	0,1	0,1
<i>Ac butyrique</i> ($\text{kgO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)	0,0	-	-

Conformément à l'évaluation du modèle ASM/PiWaT, les données simulées par le modèle DIGESTAERO pour le réacteur aérobie/anoxique, illustrées dans le tableau V.11, corrélient les valeurs expérimentales à l'incertitude de mesure près.

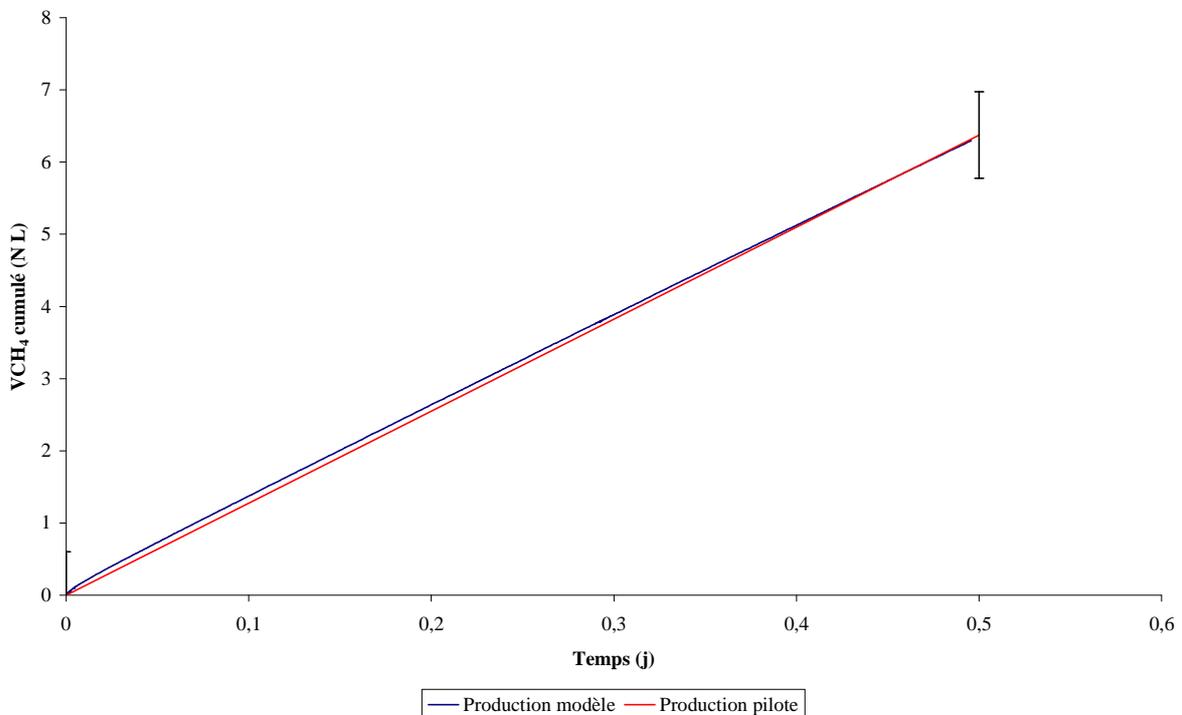


Figure VI.5 : Comparaison du volume cumulé de CH_4 produit pendant un cycle sur le pilote et sur le modèle DIGESTAERO au cours de la phase 3

De même, les vitesses de nitrification et de nitrification expérimentales et simulées sont du même ordre de grandeur.

Tableau VI.6 : Comparaison des caractéristiques du lisier aéré sur le pilote et à partir des données simulées par le modèle DIGESTAERO

Paramètres	Valeurs expérimentales		Valeurs simulées
NTK (kgN.m^{-3})	1,2	0,2	0,9
NH_4^+ (kgN.m^{-3})	0,1	0,1	0,0
DCO totale ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	27,1	3,1	33,9
DCO soluble ($\text{kgO}_2.\text{m}^{-3}$)	2,9	0,6	2,7
Vitesse de nitrification ($\text{gN.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	44,5	10,2	51,1
Vitesse de nitrification ($\text{gN.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	26,9	5,3	29,2

D'une manière générale le modèle DIGESTAERO calé simule donc correctement le couplage des procédés de nitrification/dénitrification et de digestion anaérobie

VI.1.5 Conclusions

L'étude de sensibilité préalablement réalisée a permis de souligner les paramètres sensibles du modèle nécessitant un calage. Le jeu de paramètres identifiés, une fois calés, a permis une bonne corrélation des valeurs expérimentales et simulées.

Le modèle DIGESTAERO présente donc une bonne représentativité des processus biologiques et de leur cinétique mis en œuvre dans le procédé de couplage de la digestion anaérobie et de la nitrification/dénitrification.

En l'état, le modèle peut ainsi être utilisé à des fins d'optimisation du procédé et notamment pour la mise en place du shunt des nitrates et la détermination de la configuration optimale.

VI.2 Optimisation du procédé Digestaero

La calibration du modèle DIGESTAERO nous permet d'envisager son utilisation à des fins d'optimisation. Ainsi, les procédés aérobies et anaérobies ont été optimisés séparément avant de réaliser finalement une optimisation du couplage des procédés.

VI.2.1 Optimisation du traitement biologique de l'azote

VI.2.1.1 Le shunt des nitrates : rappel

Comme cela a été décrit dans la partie II.3.4 de ce mémoire, l'une des voies d'optimisation du traitement aérobique de l'azote est la mise en place d'un shunt des nitrates lors des étapes de nitrification et de dénitrification. Pour la conduite du procédé DIGESTAERO, la mise en place du shunt doit permettre :

- une diminution de l'énergie consommée par l'aération,
- une augmentation de la quantité de DCO pouvant être méthanisée via une diminution du taux de bypass,
- une augmentation de la charge en azote et/ou une diminution de la taille de l'ouvrage pour le traitement aérobique.

Afin de mettre en place le shunt, les différentes stratégies existantes relevées par Bernet *et al.* (2001) ont pour finalité l'inactivation de la biomasse nitrifiante. Pour ce faire, trois stratégies éprouvées en conditions opératoires ont été identifiées :

- le contrôle de l'oxygène dissous aux alentours de $0,5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (Hanaki *et al.*, 1990, Jianlong & Ning, 2004),
- le contrôle de la température aux alentours de $30\text{-}35^\circ\text{C}$ (Hellings *et al.*, 1988, Van Kempen *et al.*, 2001),
- un contrôle des inhibitions.

Concernant les inhibitions, celles-ci portent principalement sur le contrôle du pH et de la teneur en ammoniac libre ou en acide nitreux (Anthonisen *et al.*, 1976, Abelling & Seyfried, 1992). Cependant, les conditions expérimentales et le fort pouvoir tampon du lisier permettent difficilement la mise en place d'une inhibition par une diminution ou une augmentation significative du pH. Cette stratégie ne sera donc pas évaluée.

Concernant la température, le réacteur aérobique a fonctionné à 30°C durant les 300 jours d'expérimentations sans affecter les cinétiques de nitrification et de nitrification présentées dans le tableau V.4. Un contrôle seul de la température pour la mise en place du shunt n'est donc pas satisfaisant pour son établissement.

Finalement, seul le contrôle de l'oxygène dissous présente une potentialité expérimentale, d'une part par la facilité de sa mesure, et d'autre part par la possibilité de régulation. L'évaluation de cette stratégie a été réalisée par l'utilisation de la partie ASM/PiWat du modèle pour une configuration du procédé similaire aux phases 1 et 2 sur le pilote du procédé. Le lisier d'alimentation utilisé est le lisier fractionné selon les paramètres ADM1 présenté précédemment.

VI.2.1.2 Régulation de la concentration en oxygène dissous

La modélisation d'une régulation de l'oxygène dissous autour d'une concentration cible de 1, 0,5 et 0,3 mgO₂.L⁻¹ a permis d'estimer dans ces conditions d'aération le pourcentage d'azote biodégradable nitrifié et nitraté. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.7.

Tableau VI.7 : Pourcentage d'azote biodégradable nitrifié en fonction de la régulation en oxygène dissous

Configuration	Quantité d'azote dégradé	
	Nitrification	Nitratation
O ₂ non régulé	96%	96%
O ₂ régulé à 1,0 mgO ₂ .L ⁻¹	96%	94%
O ₂ régulé à 0,5 mgO ₂ .L ⁻¹	96%	86%
O ₂ régulé à 0,3 mgO ₂ .L ⁻¹	96%	14%

Bien que la littérature indique un seuil de 0,5 mgO₂.L⁻¹ pour obtenir un shunt durable (Hanaki *et al.*, 1990, Jianlong & Ning, 2004), le modèle indique une concentration plus basse et de l'ordre de 0,3 mgO₂.L⁻¹. Lors des essais en phase 2 sur le pilote, une régulation « tout ou rien » de l'oxygène dissous aux alentours de 1 mgO₂.L⁻¹ a été mise en place. Les résultats des vitesses de nitrification présentés préalablement dans le tableau V.4, montrent que, malgré cette régulation, les vitesses de nitratation et de nitrification sont similaires à celles obtenues lors de la phase 1. La régulation à 1 mgO₂.L⁻¹ n'a donc pas permis de limiter significativement l'étape de nitratation et les expériences confirment donc les données issues de la modélisation.

Ainsi, pour obtenir un shunt significatif, il serait nécessaire de réguler la concentration en oxygène dissous aux alentours de 0,3 mgO₂.L⁻¹. Cependant cette régulation ne suffit pas à assurer un lessivage complet de la biomasse nitrifiante. Ainsi, bien que le shunt soit effectif, il n'en est pas moins instable dans la durée. De plus, d'un point de vue pratique, la régulation de l'oxygène dissous à une valeur de l'ordre de 0,3 mgO₂.L⁻¹ rend impossible l'utilisation d'un signal « tout ou rien » et nécessite l'utilisation d'algorithmes de contrôle plus compliqués. De plus, il est impossible d'assurer de manière fiable et durable une telle précision de mesure sur le terrain.

Ainsi, l'obtention d'un shunt sur la simple régulation de l'oxygène dissous autour d'une valeur seuil est difficilement réalisable et applicable sur le terrain.

VI.2.1.3 Régulation de la durée d'aération

Contrairement au traitement des eaux usées, la phase de nitratation n'est pas systématiquement limitante et une accumulation de nitrite peut être observée à faible concentration en O₂. Lorsque l'ensemble de l'azote biodégradable a été nitrifié, cela se traduit par un saut de concentration en oxygène dissous lié à la baisse de sa consommation, comme l'illustre la zone encadrée sur la figure VI.6.

Le principe de la régulation de la durée d'aération consiste alors à arrêter l'aération à la fin de l'étape de nitrification, permettant ainsi de limiter le temps de croissance des nitrifiants et de favoriser ainsi leur lessivage.

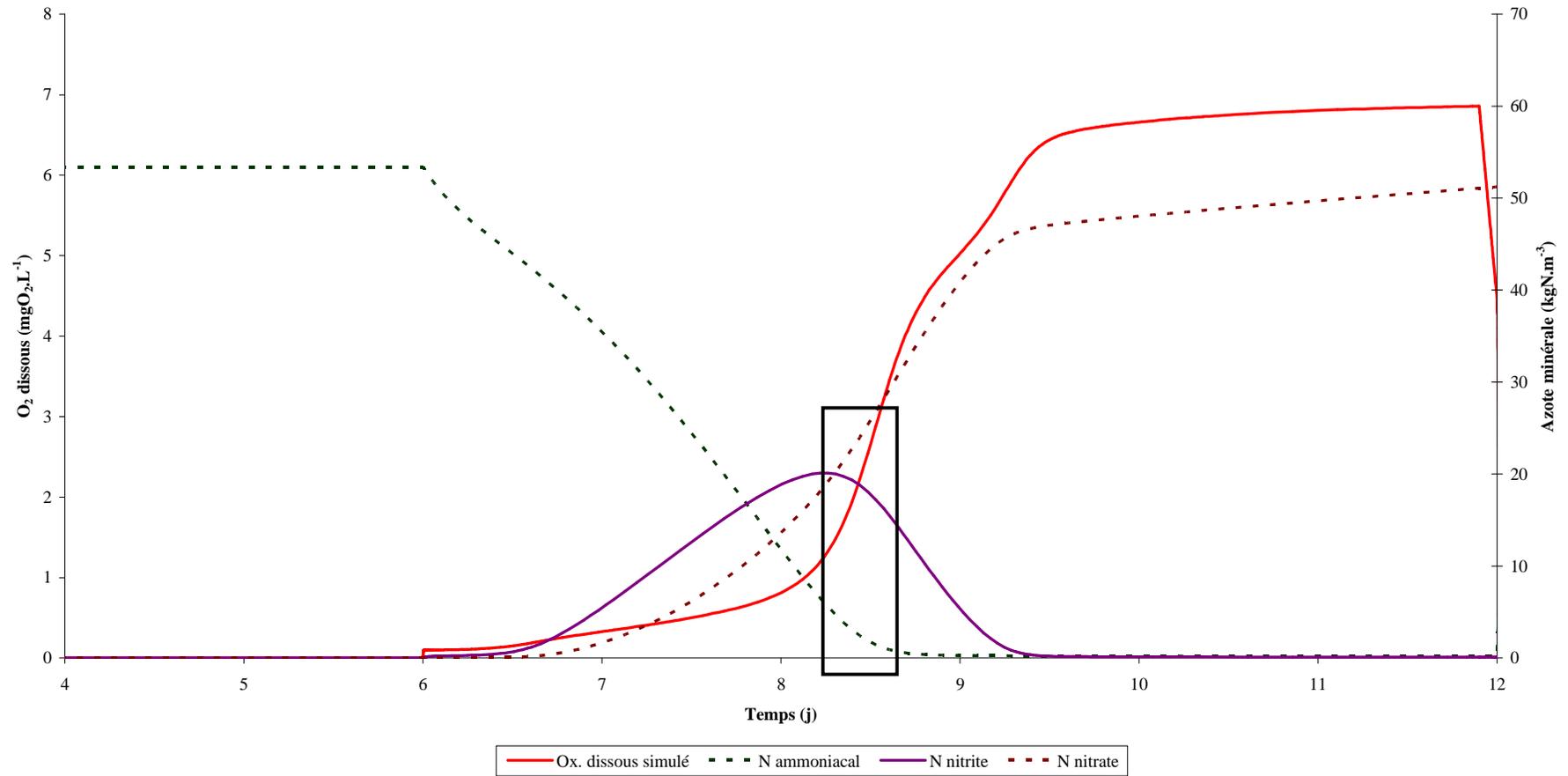


Figure VI.6 : Représentation superposée des courbes d'oxygène dissous, de nitrite, de nitrate et d'azote ammoniacal au cours d'un cycle d'aération de 6 heures

La modélisation d'un arrêt de l'oxygénation autour d'une concentration cible de 5, 4, 3 et 2 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ a permis d'estimer dans ces conditions d'aération le pourcentage d'azote biodégradable nitrifié et nitraté. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.8.

Tableau VI.8 : Pourcentage d'azote biodégradable nitrifié en fonction du seuil d'arrêt de l'oxygénation

Configuration	Quantité d'azote dégradé		Durée d'aération dans le cycle
	Nitritation	Nitratation	
O ₂ non arrêté	96%	96%	58%
O ₂ arrêté à 5 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$	96%	88%	45%
O ₂ arrêté à 4 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$	96%	8%	43%
O ₂ arrêté à 3 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$	96%	6%	42%
O ₂ arrêté à 2 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$	96%	1%	37%

Dans notre configuration, un shunt significatif est obtenu pour un arrêt de l'oxygénation à partir d'une valeur seuil de 2 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ et jusqu'à 4 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Cependant, afin de garantir un lessivage efficace de la biomasse et permettre ainsi un shunt durable, un arrêt de l'oxygénation à une concentration de 2 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ est préférable.

