N°d'ordre NNT: 2017-LYSEI-025

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
Opérée au sein de
INSA Lyon – Laboratoire DEEP

Ecole Doctorale ED 206
Chimie, Procédés, Environnement

Spécialité / discipline de doctorat :
Environnement

Soutenue publiquement le 06/04/2017, par :
Maxime DOOMS

Etude des compartiments d'hydrolyse et de méthanogenèse d'un procédé de méthanisation en voie épaisse multi-étapes phasé en température : le procédé Arkométha ®

Devant le jury composé de :

Jean-Philippe Steyer, Directeur de recherche, laboratoire LBE, INRA Narbonne, Rapporteur
Anne Tremier, Ingénieure de recherche-HDR, IRSTEA Rennes, Rapporteure

Patricia Camacho, Ingénieure, Suez, Examinatrice
Rémy Gourdon, Professeur des universités, laboratoire DEEP, INSA Lyon, Examinateur

Pierre Buffière, Professeur des universités, laboratoire DEEP, INSA Lyon, Directeur de thèse
Hassen Benbelkacem, Maître de conférences-HDR, laboratoire DEEP, INSA Lyon, Co-directeur de thèse
Stéphane Hattou, Responsable R&D, Arkolia Energies, Invité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage secretariat@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Fabrice CORDEY CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode 2 rue Raphaël Dubois 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 