Comme indiqué dans la partie V.2.2.2 de ce mémoire, ces données ont été confirmées expérimentalement. En effet, le shunt a été durablement obtenu avec un arrêt de l'aération à 2 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

VI.2.2 Optimisation du temps de séjour du digesteur

Les résultats obtenus sur le digesteur en phase 1 et 2 et présentés en partie V.2.1 de ce mémoire ont mis en avant la présence d'une fraction biodégradable non-accessible aux temps de séjours utilisés expérimentalement de 22 et 27 jours.

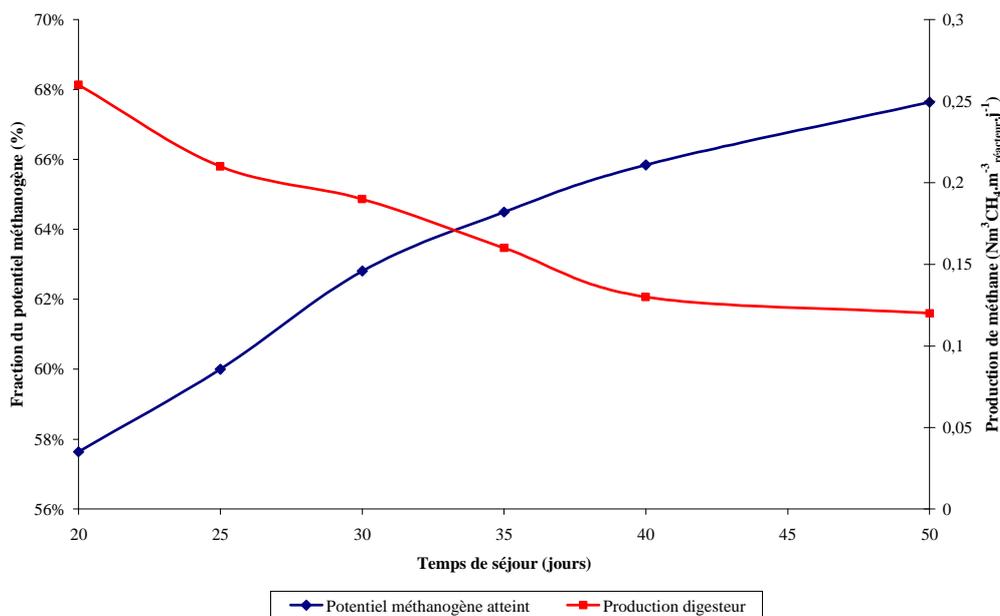


Figure VI.7 : Evolution des performances du digesteur en fonction du temps de séjour appliqué

Une des voies d'optimisation possible est donc l'allongement du temps de séjour dans le digesteur. Afin d'évaluer son impact sur la production de méthane et la biodégradation des fractions carbonée, des temps de séjour de 20, 25, 30, 35, 40 et 50 jours ont été implémentés avec le modèle ADM1 calé. Le lisier d'alimentation utilisé est le lisier fractionné selon les paramètres ADM1 présenté précédemment.

La figure VI.7 compare la production de méthane hebdomadaire du digesteur et la part du potentiel méthanogène du lisier brut atteint en fonction du temps de séjour appliqué. Une augmentation du temps de séjour de 20 à 50 jours, permet de capter 10% de plus du potentiel méthanogène du lisier brut mais entraîne une diminution de moitié de la production journalière en méthane du digesteur. Comme l'illustre la figure VI.8, cette augmentation du taux de capture est liée à une augmentation de l'abattement de la DCO particulaire de l'ordre de 15% entre un temps de séjours de 20 jours et de 50 jours. Par contre, l'abattement de la DCO soluble est optimum et de l'ordre de 90 % pour un temps de séjour de 20 jours.

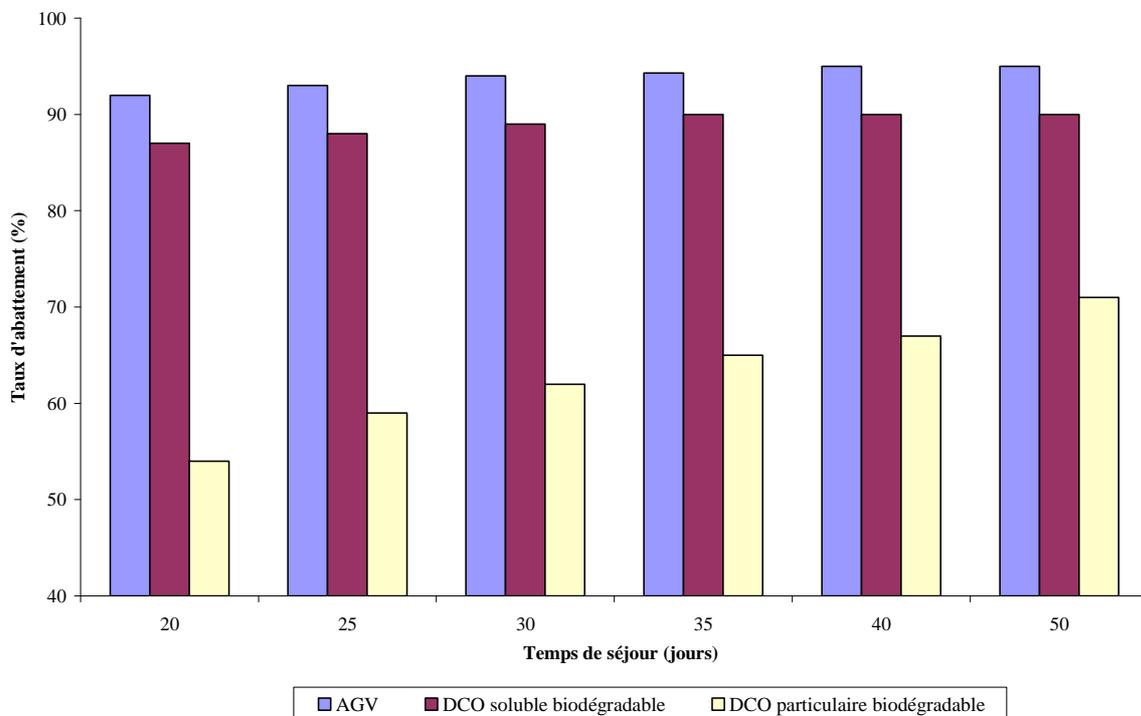


Figure VI.8 : Evolution de l'abattement des fractions biodégradables carbonées en fonctions du temps de séjour appliqué

Parallèlement, la comparaison du suivi des phases 1 et 2 sur le digesteur, présentée en partie V.2.2, souligne que le passage d'un temps de séjour de 22 à 27 jours ne permet pas d'obtenir une différence significative ni sur l'abattement de la DCO particulaire, ni sur la production hebdomadaire de méthane et ni sur le rendement du potentiel méthanogène.

Du point de vue de la conduite du procédé, l'application d'un temps de séjour de 30 jours est donc le meilleur compromis entre taux de capture du potentiel méthanogène, production hebdomadaire de méthane et abattement de la DCO particulaire. Cependant, le découplage du temps de séjour hydraulique et du temps de séjours des solides dans un réacteur séquencé permettrait d'obtenir des performances supérieures notamment en termes d'abattement de la DCO particulaire.

VI.2.3 Optimisation de la filière couplée

Les résultats expérimentaux obtenus sur le pilote du procédé et présentés en partie V.2 permettent de considérer la configuration bypass comme le procédé le plus intéressant en terme d'abattement de l'azote, d'abattement de la DCO et de production de méthane. Cependant, ces résultats ont été obtenus à partir d'un lisier moyen et constant représentatif des lisiers rencontrés en Bretagne. Afin d'évaluer au mieux les configurations de couplage, il est nécessaire de pouvoir les comparer en conditions réelles, c'est-à-dire avec un lisier moyen présentant une variabilité de la DCO biodégradable au cours du temps.

Ainsi, l'évaluation des stratégies de couplage a été réalisée à l'aide du modèle DIGESTAERO préalablement calé. Le temps de séjour du réacteur aérobie a été fixé à 20 jours et la température à 10°C. Afin de réaliser le shunt, l'arrêt de l'aération est fixé pour une concentration de 4 mgO₂.L⁻¹. Le temps de séjour du digesteur a été fixé à 30 jours et la température à 38°C. Le lisier d'alimentation utilisé est le lisier moyen et les variations journalières associés de ces caractéristiques défini par Boursier (2003), et communément observée sur le terrain. Les caractéristiques de ce lisier et de son fractionnement sont présentées respectivement dans le tableau VI.9 et en annexe VIII. Sa période de variabilité est de 84 jours. Les variations de la DCO totale sont comprises entre 30 et 58 kgO₂.m⁻³ alors que les variations de la DCO biodégradable sont comprises entre 10 et 27 kgO₂.m⁻³. Les variations de l'azote total se situent entre 3 et 5 kgN.m⁻³ alors que les variations de l'azote ammoniacal oscillent entre 2,0 et 3,5 kgN.m⁻³. Ces résultats illustrent une variation du ratio DCO_{biodégradable}/N_{biodégradable} entre 4 et 6.

Tableau VI.9 : Caractéristiques du lisier variable défini par Boursier (2003)

	Min	Moyenne	Max
DCO totale (kgO₂.m⁻³)	30,7	46,7	57,4
DCO biodégradable (kgO ₂ .m ⁻³)	10,4	20,2	27,1
<i>soluble</i>	4,0	8,7	12,0
<i>particulaire</i>	6,4	11,5	15,1
DCO inerte (kgO ₂ .m ⁻³)	20,3	26,5	30,3
<i>soluble</i>	3,0	3,0	3,0
<i>particulaire</i>	17,3	23,5	27,3
NTK (kgN.m⁻³)	3,1	4,0	4,9
N-NH ₄ ⁺	2,0	2,8	3,5
N _{organique}	0,6	0,5	0,6
N _{inerte}	0,5	0,7	0,8

VI.2.3.1 Critères d'évaluation

Afin de pouvoir comparer les 3 filières de couplage possible (« bypass », « recirculation » et « recirculation + bypass ») et d'optimiser celles-ci, il est nécessaire de définir des critères de performances sur les procédés. Ces critères considèrent à la fois le traitement de l'azote, qui est la priorité, et la valorisation de la matière organique. Conformément au décret 2001-34 du 10 janvier 2001, les limites de rejets acceptables et les moyens techniques à mettre en

œuvre sont fixés au cas par cas (possibilités d'épandage, gestion en irrigation,...) par arrêtés préfectoraux. Les seuils des critères d'évaluation seront donc fixés de manière arbitraire.

Ainsi, pour qu'une filière soit admissible, elle devra présenter un abattement minimal de l'azote total de 70% et de l'azote biodégradable de 85%. La teneur maximale en azote ammoniacal et en nitrite doit être respectivement de 0,2 et 0,25 kgN.m⁻³. L'abattement minimal en DCO totale et biodégradable est fixé respectivement à 35% et 85%. Enfin, le bilan énergétique du procédé doit être positif.

Afin de déterminer le bilan énergétique du procédé, les dépenses énergétiques seront associées à la consommation en oxygène dans le réacteur aérobique. Celle-ci est déterminée conformément aux calculs proposés par Daumer *et al.* (2005) et est considérée comme la somme de la DCO biodégradée dans le réacteur aérobique et de l'azote nitrifié exprimé en équivalent O₂ à laquelle est retranchée l'azote dénitrifié. Cet apport en oxygène est exprimé en kgO₂.m⁻³_{lisier}. L'aération est considérée comme réalisée par un aérateur de surface de types turbines lentes dont l'ASB moyen est de 1,5 kgO₂.kWh_{absorbés}⁻¹ (Daumer *et al.*, 2005). Le ratio apport en oxygène sur ASB permet de déterminer la consommation énergétique liée à l'aération exprimée en kWh.m⁻³_{lisier}. Cependant, cette estimation est imprécise car elle ne prend pas en compte l'agitation et le maintien en température du digesteur.

La production énergétique est associée à une valorisation du biogaz par cogénération. Selon l'ATEE (1998), la cogénération permet de valoriser 85% du potentiel énergétique du méthane produit estimée à 9,94 kWh.Nm⁻³_{méthane}.

VI.2.3.2 Etude de la filière « bypass »

Le bypass partiel du digesteur est une stratégie de couplage qui permet d'apporter dans le réacteur aérobique/anoxique la quantité de carbone suffisante pour réaliser une dénitrification complète. D'un point de vue stœchiométrique, la dénitrification seule requiert 1,71 kgDCO.kg⁻¹_{N_{dénitrifié}}. Cependant la croissance bactérienne nécessite également un substrat carboné et la consommation totale en DCO est alors proche de 3,6 kgDCO.kg⁻¹_{N_{dénitrifié}}. Ainsi, en donnant la priorité à la dénitrification et en réalisant le shunt des nitrates, il est possible d'identifier pour le lisier moyen préalablement décrit une gamme de variation du taux de bypass de 20 à 50% (Girault, 2008).

Comme les résultats expérimentaux acquis en phase 2 ont pu le démontrer, cette stratégie offre le compromis le plus intéressant à la fois en termes d'abattement de l'azote qu'en termes de valorisation de la matière organique. Cependant les travaux sur pilote ont utilisé un seul taux de bypass d'une valeur de 50% et avec un lisier d'alimentation constant.

Afin d'évaluer la pertinence d'une configuration bypass, l'utilisation du modèle DIGESTAERO permet de prédire le comportement de la filière à des taux de bypass différents et pour un lisier variable en entrée.

Les résultats de fonctionnement pour des taux de bypass de 20, 30 et 40 % sont présentés dans le tableau VI.10.

Bien qu'une variation du taux de bypass ne permette pas d'améliorer significativement l'abattement de la DCO et de l'azote sur la filière, sa diminution par 2 implique néanmoins une augmentation de la production de méthane de 30%. Ceci s'explique par le fait que la DCO est dégradée en priorité dans le digesteur. Parallèlement, cette diminution de l'apport en DCO dans le réacteur aérobique/anoxique a pour conséquence une diminution de l'apport en oxygène, soit un besoin en aération moindre. Cependant, comme l'illustre la figure VI.9, cette diminution, dans le cas d'un taux de bypass 20%, pourra entraîner occasionnellement une accumulation de nitrite dans le réacteur aérobique et ce dans le cas d'une diminution du ratio $\frac{DCO_{biodégradable}}{N_{biodégradable}}$.

Tableau VI.10 : Performance de la configuration « bypass » pour des taux de bypass variable et avec un lisier en entrée variable

Paramètres de fonctionnement	Taux de bypass		
	40%	30%	20%
Abattement Azote total (biodégradable)	81% (98%)	81% (98%)	80% (97%)
$N-NH_4^+$ en sortie ($kgN.m^{-3}$)	0,003	0,004	0,004
$N-NO_2^-$ en sortie ($kgN.m^{-3}$)	0,043	0,045	0,050
Apport en oxygène moyen ($kgO_2.m^{-3}$)	12,1	10,4	9,0
Abattement DCO totale (biodégradable)	38% (92%)	38% (93%)	39% (94%)
Production de CH_4 ($Nm^3.m^{-3}_{lisier}$)*	3,4	4,0	4,5
Bilan énergétique ($kWh.m^{-3}$)	20,6	26,9	32,0
Dépenses énergétiques ($kWh.m^{-3}$):	8,1	6,9	6,0
Production d'énergie ($kWh.m^{-3}$)	28,7	33,8	38,0

* Calculé à partir du volume de lisier entrant dans la filière

Plus globalement, les critères d'évaluation du procédé sont respectés. Bien que l'agitation et le chauffage du digesteur ne soient pas pris en compte, le bilan énergétique du procédé est positif.

Au vue des résultats présentés, le taux de bypass optimum est de 30% évitant ainsi des augmentations de la concentration en nitrites. Ce taux permet d'atteindre un abattement en azote et DCO biodégradable respectivement de 98 et 93% et une concentration en nitrite en sortie de filière de 0,045 $kgN.m^{-3}$, et ce malgré les fluctuations de l'intrant. Le bilan énergétique associé est de 26,9 $kWh.m^{-3}_{lisier}$.

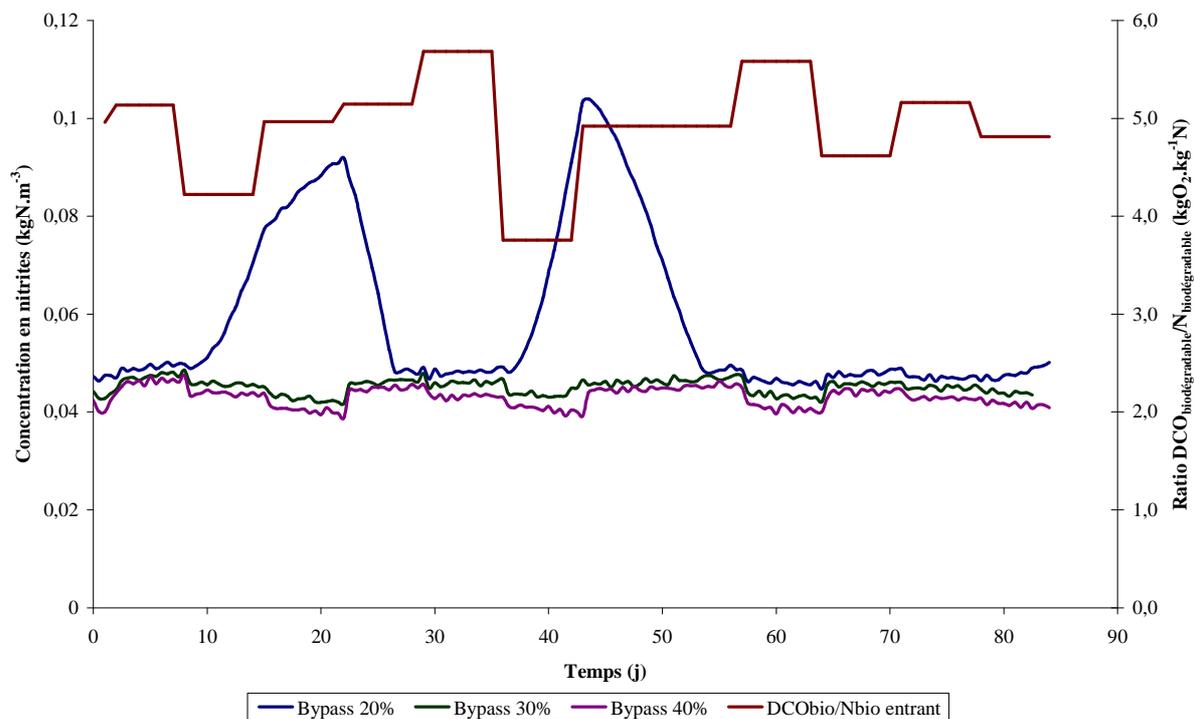


Figure VI.9 : Evolution des concentrations en nitrites de l'effluent en fonction du taux de bypass

VI.2.3.3 Etude de la filière « recirculation »

La recirculation du lisier nitrifié vers le digesteur est une stratégie de couplage qui permet la dénitrification dans le digesteur. La gestion du carbone est auto-régulée et la méthanisation a lieu après la dénitrification. L'abattement théorique de l'azote biodégradable peut être représenté en fonction du taux de recirculation et permet d'obtenir la courbe représentée en figure VI.10. Celle-ci indique que pour obtenir un abattement minimal sur l'azote biodégradable de 85%, il est nécessaire de mettre en place un taux de recirculation de l'ordre de 5 fois le débit d'entrée. Pour un temps de rétention identique, ce taux de recirculation entraîne, par conséquent, une augmentation du volume du digesteur de 5 fois. De plus, au-delà d'un taux de recirculation de 2 fois le débit d'entrée, le gain sur l'abattement de l'azote devient inférieur à 10% par unité de taux de recirculation.

Cette stratégie apparaît donc difficile à mettre en place sur le terrain de part les volumes des bassins et les circuits hydrauliques qu'elle engendre.

Cependant, afin de confirmer les hypothèses précédentes et de les valider sur un lisier variable, le modèle DIGESTAERO calibré a été utilisé avec des taux de recirculation de 50, 100, 150 et 200%. Les performances de cette configuration sont présentées dans le tableau VI.11.

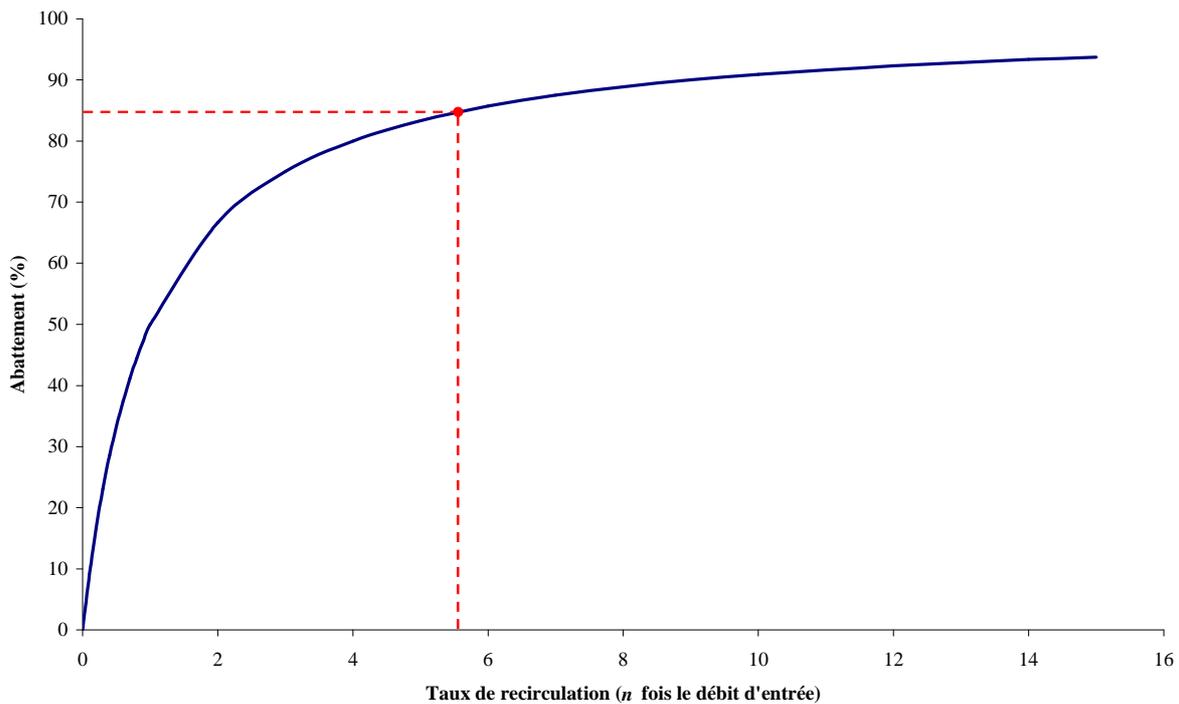


Figure VI.10 : Abattement théorique de l'azote biodégradable en fonction du taux de recirculation

Conformément aux hypothèses établies précédemment, le tableau V.16 indique que les objectifs en termes d'abattement en azote ne sont pas satisfaits. De plus, la recirculation induit une diminution de la charge en DCO entrante dans le digesteur et conduit à une diminution de la production en méthane et plus globalement à une diminution des cinétiques de biodégradation qui sont fonction de la concentration en espèce biodégradable.

Malgré un bilan énergétique favorable et un abattement de la DCO satisfaisant, cette stratégie ne peut être appliquée étant donné que l'objectif prioritaire est le traitement de l'azote.

Tableau VI.11 : Performance de la configuration « recirculation » pour des taux de recirculation variable et avec un lisier en entrée variable

Paramètres de fonctionnement	Taux de recirculation			
	50%	100%	150%	200%
Abattement Azote total (<i>biodégradable</i>)	43% (50%)	53% (63%)	60% (71%)	65% (77%)
$N-NH_4^+$ en sortie ($kgN.m^{-3}$)	0,002	0,002	0,002	0,002
$N-NO_2^-$ en sortie ($kgN.m^{-3}$)	1,6	1,2	0,9	0,8
Apport en oxygène moyen ($kgO_2.m^{-3}$)	8,4	9,8	11,0	11,5
Abattement DCO totale (<i>biodégradable</i>)	38% (93%)	37% (95%)	37% (95%)	37% (96%)
Production de CH_4 ($Nm^3.m^{-3}$ lisier)	4,7	4,2	3,8	3,6
Bilan énergétique ($kWh.m^{-3}$)	34,1	29,0	24,8	22,7
Dépenses énergétiques ($kWh.m^{-3}$):	5,6	6,5	7,3	7,7
Production d'énergie ($kWh.m^{-3}$)	39,7	35,5	32,1	30,4

VI.2.3.4 Etude de la filière « bypass + recirculation »

Les essais d'optimisation de la filière « bypass » ont démontré que plus le taux de bypass est faible, plus la production de méthane est élevée et le bilan énergétique favorable. Parallèlement, plus le taux est faible et plus le risque d'avoir une accumulation temporaire de nitrites est élevé avec un influent variable. La mise en place d'une recirculation en plus du bypass présente donc l'intérêt de pouvoir dénitrifier cette accumulation temporaire dans le digesteur. Cependant la mise en place d'une recirculation peut induire une diminution de la production de méthane et donc du bilan énergétique.

Comme les résultats expérimentaux acquis en phase 3 ont pu le démontrer, cette stratégie induit une diminution de la production de méthane, ce qui conforte les hypothèses précédentes. Cependant, les travaux sur pilote ont utilisé un seul taux de bypass et de recirculation d'une valeur respectivement de 40% et 80%, et avec un lisier d'alimentation constant.

Afin de confirmer les hypothèses précédentes et d'évaluer la pertinence d'une configuration « bypass + recirculation », l'utilisation du modèle DIGESTAERO calibré permet de prédire le comportement de la filière à un taux de bypass fixé à 10% et à des taux de recirculation variables et ce pour un lisier variable en entrée.

Les résultats de fonctionnement pour des taux de recirculation de 0, 100 et 200 % sont présentés dans le tableau VI.12.

Tableau VI.12 : Performance de la configuration « bypass + recirculation » pour un taux de bypass de 10% et des taux de recirculation variable et avec un lisier en entrée variable

Paramètres de fonctionnement	Taux de recirculation		
	0%	100%	200%
Abattement Azote total (<i>biodégradable</i>)	65% (78%)	79% (95%)	82% (99%)
<i>N-NH₄⁺ en sortie (kgN.m⁻³)</i>	0,009	0,009	0,008
<i>N-NO₂⁻ en sortie (kgN.m⁻³)</i>	0,600	0,138	0,030
Apport en oxygène moyen (kgO ₂ .m ⁻³)	7,5	8,6	9,3
Abattement DCO totale (<i>biodégradable</i>)	38% (93%)	39% (96%)	39% (97%)
Production de CH ₄ (Nm ³ .m ⁻³ _{lisier})*	5,0	4,6	4,4
Bilan énergétique (kWh.m ⁻³)	37,2	33,1	31,0
<i>Dépenses énergétiques (kWh.m⁻³):</i>	5,0	5,7	6,2
<i>Production d'énergie (kWh.m⁻³)</i>	42,2	38,9	37,2

* Calculé à partir du volume de lisier entrant dans la filière

Au vu des résultats, un taux de recirculation de 100% suffit pour que la filière ait une efficacité équivalente à une filière « bypass » avec un taux de bypass de 20%. Cependant, une accumulation de nitrites est tout de même observée dans le réacteur aérobie/anoxique. Le passage à un taux de recirculation de 200% permet de l'éliminer. Bien que la production de méthane diminue avec la mise en place de la recirculation, le faible taux de bypass permet de garantir une production et un bilan énergétique satisfaisants.

Plus globalement, les critères d'évaluation du procédé sont respectés. Bien que l'agitation et le chauffage du digesteur ne soient pas pris en compte, le bilan énergétique du procédé est positif.

Finalement, l'ajout d'une recirculation de 100%, dans le cas d'un taux de bypass faible, permet d'améliorer l'efficacité de la filière. Cependant, celui-ci induit un doublement du volume du digesteur et la mise en place d'un circuit hydraulique complexe. D'un point de vue pratique, le procédé paraît donc difficilement applicable et les volumes importants augmentent sa dépense énergétique en termes de chauffage et d'agitation du digesteur.

VI.3 Bilan générale du procédé

Conformément aux résultats expérimentaux et simulés, une stratégie de type « bypass » pour le couplage est la plus cohérente. En effet, comme l'illustre la figure VI.11, l'application d'un taux de bypass de 30% se révèle un compromis satisfaisant entre une production de méthane optimal, un abattement de l'azote maximal et une compacité du système la plus grande possible.

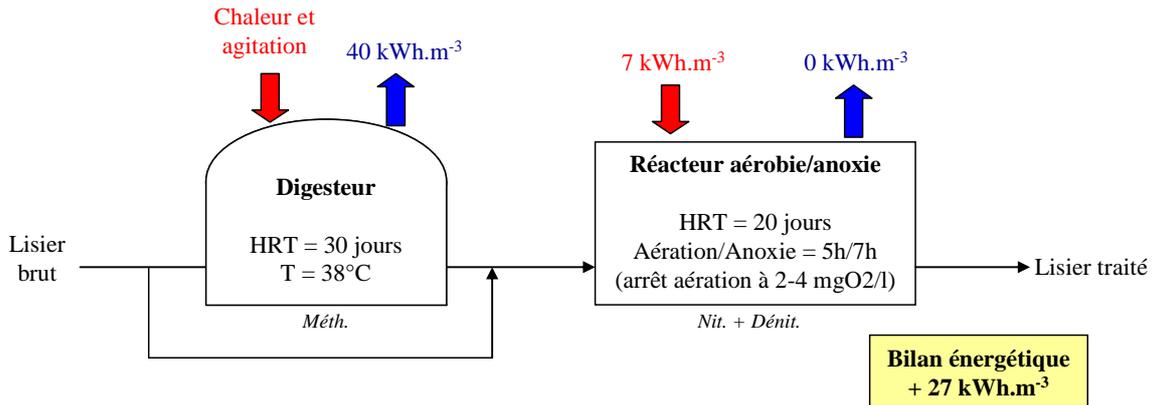


Figure VI.11 : Bilan énergétique du procédé DIGESTAERO avec une filière bypass

Ainsi, l'application de cette stratégie sur un lisier variable et représentatif des lisiers rencontrés en Bretagne permet un abattement de l'azote total et biodégradable respectivement de l'ordre de 81 et 98%. La production de méthane associé est de l'ordre de $4,0 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{lisier}}$ pour un abattement de la DCO totale et biodégradable respectivement de l'ordre de 38 et 93%. Dans le cas étudié, la mise en place du shunt des nitrates dans le réacteur aérobie par arrêt de l'aération au-delà de $2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ permet de limiter les dépenses énergétiques liées à celle-ci.

Finalement, le procédé présente un bilan énergétique positif et de l'ordre de $27 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{lisier}}$. Cependant, ce dernier ne prend pas en compte les dépenses liées à l'agitation et le maintien en température du digesteur.

Afin de maximiser les gains énergétiques et de minimiser les dépenses, la mise en place d'un bypass variant entre 20 et 30% avec un contrôle de la concentration en nitrites dans le réacteur peut-être une dernière voie d'optimisation.

Chapitre 7 :
Conclusions et Perspectives

L'industrialisation de l'élevage (porcs, volailles,...) a entraîné une spécialisation et une concentration de la production dans certaines régions (Bretagne, Pays de Loire). Cette concentration a engendré localement, des épandages excessifs d'effluents d'élevage, ce qui a conduit à des dérèglements environnementaux tels que la pollution de l'eau par les nitrates. De composition extrêmement variable d'une exploitation à une autre, ces effluents présentent de forte teneur en sels, en matières sèches (49 kg.m^{-3}) et en suspensions (36 kg.m^{-3}) et en azote ammoniacal (3 kgN.m^{-3}), associées à une biodégradabilité faible. En effet, le rapport DBO/DCO de l'ordre de 15% est relativement faible par rapport à une eau usée (70%), ce qui traduit une faible biodégradabilité de la matière organique. Cette biodégradabilité se traduit par des valeurs de potentiel méthanogène comprises entre 0,16 et $0,50 \text{ m}^3\text{CH}_4.\text{kg}^{-1}\text{MO}$. Les systèmes de traitement développés doivent prendre en compte ces caractéristiques particulières (possibilité d'inhibition, charge carbonée et azotée importante,...). De plus, leur mise en œuvre à l'échelle de la ferme implique également que ces traitements soient simples et robustes.

Dans ce cadre, et afin de réduire la charge azotée apportée aux sols, le traitement biologique de l'azote de type « boues activées » est largement le plus répandu (>70% des installations). Ce traitement met en jeu deux processus bactériens : d'une part la nitrification en présence d'oxygène pour oxyder l'ammonium en nitrates et, d'autre part, la dénitrification en absence d'oxygène (anoxie) pour réduire les nitrates en N_2 . Ces deux processus présentent par ailleurs un intermédiaire de réaction commun, le nitrite. Au vue des concentrations élevées en MES de l'effluent et de la nécessité de simplicité et de robustesse pour une installation à la ferme, les procédés de type CSTR ou SBR semblent les mieux adaptés. L'application d'un temps de séjour hydraulique de 10-20 jours et/ou d'une charge de l'ordre de $0,1$ à $0,3 \text{ kgNH}_4^+.\text{m}^{-3}.\text{réacteur}^{-1}.\text{j}^{-1}$ doit ainsi permettre une élimination de l'azote ammoniacal supérieure à 90%. Cependant, la nitrification nécessite un apport d'oxygène réalisé par des aérateurs consommant de l'ordre de $0,6$ à $1 \text{ kWh.kg}^{-1}\text{O}_{2\text{apporté}}$. La mise en place et le maintien d'un shunt des nitrates peuvent permettre de réduire les coûts liés à cet apport en oxygène. Ce procédé encore expérimental nécessite une maîtrise des conditions du réacteur (température, oxygène dissous, pH et charge azotée) mais présente un intérêt économique certain.

Parallèlement, face à l'augmentation des coûts énergétiques et afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre, la digestion anaérobie des déjections animales est une alternative développée dans différents pays européens (Danemark et Allemagne notamment). Ce traitement est un procédé biologique faisant intervenir de nombreuses voies réactionnelles permettant finalement la production d'un biogaz valorisable. Pour les mêmes raisons que celles citées pour le traitement biologique de l'azote, les procédés de type CSTR ou SBR semblent également les mieux adaptés pour la digestion anaérobie du lisier. L'application d'un temps de séjour hydraulique de 10 à 25 jours et/ou d'une charge organique de l'ordre de 2 à $5 \text{ kgDCO.m}^{-3}.\text{réacteur}^{-1}.\text{j}^{-1}$ doit ainsi permettre une production de $0,6$ à $0,9 \text{ m}^3\text{CH}_4.\text{m}^{-3}.\text{réacteur}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour un abattement de la DCO totale de l'ordre de 60%. La valorisation du biogaz par cogénération permettrait alors de récupérer 85% de son potentiel énergétique ($9,7 \text{ kWh.m}^{-3}\text{CH}_4$). Cependant, la digestion anaérobie n'affecte pas la quantité totale d'azote dans les déjections, avant et après traitement, et est donc très peu développée dans des régions en excédent structurel telles que la Bretagne, où l'élimination de l'azote reste la priorité.

Le développement d'une filière couplant la digestion anaérobie et un procédé aérobie pour l'élimination de l'azote pourrait ainsi permettre, pour des régions d'élevage développé, d'une part de faire face aux contraintes environnementales, et d'autre part de réduire les coûts énergétiques à l'échelle de l'exploitation. Dans ce cadre, l'objectif de ce travail de thèse a été

de mettre au point un procédé de traitement du lisier couplant la digestion anaérobie et l'élimination de l'azote par nitrification / dénitrification.

La réalisation d'une dénitrification complète par un post-traitement de l'effluent méthanisé est difficile car la source de carbone nécessaire à cette dénitrification a été consommée durant la digestion anaérobie. Pourtant, plusieurs auteurs ont démontré expérimentalement la faisabilité d'un tel couplage.

La première possibilité est une addition de carbone externe dans le réacteur aérobie via un apport d'une partie de l'effluent brut directement dans ce dernier. C'est la configuration bypass. Cependant, la variabilité du ratio DCO/N au cours du temps peut conduire, dans certains cas, à une dénitrification incomplète (DCO/N faible) ou au contraire une perte de matière biodégradable méthanisable (DCO/N élevé).

La seconde possibilité consiste à réaliser la dénitrification dans le digesteur via la recirculation d'une partie de l'effluent nitrifié. Cette configuration permet ainsi, dans un premier temps, l'utilisation du carbone du lisier pour la dénitrification, puis, dans un second temps, la méthanisation. Ce procédé présente l'avantage de fonctionner quelque soit le ratio DCO/N. Cependant, les flux hydrauliques liés à la recirculation sont importants et conduisent à des temps de rétention hydraulique dans les réacteurs faibles, ce qui nécessite la mise en place d'une rétention des boues (SBR, UASB).

Nous avons travaillé sur l'association de ces deux options dont l'une des voies d'optimisation est d'appliquer le shunt des nitrates afin d'économiser, lors de l'élimination de l'azote, une partie de la DCO qui sera alors disponible pour la méthanisation.

Afin d'acquérir les données expérimentales nécessaires à l'optimisation de la filière précédemment décrite, un pilote constitué de deux cuves d'une centaine de litres a été développé et instrumenté. La caractérisation physique du pilote a permis de valider son utilisation. Plusieurs configurations de fonctionnement ont pu être testées afin de caractériser les principales performances du procédé. Ces performances ont été évaluées principalement sur 2 paramètres : la DCO totale et l'azote total.

L'effluent utilisé est un lisier de porcs dont les caractéristiques ont été constantes sur la durée des expérimentations, et présentant une teneur en azote ammoniacal de $2,4 \text{ kgN.m}^{-3}$ et un potentiel méthanogène de $8,9 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{m}^{-3}\text{lisier}$.

Le bilan sur le digesteur, fonctionnant avec un TSH de 22 jours, présente un abattement de la DCO totale de l'ordre de 20% pour une production de méthane de $0,2 \text{ Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{réacteur.j}^{-1}$ correspondant à un rendement en méthane de l'ordre de $4,8 \text{ Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{lisier}$. Le biogaz produit présente une teneur en méthane de 59%. Les cinétiques de biodégradation observées sont lentes et présentent une dynamique faible. Enfin, comme attendu, la digestion anaérobie ne permet pas la biodégradation de l'azote.

Le bilan sur le traitement aérobie/anoxique, fonctionnant avec un TSH de 17 jours, permet un abattement de l'azote total de l'ordre de 65%. Parallèlement, le traitement aérobie permet également un abattement de la DCO totale de l'ordre de 30% mais sans production de méthane.

La configuration « bypass », fonctionnant avec des TSH anaérobie et aérobie respectivement de 27 et 15 jours, permet un abattement de 65% de l'azote et de 35% de la DCO totale. La dégradation de la DCO conduit à une production de méthane de l'ordre de $0,2 \text{ Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{réacteur.j}^{-1}$ correspondant à un rendement en méthane de l'ordre de $5,1 \text{ Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{lisier}$ en prenant en compte uniquement le lisier entrant dans le digesteur et de $2,5 \text{ Nm}^3.\text{m}^{-3}\text{lisier}$ en prenant en compte la totalité du lisier entrant dans la filière. La diminution du rendement est liée à la perte d'une partie de la DCO biodégradable au profit du réacteur aérobie (bypass). Le biogaz produit présente une teneur en méthane de 59%.

La configuration « bypass et recirculation » permet un abattement de 55-65 % de l'azote et de 45 % de la DCO totale. La dégradation de la DCO conduit à une production de méthane de l'ordre de $0,1 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ réacteur} \cdot \text{j}^{-1}$ correspondant à un rendement en méthane de l'ordre de $3,6\text{-}2,7 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$ en prenant en compte uniquement le lisier entrant dans le digesteur et de $2,1\text{-}1,9 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ lisier}$ en prenant en compte la totalité du lisier entrant dans la filière. Le biogaz produit présente une teneur en méthane de 59%. La baisse de productivité est la conséquence de la dilution des flux liée à la recirculation.

Dans le système étudié, aucune inhibition par l'ammoniac n'a pu être mise en évidence. La dilution de l'ammoniac en entrée de digesteur par la recirculation présente ainsi un intérêt limité dans le cas du lisier utilisé dans cette étude.

L'optimisation expérimentale d'un dispositif aussi complexe nécessiterait une durée d'expérimentation incompatible avec la durée d'une thèse. L'approche numérique est alors un outil pertinent pour l'optimisation du procédé.

La modélisation du procédé Digestaero a été construite à partir de deux modèles existants : le modèle ADM1 et le modèle ASM1. Le modèle ADM1 a été modifié pour prendre en compte la dénitrification dans le digesteur. Pour cela, il a fallu prendre en compte dans le modèle les fractions nitrites et nitrates, les biomasses et les processus associés. Il a fallu également prendre en compte l'effet des oxydes d'azote et de la dénitrification sur le pH. L'inhibition de la méthanogenèse par la dénitrification a également été prise en compte. Le modèle ASM1 a été également modifié lors de précédents travaux. L'introduction de la différenciation entre nitrite et nitrate, et les processus associés, permet de prendre en compte le shunt des nitrates. De plus ce modèle modifié, PiWaT1, a largement été éprouvé pour la modélisation du lisier. Deux interfaces permettant la communication entre les deux modèles ont également été mises en place. Elles permettent de faire corrélés les composés d'un modèle d'origine vers un modèle destinataire, moyennant un certain nombre d'hypothèses. Elles permettent également de prendre en compte l'influence du pH et l'alcalinité aux interfaces des deux modèles.

Ce modèle a été implémenté sous une plate-forme Matlab/Simulink et la validité des interfaces en terme de bilan DCO et azote a été vérifiée. Une étude de sensibilité du modèle, au travers de 11 fonctions objectives décrivant à la fois les performances du procédé et les cinétiques des voies métaboliques, a également été réalisée. Concernant les interfaces, seul le paramètre concernant le devenir de la biomasse hétérotrophe depuis le réacteur aérobie vers le digesteur présente un effet important. Concernant le modèle ADM, les paramètres régissant l'acidogenèse des sucres, l'acétogenèse du propionate et la méthanogenèse acétotrophe présentent des effets importants. Concernant les paramètres de la dénitrification, ceux-ci ont peu d'influence dans la configuration étudiées.

L'étude de sensibilité et les données expérimentales obtenues sur pilote et sur essais batch ont permis le calage du modèle. D'une manière générale, celui-ci a porté sur la diminution des constantes de consommation des substrats (k_m) et l'augmentation des constantes de demi-saturation pour le substrat (K_S).

En l'état, le modèle a été utilisé à des fins d'optimisation du procédé et notamment pour la mise en place du shunt des nitrates et la détermination de la configuration optimale. De cette optimisation, la configuration bypass ressort comme la plus intéressante. La modélisation a également permis d'observer et de conserver un shunt des nitrates lorsque l'aération est stoppée quand la concentration en oxygène dissous passe au-dessus de $2\text{-}4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces observations ont été validées expérimentalement sur le pilote.

Conformément aux résultats expérimentaux et simulés, une stratégie de type « bypass » pour le couplage est la plus cohérente. Pour le traitement d'un lisier variable représentatif des lisiers rencontrés en Bretagne, l'utilisation d'un temps de séjour de 30 jours pour le digesteur (à 38°C) et de 20 jours pour le réacteur aérobique permet un abattement de l'azote total et de la DCO totale respectivement de 81 et 38%. La production de méthane associée est de l'ordre de $4,0 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{lisier}}$ entrant dans la filière. La mise en place du shunt des nitrates dans le réacteur aérobique obtenue dans notre cas par arrêt de l'aération lorsque la concentration en O_2 dépasse $2\text{-}4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ permet de limiter les dépenses énergétiques liées à celle-ci. Finalement, le procédé présente un bilan énergétique positif et de l'ordre de $27 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{lisier}}$. Cependant, ce dernier ne prend pas en compte les dépenses liées à l'agitation et le maintien en température du digesteur.

Afin de maximiser les gains énergétiques et de minimiser les dépenses, la mise en place d'un bypass variable entre 20 et 30% avec un contrôle de la concentration en nitrites dans le réacteur peut-être une nouvelle voie d'optimisation.

La mise en place d'une filière sur lisier frais permettrait d'obtenir une biodégradabilité supérieure. Cependant, cela nécessite de repenser les filières en place dans les exploitations. Cette optimisation n'est alors envisageable que dans les cas de nouvelles installations.

Afin d'améliorer la biodégradabilité de l'influent, il est également possible d'optimiser les pré-traitements. A ce titre on peut citer les pré-traitements thermiques, chimiques ou par ultra-sons. Cependant, le coût de mise en place de ces solutions doit être comparé aux gains engendrés afin d'estimer leur viabilité. De même, il est possible également d'ajouter des co-substrats, de type graisses industrielles par exemple, afin d'améliorer le potentiel méthanogène de l'influent. Cependant, les possibilités d'inhibition du procédé et la dépendance face à la source de co-substrats devront être pris en compte lors de la mise en place de cette filière à l'échelle de l'exploitation agricole.

La discussion sur les résultats a permis d'avancer des hypothèses qu'il serait intéressant de vérifier.

En tout premier lieu les résultats semblent souligner une adaptation de la flore aux concentrations élevée en ammoniac. En l'absence d'une inhibition marquée, l'utilisation d'un outil tel que la biologie moléculaire permettrait de souligner, d'une part, l'évolution des espèces au cours de la phase d'acclimatation (augmentation croissante de la charge en ammoniac), et d'autre part, les espèces présentes au point de fonctionnement nominal du procédé.

Enfin, les résultats de calage du modèle ont mis en évidence des constantes d'affinités (K_S) pour les étapes de la méthanogenèse relativement élevées. Cela souligne la possibilité d'une organisation spatiale des biomasses dans le floc limitant la diffusion et l'accès aux substrats. L'utilisation des outils de biologie moléculaire, et plus particulièrement la technique FISH, permettrait de confirmer cette hypothèse et d'adapter le modèle aux phénomènes observés dans les flocs.

Finalement, ce travail a permis la création et la mise en place d'un outil méthodologique simple d'utilisation et pertinent. En effet l'association de l'outil numérique, le modèle DIGESTAERO, et expérimentale, le pilote DIGESTAERO et les essais batch, a permis, d'une part, une optimisation rapide du procédé, et d'autre part, de répondre à un certain nombre de problématique scientifique (shunt des nitrates et gestion de la DCO). Cet outil est maintenant facilement transposable pour des travaux complémentaires faisant intervenir les procédés aérobies et anaérobies. De plus, l'utilisation de cet outil sur d'autre substrat permettra également d'appréhender la variabilité des paramètres.

Chapitre 8 :
Bibliographie

Abeling, U. & Seyfried, C.F. (1992). Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater - nitrogen removal via nitrite. *Water Science and Technology*, **26**(5-6): 1007-1015.

AFNOR (1974). *NF X20-303 – Analyses des gaz par chromatographie en phase gazeuse*. **4p.**

AFNOR (1982). *NF U44-171 – Boues – Amendements organiques – Supports de culture – Détermination de la matière sèche*. **4p.**

AFNOR (1991). *NF X43-301 – Qualité de l'air – Emissions de sources fixes – Détermination d'un indice relatif aux composés organiques en phase gazeuse – Méthode par ionisation de flamme*. **12p.**

AFNOR (1997). *NF T90-105-2 – Qualité de l'eau – Dosage des matières en suspension – Méthode par centrifugation*. **18p.**

AFNOR (1998). *NF EN ISO 11734 – Qualité de l'eau – Evaluation de la biodégradabilité « ultime » des composés organiques dans les boues de digesteurs – Méthode par mesurage de la production de biogaz*. **8p.**

AFNOR (2000). *NF EN 12879 – Caractérisation des boues – Détermination de la perte au feu de la matière sèche*. **12p.**

AFNOR (2000). *NF EN 12880 – Caractérisation des boues – Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau*. **13p.**

AFNOR (2000). *NF EN 13342 – Caractérisation des boues – Détermination de l'azote Kjeldahl*. **13p.**

AFNOR (2001). *NF T90-101 – Qualité de l'eau – Détermination de la demande chimique en oxygène*. **7 p.**

AFNOR (2004). *NF EN 12255-15 – Stations d'épuration – Partie 15 : mesurage du transfert d'oxygène en eau claire dans les bassins des stations d'épuration à boues activées*. **21p.**

AGRESTE (2007). *Porcins – Enquête de novembre-décembre 2006 – résultats européens*. **2p.**

AGRESTE (2008). *Enquête sur les exploitations porcines bretonnes*. **4p.**

Ahn, J.H., Do, T.H., Kim, S.D. & Hwang, S. (2006). The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, **30**(1): 33-38.

Akunna, J.C., Bizeau, C. & Moletta, R. (1992). Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio. *Environmental Technology*, **13**(9): 825-826.

Akunna, J.C., Bizeau, C. & Moletta, R. (1993). Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid lactic acid and methanol. *Water Research*, **27**(8): 1303-1312.

Akunna, J.C., Bizeau, C. Moletta, R., Bernet N. & Héduit, A. (1994). Combined organic carbon and complete nitrogen removal using anaerobic and aerobic upflow filters. *Water Science and Technology*, **30**(12): 297-306.

Akunna, J.C., Bernet, N. & Moletta, R. (1998). Effect of nitrate on methanogenesis at low redox potential. *Environmental Technology*, **19**(12): 1249-1254.

An, Y., Yang, F., Chua, H.C., Wong, F.S. & Wu, B. (2008). The integration of methanogenesis with shortcut in nitrification and denitrification in a combined UASB with MBR. *Bioresource Technology*, **99**(9): 3714-3720.

Angelidaki, I. & Ahring, B. K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads - Effect of temperature. *Water Research*, **28**(3): 727-731.

Angenent, L.T., Sung, S. & Raskin, L. (2002). Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste. *Water Research*, **36**(18): 4648-4654.

Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S. & Srinath, E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **48**(5): 835-852.

ATEE (1998). Biogaz: les voies de valorisation. *Energie Plus*, **213.7 p.**

Aubry, G. (2005). Quantification et fractionnement de la matière organique du lisier de porcs à l'aide du modèle ASM3. *Rapport de stage, Cemagref*, **51 p.**

Balderston, W.L. & Payne, W.J. (1976). Inhibition of methanogenesis in salt marsh sediments and whole-cell suspensions of methanogenic bacteria by nitrogen oxides. *Applied Environmental Microbiology*, **32**(2): 264-269.

Ballester, M., Bizeau, C. & Moletta, R. (1992). Study of nitrification of swine waste after methanization. Selection and comparative study of two microbial nitrifying ecosystems. *Environmental Technology*, **13**(9): 837-845.

Bates, R.G. & Pinching, G.D. (1950). Dissociation constant of aqueous ammonia at 5°C to 50°C from E.m.f studies of the ammonium salt of a weak acid. *Journal of American Chemical Society*, **72**(3): 1393-1396.

Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. & Vavilin, V.A. (2002). Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *IWA Scientific and Technical Report 13*. IWA Publishing, London, UK, **77p.**

Batstone, D.J., Pind, P.F. & Angelidaki, I. (2003). Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. *Biotechnology and Bioengineering*, **84**(2): 195-204.

Batstone, D.J., Keller, J. & Steyer, J.P. (2006). A review of ADM1 extensions, applications and analysis: 2002-2005. *Water Science and Technology*, **54**(4): 1-10.

Béline, F. (1999). Etude des transferts d'azote par nitrification/dénitrification (N_2 , N_2O , NH_3) au cours du traitement aérobie et du stockage du lisier de porcs. Essai avec ^{15}N . *Thèse. Université de Perpignan*. **153 p.**

Béline, F., Daumer, M.L., Guiziou, F. & Rapon, P. (2001). Bilan de fonctionnement des unités de traitement biologique aérobie du lisier de porcs. *Rapport d'étude. Cemagref*. **122p.**

Béline, F., Boursier, H., Daumer, M.L., Guiziou, F. & Paul, E. (2007). Modelling of biological processes during aerobic treatment of piggery wastewater aiming at process optimisation. *Bioresource Technology*, **98**(17): 3298-3308.

Bernet, N., Delgenès, N., Akunna, J.C., Delgenès, J.P. & Moletta, R. (2000). Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater. *Water Research*, **34**(2): 611-619.

Bernet, N., Dangcong, P., Delgenès, J.P. & Moletta, R. (2001a). Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor. *Journal of Environmental Engineering*, **127**(3): 266-271.

Bernet, N., Akunna, J.C., Delgenès, J.P. & Moletta, R. (2001b). Denitrification in methanogenic reactors : state of art. *9th World Congress, Anaerobic Digestion 2001, Anvers, Belgique, 2-6 Septembre 2001. Part 2*: 227-229.

Bicudo, J.R. & Svoboda, I.F. (1995). Intermittent aeration of pig slurry – Farm scale experiments for carbon and nitrogen removal. *Water Science and Technology*, **32**(12): 83-90.

Boopathy, R. (1998). Biological treatment of swine waste using anaerobic baffled reactors. *Bioresource Technology*, **64**(1): 1-6.

Borja, R., Sanchez, E. & Weiland, P. (1996). Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Process Biochemistry*, **31**(5): 477-483.

Boubaker, F. & Ridha, B.C. (2008). Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with the olive mill solid waste using anaerobic digestion model n°1 (ADM1). *Bioresource Technology*, **99**(14): 6565-6577.

Bougard, D. (2004). Traitement biologique d'effluents azotés avec arrêt de la nitrification au stade nitrite. *Thèse. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier*. **234 p.**

Boursier, H. (2003). Etude et modélisation des processus biologiques au cours du traitement aérobie du lisier de porcs en vue d'une optimisation du procédé. *Thèse. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*. **190 p.**

Boursier, H., Béline, F. & Paul, E. (2005). Piggery wastewater characterisation for biological nitrogen removal process design. *Bioresource Technology*, **96**(3): 351-358.

Brun, R., Kühni, M., Siegrist, H., Gijer, W. & Reichert, P. (2002). Practical identifiability of ASM2d parameters-systematic selection and tuning of parameters subsets. *Water Research*, **36**(16): 4113-4127.

Burton, C. H. & Turner, C. (2003). Manure management Treatment strategies for sustainable agriculture. *Silsoe Research Institute, 2nd edition*. **451 p.**

Cavallero, C. & Genon, G. (1984). Digestion tests of dilute piggery wastes. *Agricultural Wastes*, **11**(3): 227-233.

Chae, K.J., Jang, A., Yim, S.K. & Kim, I.S. (2008). The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresource Technology*, **99**(1): 1-6.

Chen, K.C. & Lin, Y.F. (1993). The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludges. *Water Research*, **27**(12): 1749-1759.

Chen, S.K., Juaw, C.K. & Cheng, S.S. (1991). Nitrification and denitrification of high-strength ammonium and nitrite wastewater with biofilm reactors. *Water Science and Technology*, **23**: 1417-1425.

Chen Y., Cheng, J.J. & Creamer, K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, **99**(10): 4044-4064.

Choi, E. & Eum, Y. (2002). Strategy for nitrogen removal from piggery waste. *Water Science and Technology*, **46**(6-7): 347-354.

Choi, E., Lee, H.S., Lee, J.W. & Oa, S.W. (1996). Another carbon source for BNR system. *Water Science and Technology*, **34**(1-2): 363-369.

Choubert, J.M. (2002). Analyse et optimisation du traitement de l'azote par les boues activées à basse température. *Thèse. Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg*. **265p.**

Chynoweth, D.P., Wilkie, A.C. & Owens, J.M. (1998). Anaerobic processing of piggery slurry: a review. *ASAE Annual International Conference*, Orlando, Floride, USA, 11-16 Juillet 1998.

Clarens, M., Bernet, N., Delgenès, J.P. & Moletta, R. (1998). Effects of nitrogen oxides and denitrification by *Pseudomonas stutzeri* on acetotrophic methanogenesis by *Methanosarcina mazei*. *FEMS Microbiology Ecology*, **25**(3): 271-276.

Conrad, R., Schink, B. & Phelps, T.J. (1986). Thermodynamics of H₂-consuming and H₂-producing metabolic reactions in diverse methanogenic environments under in situ conditions. *FEMS Microbiology and Ecology*, **38**(6): 353-360.

- Copp, J.B., Jeppsson, U. & Rosen, C.** (2003). Towards an ASM1-ADM1 state variable interface for plant-wide wastewater treatment modeling. *Proceedings of The Water Environment Federation Conference WEFTEC 2003*, Los Angeles, CA, USA, 11-15 Octobre 2003.
- Daumer, M.L., Béline, F. & Guiziou, F.** (2005). Traitement biologique des lisiers de porcs en boues activées : Guide technique à l'usage des concepteurs, exploitants et organismes de contrôle des stations. *Cemagref éditions*. **69 p.**
- De Baere, L.A., Devocht, M. & Van Assche, P.** (1984). Influence of high NaCl and NH₄Cl salts levels on methanogenic associations. *Water Research*, **18**(5): 543-548.
- Del Pozo, R. & Diez, V.** (2003). Organic matter removal in combined anaerobic-aerobic fixed-film bioreactors. *Water Research*, **37**(15): 3561-3568.
- Deng, L.W., Zheng, P. & Chen, Z.I.** (2006). Anaerobic digestion and post-treatment of swine waste water using IC-SBR process with bypass of raw wastewater. *Process biochemistry*, **41**(4): 965-969.
- Deng, L.W., Zheng, P., Chen, Z.I., & Mahmood, Q.** (2007). Improvement in post-treatment of digested swine wastewater. *Bioresource technology*, **99**(8): 3136-3145.
- Dosta, J., López-Palau, S. & Mata-Alvarez, J.** (2008). Study of the biological N removal over nitrite in a physico-chemical-biological treatment of digested pig manure in a SBR. *Water Science and Technology*, **58**(1): 119-125.
- Ekama, G.A., Sötemann, S.W. & Wentzel, M.C.** (2007). Biodegradability of activated sludge organics under anaerobic conditions. *Water Research*, **41**(1): 244-252.
- Feng, C., Shimada, S., Zhang, Z. & Maekawa, T.** (2008). A pilot plant two-phase anaerobic digestion system for bioenergy recovery from swine wastes and garbage. *Waste Management*, **28**(10): 1827-1834.
- Floyd, J.R.S & Hawkes, F.R.** (1986). Operating of a laboratory-scale tubular digester on piggery wastes. *Agricultural Wastes*, **18**(1): 39-60.
- Gac, A., Béline, F., Bioteau, T. & Maguet, K.** (2007). A French inventory of gaseous emissions (CH₄, N₂O, NH₃) from livestock manure management using a mass-flow approach. *Livestock Science*, **112**(3): 252-260
- Garuti, G., Dohanyos, M. & Tilche, A.** (1992). Anaerobic-aerobic combined process for the treatment of sewage with nutrient removal : the ANANOX process. *Water Science and Technology*, **25**(7): 383-394.
- Garzón-Zúñiga, M.A., Lessard, P.A., Aubry, G. & Buelna, G.** (2007). Aeration effect on the efficiency of swine manure treatment in a trickling filter packed with organic materials. *Water Science and Technology*, **55**(10): 135-143.

Girault, R. (2008). Optimisation numérique d'une filière de traitement des effluents d'élevage couplant la digestion anaérobie et le traitement biologique de l'azote. *Rapport de stage Ingénieur ENGEES, Cemagref*. **98 p.**

Gujer, W. & Zehnder, A.J.B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, **15**: 127-167.

Gupta, A., Flora, J.R.V., Sayles, D.G. & Suidan, M.T. (1994). Methanogenesis and sulfate reduction in chemostats. II. Model development and verification. *Water Research*, **28**(4): 795-803

Hanaki, K., Wantawin, C. & Ohgaki, S. (1990). Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Research*, **24**(3): 297-302

Hansen, K. H., Angelidaki, I. & Ahring, B.K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research*, **32**(1): 5-12.

Hao, X., Heijnen, J.J., Van Loosdrecht, M.C.M. (2002a). Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-anammox biofilm process. *Water Research*, **36**(19): 4839-4889.

Hao, X., Heijnen, J.J. & Van Loosdrecht, M.C.M. (2002b). Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage autotrophic nitrogen removal (canon) process. *Biotechnology and Bioengineering*, **77**(3): 266-277.

Hashimoto, A.G. (1983). Thermophilic and mesophilic anaerobic fermentation of swine manure. *Agricultural Wastes*, **6**(3): 175-191.

Hashimoto, A.G. (1986). Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle manure. *Agricultural Wastes*, **17**(4): 241-261.

Hédout, A. & Racault, Y. (1983). Essais d'aérateurs : Enseignements tirés de 500 essais en eau claire effectués dans 200 stations d'épuration différentes – I. Méthodologie. *Water Research*, **17**(1): 97-103.

Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C.M. & Heijnen, J.J. (1998). The SHRAON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology*, **37**(9): 135-142.

Hendriksen, H.V. & Ahring, B.K. (1996). Integrated removal of nitrate and carbon in a upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: operating performance. *Water Research*, **30**(6): 1451-1458.

Henze, M., Gujer, W., Mino, T. & Van Loosdrecht, M. (2000). Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. *IWA Scientific and Technical Report 9*. IWA Publishing, London, UK, **121p.**

Hill, D.T., Holmberg, R.D. & Bolte, J.P. (1985). Operating and performance characteristics of scraped swine manure as a thermophilic anaerobic digestion substrate. *Agricultural Wastes*, **14**(1): 37-49.

Hill, D.T. & Bolte, J.P. (1986). Characteristics of whole and scraped swine wastes as substrates for continuously expanding anaerobic digestion systems. *Agricultural Wastes*, **16**(2): 147-156.

Hill, D.T. & Bolte, J.P. (2000). Methane production from low solid concentration liquid swine waste using conventional anaerobic fermentation. *Bioresource Technology*, **74**(3): 241-247.

Huang, J.S., Wu, C.S. & Chen, C.M. (2005). Microbial activity in a combined UASB-activated sludge reactor system. *Chemosphere*, **61**(7): 1032-1041.

Huang, J.S., Chou, H.H., Chen, C.M. & Chiang, C.M. (2007). Effect of recycle-to-influent ratio on activities of nitrifiers and denitrifiers in a combined UASB-activated sludge reactor system. *Chemosphere*, **68**(2): 382-388.

Hunik, J. H., Hamelers, H. V. M. & Koster, I. W. (1990) Growth-rate inhibition of acetoclastic methanogens by ammonia and pH in poultry manure digestion. *Biological Wastes*, **32**(4): 285-297.

Jianlong, W. & Ning, Y. (2004). Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochemistry*, **39**(10): 1223-1229.

Kalfas, H., Skiadas, I.V., Gavala, H.N., Stamatelatou, K. & Lyberatos, G. (2006). Application of ADM1 for the simulation of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Science and Technology*, **54**(4): 149-156.

Kataoka, N., Suzuki, T., Ishida, K., Yamada, N., Kurata, N., Katayose, M. & Honda, K. (2002). Field test of methane fermentation system for treating swine wastes. *Water Science and Technology*, **45**(12): 103-112.

Kim, D.H., Choi, E. & Kim, S.W. (2003). Nitrogen removal from piggery waste with anaerobic pre-treatment. *IWA International Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro-Wastewater*, Séoul, Corée, 11-13 Juin 2003.

Kim, D.J., Chang, J.S., Lee, D.I., Han, D.W., Yoo, I.K. & Cha, G.C. (2003). Nitrification of high strength ammonia wastewater and nitrite accumulation characteristics. *Water Science and Technology*, **47**(11): 45-51.

Kim, J.R., Ko, J.H., Lee, J.J., Kim, S.H., Park, T.J., Kim, C.W. & Woo, H.J. (2006). Parameters sensitivity analysis for activated sludge models n°1 and 3 combined with one-dimensional settling model. *Water Science and Technology*, **53**(1): 129-138.

Levasseur, P. (2002). Compositions chimiques détaillées des aliments et des lisiers de porc. *Techni Porc*, **25**(1): 19-25.

Levasseur, P. & Lemaire, N. (2003). Etat des lieux du traitement des lisiers de procs en France. *Techni Porc*, **26**(4): 41-42.

Levasseur, P. & Texier, C. (2001). Teneurs en éléments-trace métalliques des aliments et des lisiers de porcs à l'engrais, de truies et de porcelets. *Journée de la Recherche Porcine en France*, **33**: 57-62.

Lin, Y.F. & Chen, K.C. (1995). Denitrification and methanogenesis in a co-immobilized mixed culture system. *Water Research*, **29**(1): 35-43.

Liu, C., Small, D. & Hodgkinson, D. (2001) The effects of Earthen Manure Storage Covers on Nutrient Conservation and Stabilisation of Manure. **28 p.**

Lo, K.V., Liao, P.H. & Gao, Y.C. (1994). Anaerobic treatment of swine wastewater using hybrid UASB reactors. *Bioresource Technology*, **47**(2): 153-157.

Lübken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A. & Horn, H. (2007). Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water Research*, **10**(18): 4085-4096.

MacGregor, A.N. & Keeney, D.R. (1973). Methane formation by lake sediments during in vitro incubation. *Water Resource Bulletin*, **9**(6): 1153-1158.

Maekawa, T., Liao, C.M. & Feng, X.D. (1995). Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Water Research*, **29**(12): 2643-2650.

Magrí, A. & Flotats, X. (2008). Modelling of biological removal from the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. *Biosystems Engineering*, **101**(2): 239-259.

Maillacheruvu, K.Y. & Parkin, G.F. (1996). Kinetics growth, substrate utilization and sulfide toxicity for propionate, acetate, and hydrogen utilizers in anaerobic systems. *Water Environment Research*, **68**(7): 1099-1106.

Martinez, J. & Le Bozec, G. (2000). Déjections porcines et problèmes environnementaux en Europe. *Cahiers Agriculture*, **9**(3): 181-190.

Massé, D. I., Droste, R. L., Kennedy, K.J., Patni, N.K. & Munroe, J.A. (1997). Potential for the psychrophilic anaerobic treatment of swine manure using a sequencing batch reactor. *Canadian Agricultural Engineering*, **39**(1): 25-33.

Massé, D. I., Masse, L. & Croteau, F. (2003). The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors treating swine manure. *Bioresource Technology*, **89**(1): 57-62.

Mauret, M., Paul, E., Puechcostes, E., Maurette, M.T. & Baptiste, P. (1996). Application of experimental research methodology to the study of nitrification in mixed culture. *Water Science and Technology*, **34**(1-2): 245-252.

Moletta R. (2006). Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaire. 2^{ème} édition. *Tec & Doc, Lavoisier*. **720 p.**

- Moletta R.** (2008). La méthanisation. *Tec & Doc, Lavoisier*. **532 p.**
- Moser-Engeler, R., Udert, K.M., Wild, D. & Siegrist, H.** (1998). Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal. *Water Science and Technology*, **38**(1): 265-273.
- Mosquera-Corral, A., Sanchez, M., Campos, J.L., Mendez, R. & Lema, J.M.** (2001). Simultaneous methanogenesis and denitrification of pretreated effluents from fish canning industry. *Water Research*, **35**(2): 411-418.
- Ng, W.J.** (1987). Aerobic treatment of piggery wastewater with the sequencing batch reactor. *Biological Wastes*, **22**(4): 285-294.
- Ng, W.J. & Chin, K.K.** (1988). Treatment of piggery wastewater by expanded-bed anaerobic filters. *Biological Wastes*, **26**(3): 215-228.
- Obaja, D.S., Macé, J., Costa, C.S., Mata-Alvarez, J.** (2003). Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in swine wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, **87**(1): 103-111.
- Pagilla, K.R., Kim, H.J. & Cheunbarn, T.** (2000). Aerobic thermophilic and anaerobic mesophilic treatment of swine waste. *Water Research*, **34**(10): 2747-2753.
- Palmisano, A.C. & Barlaz, M.A.** (1996) Microbiology of solid waste. *CRC Press*. **224 p.**
- Pambrun, V., Paul, E. & Spérandio, M.** (2004). Treatment of nitrogen and phosphorus in highly concentrated effluent in SBR and SBBR processes. *Water Science and Technology*, **50**(6): 269-276.
- Percheron, G.** (1997). Dépollution Azotée et Carbonée d'un effluent industriel riche en sulfate. *Thèse. Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc*. **178 p.**
- Peu, P., Béline, F. & Martinez, J.** (2004). Volatile fatty acids analysis from pig slurry using high-performance liquid chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **84**(13): 1017-1022
- Poulleau, J.** (2002). Caractérisation des Biogaz – Bibliographie – Mesures sur sites. *INERIS*. **32 p.**
- Redla, V.K., Sung S., Zhang, R. & Dague, R.R.** (1997). Nitrate effects on anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes. *Proceedings "Advances in filtration and separation technology"*, **11**: 596-601.
- Ruano, M.V., Ribes, J., De Pauw, D.J.W. & Sin, G.** (2007). Parameter subset selection for dynamic calibration of activated sludge model (ASMs): experience versus systems analysis. *Water Science and Technology*, **56**(8): 107-115.
- Sánchez, E, Travieso, L., Weiland, P., Borja, R. & Nikolaeva, S.** (2002). Effect of influent strength changes on the performance of a down-flow anaerobic fixed bed reactor treating piggery waste. *Resources, Conservation and Recycling*, **36**(1): 73-82.

- Sánchez, E., Borja, R., Travieso, L., Martín, A. & Colmenarejo, M.F.** (2005). Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. *Bioresource Technology*, **96**(3): 335-344.
- Snell-Castro, R.** (2004). Caractérisation de la communauté microbienne de lisier et de fumiers de porcs par des méthodes moléculaires. *Thèse. Université de Montpellier II*. **254p.**
- Sorlini, C., Ranalli, G. & Merlo, S.** (1990). Microbiological aspects of anaerobic digestion of swine slurry in upflow fixed-bed digesters with different packing materials. *Biological Wastes*, **31**(3): 231-239.
- Sung, S. & Liu, T.** (2003). Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*, **53**(1): 43-52.
- Thiele, J.H.** (1991) Mixed-culture interactions in methanogenesis. *In : Mixed Cultures in Biotechnology, Zeikus, J.G., et Johnson, E.A. (Eds.), The McGraw-Hill Environmental Biotechnology Series (Vol 1), 260-292.*
- Tiedje, J.M.** (1988). Ecology of denitrification and dissimilatory reduction to ammonium. *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Ed. Zehnder. **179-244.**
- Tilche, A., Bortone, G., Malspina, F., Piccinini, S. & Stante, L.** (2001). Biological nutrient removal in a full-scale SBR treating piggery wastewater: result and modelling. *Water Science and Technology*, **45**(3): 363-371.
- Tugtas, A.E., Tezel, U. & Pavlostathis, S.G.** (2006). An extension of the Anaerobic Digestion Model N°1 to include the effect of nitrate reduction processes. *Water Science and Technology*, **54**(4): 41-49.
- Turk, O. & Mavinic, D.S.** (1986). Preliminary assessment of a shortcut in nitrogen removal from wastewater. *Canadian Journal of Civil Engineering*, **13**(6): 600-605.
- Ueki, A., Ueki, K. & Matsuda, K.** (1988). Effect of sulfate reduction on methanogenesis in the anaerobic digestion of animal waste. *Journal of General and Applied Microbiology*, **34**(3): 297-301.
- Van Kempen, R., Mulder, J.W., Uijterlinde, C.A. & van Loosdrecht, M.C.M.** (2001). Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Science and Technology*, **44**(1): 145-152.
- van Loosdrecht, M.C.M. & Jetten, M.S.M.** (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water Science and Technology*, **38**(1): 1-7.
- Vanrolleghem, P.A., Rosen, C., Zaher, U., Copp, J., Benedetti, I., Ayasa, E., & Jeppsson, U.** (2005). Continuity-based interfacing of models for wastewater systems described by Petersen matrices. *Water Science and Technology*, **52**(1&2): 493-500.

- Van Velsen, A.F.M.** (1979). Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. *Water Research*, **13**(10): 995-999.
- Vedrenne, F.** (2007). Etude des processus de dégradation anaérobie et de production de méthane au cours du stockage des lisiers. *Thèse. Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes*. **209p**.
- Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H. & Hamelers, B.** (2000). Effects of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of Environmental Engineering*, **126**(12): 1076-1081.
- Vignerot, V.** (2005). Voies de réduction des oxydes d'azote lors de leur injection dans un massif de déchets ménagers et assimilés. *Thèse. Université Paris XII – Val de Marne*. **336 p**.
- Villiermaux J.** (1985). Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. *Lavoisier*. **401p**.
- Visser, A., Gao, Y. & Lettinga, G.** (1993). Effects of pH on methanogenesis and sulfate reduction in thermophilic (55°C) UASB reactors. *Bioresource Technology*, **44**(2): 113-121.
- Volcke, E.I.P., van Loosdrecht, M.C.M. & Vanrolleghem P.A.** (2006). Continuity-based model interfacing for plant-wide simulation: a general approach. *Water Research*, **40**(15): 2817-2828.
- Weijers, S.R. & Vanrolleghem, P.A.** (1997). A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating activated sludge model n°1 to full-scale plant data. *Water Science and Technology*, **36**(5): 69-79.
- Wichern, M., Lübken, M., Schlattmann, M. Gronauer, A. & Horn, H.** (2008). Investigations and mathematical simulation on decentralized anaerobic treatment of agricultural substrate from livestock farming. *8th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems, Coimbatore, Inde, 6-9 Février 2008*.
- Wilderer, P.A., Jones, W.L. & Dau, U.** (1987). Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite. *Water Research*, **21**(2): 239-245.
- Winfrey, M.R. & Zeikus, J.G.** (1977). Effect of sulfate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments. *Applied Environmental Microbiology*, **33**(2): 275-381.
- Yang, P.Y. & Chou, C.T.** (1985). Horizontal-baffled anaerobic reactor for treating diluted swine wastewater. *Agricultural Wastes*, **14**(3): 221-239.
- Yang, P.Y. & Gan, C.** (1998). An on-farm swine waste management system in Hawaii. *Bioresource Technology*, **65**(1-2): 21-27.
- Yang, W., Vollertsen, J. & Hvitved-Jacobsen, T.** (2003). Nitrite accumulation in the treatment of wastewaters with high ammonia concentration. *Water Science and Technology*, **48**(3): 135-142.

Yu, H.Q. & Fang, H.H.P. (2003) Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*, **37**(1): 55-66.

Zaher, U, Grau, P., Benedetti, L., Ayesa, E. & Vanrolleghem P.A. (2007). Transformers for interfacing anaerobic digestion models to pre- and post-treatment processes. *Environmental Modelling & Software*, **22**(1): 40-58.

Zanotelli, C.T., Medri, W., Belli Filho, P., Perdomo, C.C., Mulinari, M.R. & Costa, R.H.R. (2002). Performance of a baffled facultative pond treating piggery wastes. *Water Science and Technology*, **45**(1): 49-53.

Zeikus, J.G. (1982). Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion. *Biomedical Press, Amsterdam, New York*.

Zhang, R. H., North, J. R. & D.L., D. (1990). Operation of a field scale anaerobic digester on a swine farm. *Applied Engineering in Agriculture*, **6**(6): 771-776.

Zhang, R.H., Yin, Y., Sung, S. & Dague, R.R. (1997). Anaerobic treatment of swine waste by the anaerobic sequencing batch reactor. *Transactions of the ASAE*, **40**(3): 761-767.

Zhang, Z.J., Zhu, J., King, J. & Li, W.H. (2006). A two-step fed SBR for treating swine manure. *Process Biochemistry*, **41**(4): 892-900.

Zhu, J., Riskowski, G. L. & Torremorell, M. (1999). Volatile fatty acids as odor indicators in swine manure - A critical review. *Transactions of the ASAE*, **42**(1): 175-182.

Annexes

Annexe I : Etude de sensibilité des paramètres d'origine de l'ADM1

➤ Paramètres concernant l'hydrolyse et la désintégration

P _i	Valeurs par défaut	Δp _i	Fonctions objectives pour ADM				
			OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k _{dis}	1	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
k _{hyd_ch}	10	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
k _{hyd_pr}	10	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
k _{hyd_li}	12	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-

➤ Paramètres concernant l'acidogénèse

P _i	Valeurs par défaut	Δp _i	Fonctions objectives pour ADM				
			OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k _{m_su}	70	20%	-	-	-	-	↑
		-20%	-	-	-	-	↓
K _{s_su}	1	20%	-	-	-	-	↓
		-20%	-	-	-	-	↑
Y _{su}	0,1	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	↓
k _{m_aa}	50	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{s_aa}	0,5	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
Y _{aa}	0,08	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
k _{m_fa}	2	20%	↑	↑	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{s_fa}	0,4	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
Y _{fa}	0,06	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-

➤ Paramètres concernant l'acétogénèse

Fonctions objectives pour ADM							
P_i	Valeurs par défaut	Δp_i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k_{m_c4}	43	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- ↓
K_{s_c4}	0,4	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- -
Y_{c4}	0,06	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- ↓
k_{m_pro}	6,8	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- ↓
K_{s_pro}	0,335	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- ↓
Y_{pro}	0,05	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- ↑↓

➤ Paramètres concernant la méthanogénèse

P_i	Valeurs par défaut	Δp_i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k_{m_ac}	22	20% -20%	- -	- -	- -	- -	↑↓ ↓
K_{s_ac}	1,17	20% -20%	- -	- -	- -	- -	↓ ↑
Y_{ac}	0,05	20% -20%	- -	- -	- -	- -	↑↑ ↓↓
k_{m_h2}	35	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- -
K_{s_h2}	$5 \cdot 10^{-5}$	20% -20%	- -	- -	- -	- -	↓ -
Y_{h2}	0,06	20% -20%	- -	- -	- -	- -	- ↓

➤ Paramètres concernant le décès des biomasses

Fonctions objectives pour ADM							
P_i	Valeurs par défaut	ΔP_i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k_{dec_all}	0,04 ou 0,02	20% -20%	-	-	-	-	↓↓ ↑↑
k_{dec_Xsu}	0,04	20% -20%	-	-	-	-	↓
k_{dec_Xaa}	0,02	20% -20%	-	-	-	-	-
k_{dec_Xfa}	0,04	20% -20%	-	-	-	-	-
k_{dec_Xc4}	0,04	20% -20%	-	-	-	-	-
k_{dec_Xpro}	0,04	20% -20%	-	-	-	-	-
k_{dec_Xac}	0,04	20% -20%	-	-	-	-	↓ ↑
k_{dec_Xh2}	0,04	20% -20%	-	-	-	-	↓ ↑

➤ Paramètres concernant les inhibitions

Fonctions objectives pour ADM							
P_i	Valeurs par défaut	ΔP_i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
K_{lh2_fa}	3.10^{-5}	20% -20%	-	-	-	-	-
K_{lh2_c4}	3.10^{-5}	20% -20%	-	-	-	-	-
K_{lh2_pro}	1.10^{-5}	20% -20%	-	-	-	-	-
K_{I_NH3}	0,011	20% -20%	-	-	-	-	↑ ↓
K_{S_IN}	1.10^{-4}	20% -20%	-	-	-	-	-
pH _{lac}	7	20% -20%	-	-	-	-	↓↓
pH _{llac}	6	20% -20%	-	-	-	-	↓↓↓ ↑

Annexe II : Etude de sensibilité des paramètres de la dénitrification de l'ADM1

➤ Paramètres concernant la dénitrification à partir des C4

Fonctions objectives pour ADM							
P _i	Valeurs par défaut	Δp _i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k _{m_no3_c4}	11,3	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	↑↑	-
k _{m_no2_c4}	11,3	20%	-	-	-	↓	-
		-20%	-	-	-	↑	-
K _{c4_no3}	0,02	20%	-	-	-	↑	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{c4_no2}	0,02	20%	-	-	-	↑	-
		-20%	-	-	-	↓	-
Y _{nox_C4}	0,53	20%	-	↓	↓	↓	-
		-20%	-	↑	-	↑↑	-

➤ Paramètres concernant la dénitrification à partir de propionate

Fonctions objectives pour ADM							
P _i	Valeurs par défaut	Δp _i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k _{m_no3_pr}	11,3	20%	-	-	-	↓	-
		-20%	-	-	-	↑↑	-
k _{m_no2_pr}	11,3	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	↑	-
K _{pr_no3}	0,02	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{pr_no2}	0,02	20%	-	-	-	↓	-
		-20%	-	-	-	-	-
Y _{nox_pr}	0,53	20%	-	↓	-	↓	-
		-20%	-	-	-	↑↑	-

➤ Paramètres concernant la dénitrification à partir d'acétate

Fonctions objectives pour ADM							
P _i	Valeurs par défaut	Δp _i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k _{m_no3_ac}	11,3	20%	-	-	-	↓	-
		-20%	-	-	-	↑↑	-
k _{m_no2_ac}	11,3	20%	-	-	-	↓↓	-
		-20%	-	-	-	↑↑	-
K _{ac_no3}	0,02	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{ac_no2}	0,02	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
Y _{nox_ac}	0,53	20%	-	↓	↓	↓	-
		-20%	-	↑	-	↑	-

➤ Paramètres concernant la dénitrification à partir d'H2

Fonctions objectives pour ADM							
P _i	Valeurs par défaut	Δp _i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k _{m_no3_h2}	11,3	20%	-	-	-	-	↓
		-20%	-	-	-	-	-
k _{m_no2_h2}	11,3	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{h2_no3}	0,02	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{h2_no2}	0,02	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
Y _{nox_h2}	0,53	20%	-	-	-	↑	-
		-20%	-	-	-	-	-

➤ Paramètres généraux de la dénitrification

Fonctions objectives pour ADM							
P _i	Valeurs par défaut	Δp _i	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
k _{dec_Xnox}	0,62	20%	-	-	-	↑↑↑↑	-
		-20%	-	-	-	↓↓↓↓	-
K _{I_no2}	0,2	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	↑	-
K _{I_no3}	0,2	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{S_no2}	5.10 ⁻⁴	20%	-	-	-	-	-
		-20%	-	-	-	-	-
K _{S_no3}	5.10 ⁻⁴	20%	-	-	-	↑	-
		-20%	-	-	-	↓	-

Annexe III : Abattement moyen observé sur le digesteur pendant les 4 phases de traitement

Paramètres	Phase 1					Phase 2				
	Influent		Effluent			Influent		Effluent		
pH	7,4	0,5	7,9	0,2	-	7,4	0,5	8,0	0,2	-
MS (kg.m ⁻³)	52,7	5,4	36,8	4,1	-30%	52,7	5,4	36,0	5,2	-32%
MO (kg.m ⁻³)	34,1	3,0	21,8	3,5	-36%	34,1	3,0	20,8	3,7	-39%
MES (kg.m ⁻³)	43,6	6,8	27,2	5,0	-38%	43,6	6,8	21,0	6,5	-52%
MVS (kg.m ⁻³)	29,6	4,5	16,6	3,7	-44%	29,6	4,5	12,1	4,3	-59%
NTK (kgN.m ⁻³)	3,8	0,2	3,6	0,1	-7%	3,8	0,2	3,7	0,2	-5%
NH ₄ ⁺ (kgN.m ⁻³)	2,4	0,3	2,7	0,0	11%	2,4	0,3	2,8	0,1	13%
DCO totale (kgO ₂ .m ⁻³)	50,9	5,5	38,2	3,7	-25%	50,9	5,5	38,7	18,2	-24%
DCO soluble (kgO ₂ .m ⁻³)	18,3	3,0	10,9	1,2	-41%	18,3	3,0	13,2	1,1	-28%
AGV (kgO ₂ .m ⁻³)	10,5	1,4	0,9	0,4	-92%	10,5	1,4	2,2	0,5	-80%
Ac acétique (kgO ₂ .m ⁻³)	5,2	0,8	0,5	0,2	-91%	5,2	0,8	0,6	0,1	-88%
Ac propionique (kgO ₂ .m ⁻³)	3,2	0,5	0,4	0,2	-87%	3,2	0,5	1,6	0,4	-52%
Ac isobutyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,3	0,0	-	-	>99%	0,3	0,0	-	-	>99%
Ac butyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	1,4	0,3	-	-	>99%	1,4	0,3	-	-	>99%
Ac isovalérique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,5	0,2	-	-	>99%	0,5	0,2	-	-	>99%
Ac valérique (kgO ₂ .m ⁻³)	-	-	-	-	>99%	-	-	-	-	>99%

Paramètres	Phase 3					Phase 4				
	Influent*		Effluent			Influent*		Effluent		
pH	-	-	8,0	0,1	-	-	-	7,9	0,1	-
MS (kg.m ⁻³)	47,6	-	39,9	2,8	-16%	45,2	-	36,7	2,0	-19%
MO (kg.m ⁻³)	29,5	-	22,8	2,1	-23%	27,9	-	20,8	1,6	-25%
MES (kg.m ⁻³)	39,5	-	29,2	2,7	-26%	37,5	-	28,3	1,6	-24%
MVS (kg.m ⁻³)	25,9	-	17,1	2,1	-34%	24,5	-	16,7	1,3	-32%
NTK (kgN.m ⁻³)	2,3	-	2,2	0,2	-4%	2,3	-	2,1	0,1	-6%
NH ₄ ⁺ (kgN.m ⁻³)	1,1	-	1,2	0,1	6%	1,2	-	1,1	0,1	-3%
DCO totale (kgO ₂ .m ⁻³)	37,3	-	32,2	2,6	-14%	38,5	-	29,4	4,1	-24%
DCO soluble (kgO ₂ .m ⁻³)	9,5	-	7,1	1,0	-25%	10,4	-	5,8	0,6	-44%
AGV (kgO ₂ .m ⁻³)	4,5	-	0,8	0,2	-81%	4,9	-	0,3	0,1	-93%
Ac acétique (kgO ₂ .m ⁻³)	2,2	-	0,4	0,1	-82%	2,4	-	0,3	0,1	-86%
Ac propionique (kgO ₂ .m ⁻³)	1,4	-	0,4	0,1	-68%	1,5	-	-	-	>99%
Ac isobutyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,1	-	-	-	>99%	0,1	-	-	-	>99%
Ac butyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,6	-	-	-	>99%	0,7	-	-	-	>99%
Ac isovalérique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,2	-	-	-	>99%	0,2	-	-	-	>99%
Ac valérique (kgO ₂ .m ⁻³)	-	-	-	-	>99%	-	-	-	-	>99%

*Valeur estimée à partir du taux de recirculation

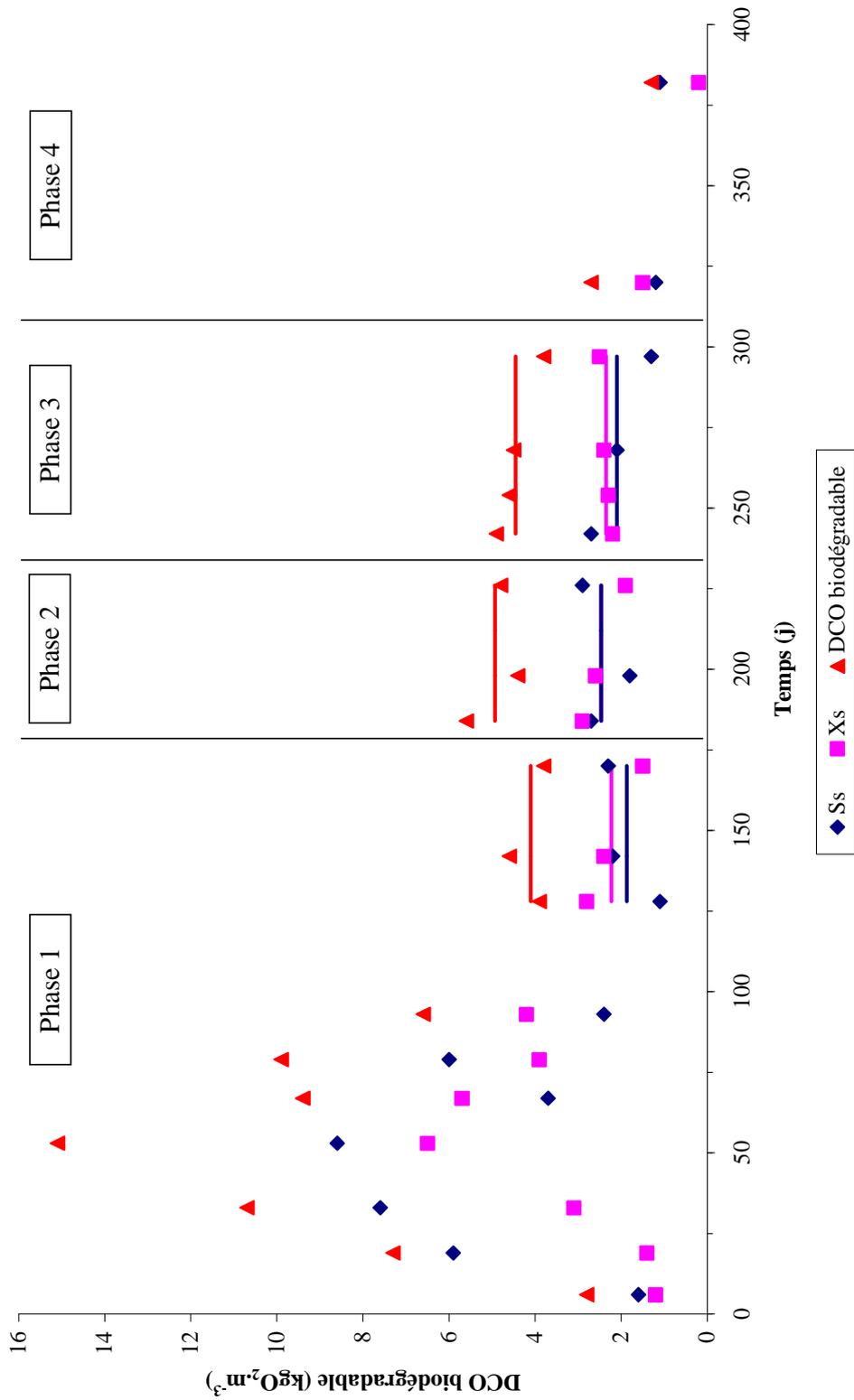
Annexe IV : Abattement moyen observé sur le réacteur aérobic pendant les 4 phases de traitement

Paramètres	Phase 1					Phase 2				
	Influent		Effluent		Abattement	Influent*		Effluent		Abattement
pH	7,4	0,5	8,5	0,1	-	-	-	8,4	0,1	-
MS (kg.m ⁻³)	52,7	5,4	45,1	4,2	-14%	44,3	-	48,2	1,9	9%
MO (kg.m ⁻³)	34,1	3,0	24,5	5,2	-28%	27,5	-	28,7	4,9	4%
MES (kg.m ⁻³)	43,6	6,8	37,3	6,4	-15%	32,3	-	35,9	7,3	11%
MVS (kg.m ⁻³)	29,6	4,5	24,9	4,6	-16%	20,9	-	24,3	5,4	17%
NTK (kgN.m ⁻³)	3,8	0,2	1,3	0,3	-67%	3,7	-	1,3	0,1	-64%
NH ₄ ⁺ (kgN.m ⁻³)	2,4	0,3	0,1	0,1	-95%	2,6	-	0,1	0,0	-98%
DCO totale (kgO ₂ .m ⁻³)	50,9	5,5	35,0	5,4	-31%	44,8	-	32,7	7,5	-27%
DCO soluble (kgO ₂ .m ⁻³)	18,3	3,0	2,5	1,1	-86%	15,7	-	2,7	1,3	-83%
AGV (kgO ₂ .m ⁻³)	10,5	1,4	-	-	>-99%	6,3	-	-	-	>-99%
Ac acétique (kgO ₂ .m ⁻³)	5,2	0,8	-	-	>-99%	2,9	-	-	-	>-99%
Ac propionique (kgO ₂ .m ⁻³)	3,2	0,5	-	-	>-99%	2,4	-	-	-	>-99%
Ac isobutyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,3	0,0	-	-	>-99%	0,1	-	-	-	>-99%
Ac butyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	1,4	0,3	-	-	>-99%	0,7	-	-	-	>-99%
Ac isovalérique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,5	0,2	-	-	>-99%	0,2	-	-	-	>-99%
Ac valérique (kgO ₂ .m ⁻³)	-	-	-	-	>-99%	-	-	-	-	>-99%

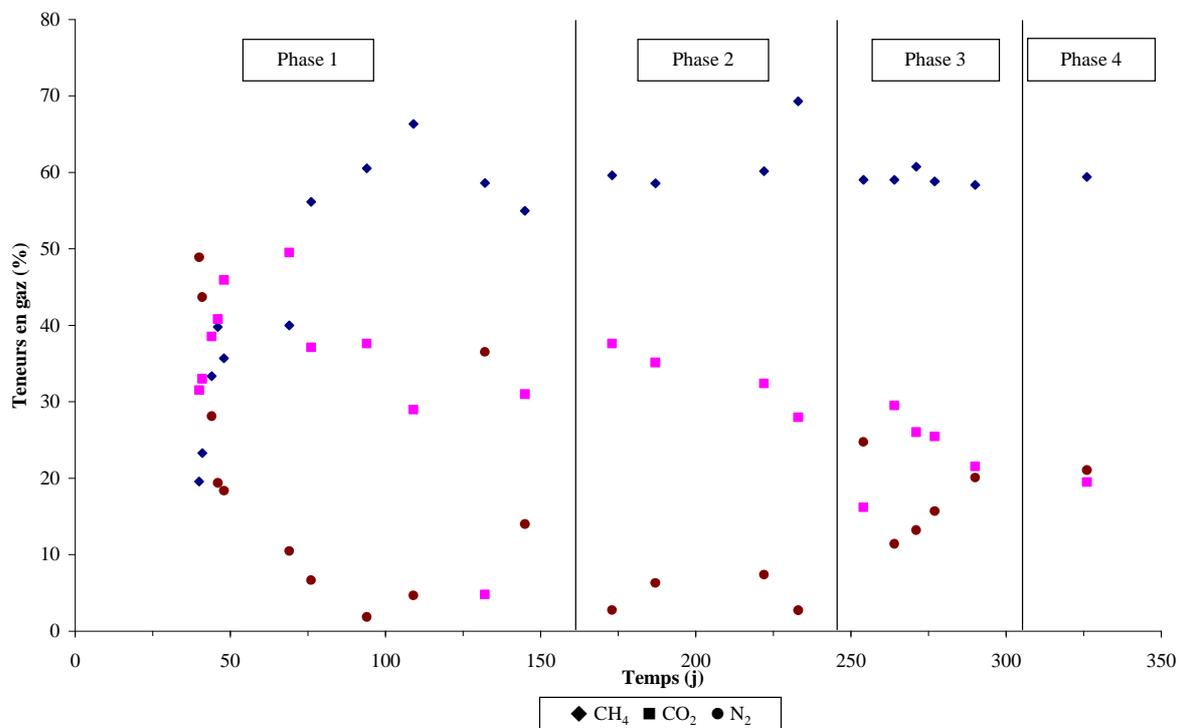
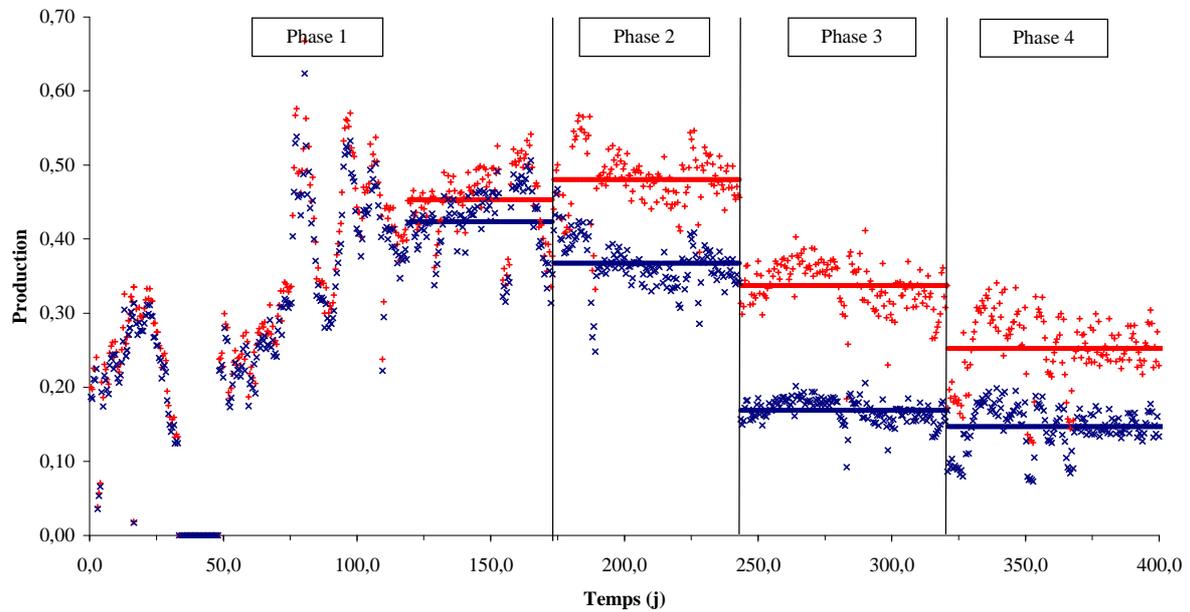
Paramètres	Phase 3					Phase 4				
	Influent*		Effluent		Abattement	Influent*		Effluent		Abattement
pH	-	-	8,3	0,1	-	-	-	8,4	0,1	-
MS (kg.m ⁻³)	42,7	-	43,8	2,7	2%	39,3	-	38,6	2,3	-2%
MO (kg.m ⁻³)	25,5	-	26,0	2,2	2%	23,0	-	22,4	1,4	-3%
MES (kg.m ⁻³)	32,9	-	36,4	3,1	11%	30,9	-	32,1	2,0	4%
MVS (kg.m ⁻³)	20,0	-	23,1	2,3	15%	18,8	-	20,0	1,0	6%
NTK (kgN.m ⁻³)	2,6	-	1,2	0,2	-54%	2,4	-	0,9	0,1	-62%
NH ₄ ⁺ (kgN.m ⁻³)	1,5	-	0,1	0,0	-93%	1,3	-	0,0	0,0	-98%
DCO totale (kgO ₂ .m ⁻³)	35,2	-	27,1	3,1	-23%	33,0	-	27,6	2,0	-16%
DCO soluble (kgO ₂ .m ⁻³)	10,4	-	2,9	0,6	-72%	7,9	-	3,6	0,7	-55%
AGV (kgO ₂ .m ⁻³)	3,3	-	-	-	>-99%	2,0	-	-	-	>-99%
Ac acétique (kgO ₂ .m ⁻³)	1,6	-	-	-	>-99%	1,2	-	-	-	>-99%
Ac propionique (kgO ₂ .m ⁻³)	1,2	-	-	-	>-99%	-	-	-	-	>-99%
Ac isobutyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,1	-	-	-	>-99%	-	-	-	-	>-99%
Ac butyrique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,3	-	-	-	>-99%	-	-	-	-	>-99%
Ac isovalérique (kgO ₂ .m ⁻³)	0,1	-	-	-	>-99%	-	-	-	-	>-99%
Ac valérique (kgO ₂ .m ⁻³)	-	-	-	-	>-99%	-	-	-	-	>-99%

*Valeur estimée à partir du taux de bypass et de recirculation

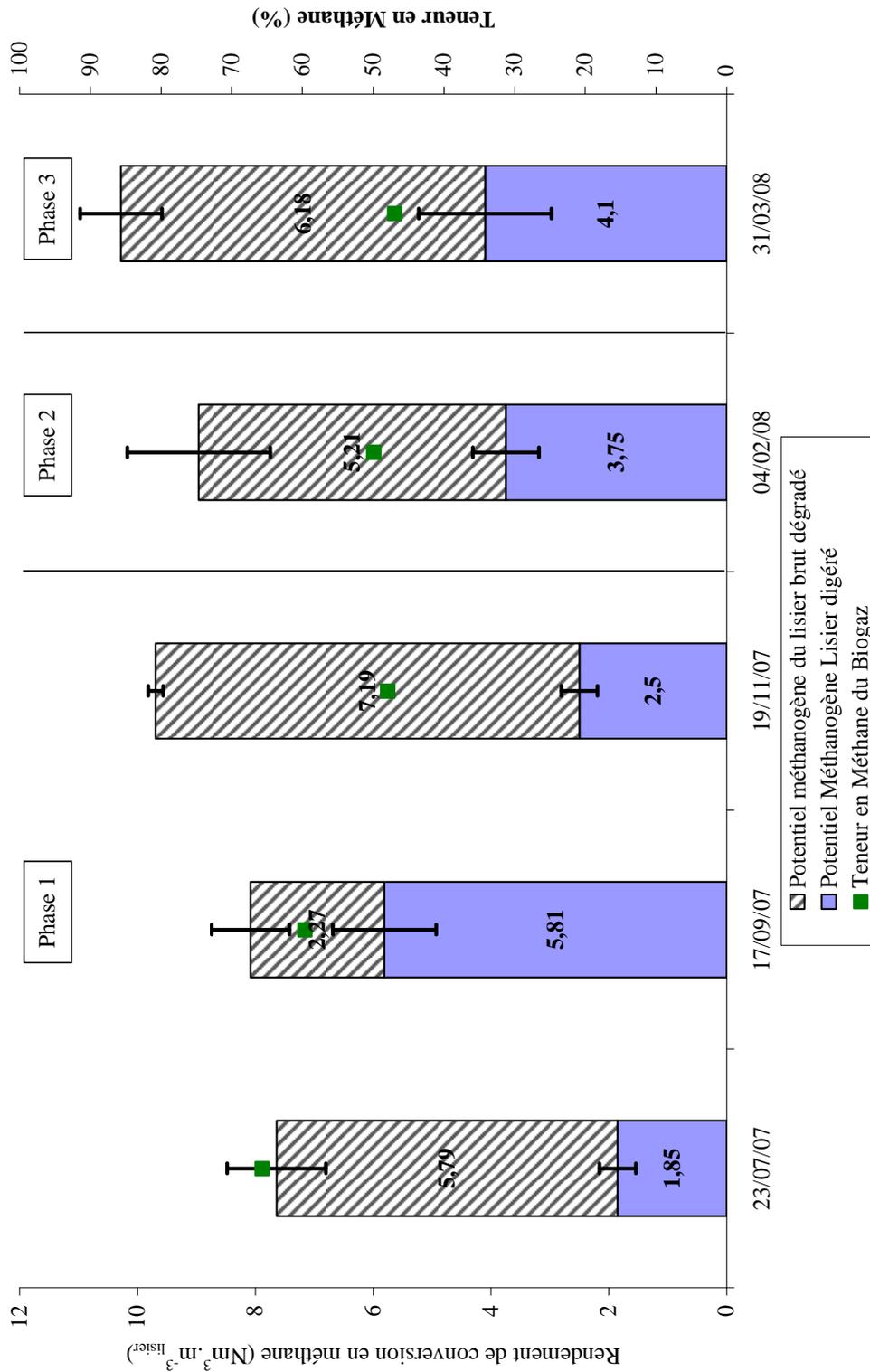
Annexe V : Evolution de la biodégradabilité aérobie du lisier digéré



Annexe VI : Evolution de la production de biogaz et de sa teneur en méthane dans le digesteur

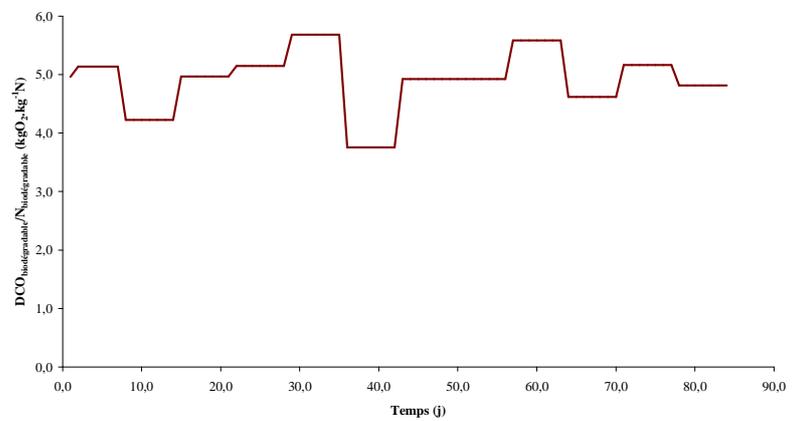
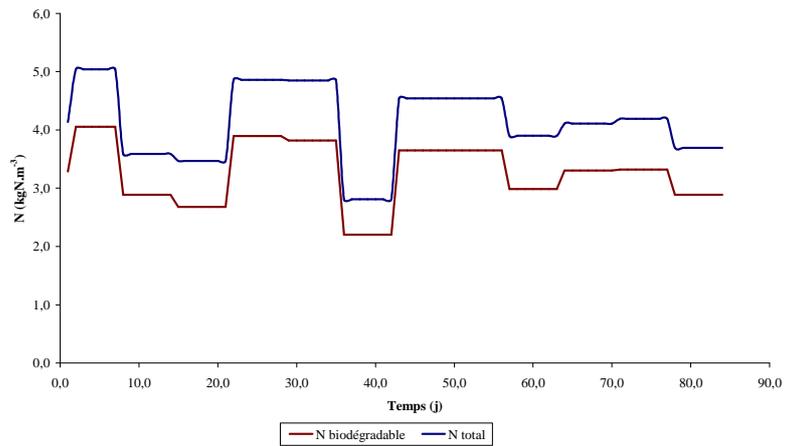
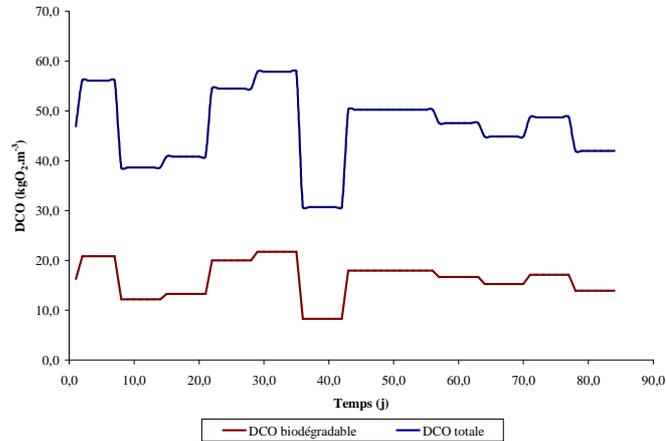


Annexe VII : Evolution du Potentiel méthanogène résiduel du lisier digéré après 57 jours d'incubation



Annexe VIII : Caractéristiques du lisier variable défini par Boursier (2003)

Fractions	DCO Biodégradable					DCO Inerte		Autre	
	S_{SU}	S_{BU}	S_{PRO}	S_{AC}	X_{LI}	X_{CH}	X_{PR}	X_I	S_{IN}
	$kgDCO.m^{-3}$	$kgDCO.m^{-3}$	$kgDCO.m^{-3}$	$kgDCO.m^{-3}$	$kgDCO.m^{-3}$	$kgDCO.m^{-3}$	$kgDCO.m^{-3}$	$kgDCO.m^{-3}$	$knoleN.m^{-3}$
Valeur	1,5 [0,7-2,0]	1,8 [0,8-2,5]	1,8 [0,8-2,5]	3,6 [1,7-5,0]	3,5 [2,0-4,4]	3,5 [2,0-4,4]	4,6 [2,3-6,3]	23,5 [17,3-27,7]	2,8 [2,0-3,5]



VU :

Le Directeur de Thèse

VU :

Le Responsable de l'Ecole Doctorale

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

Le Président de l'Université de Rennes 1

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président du Jury,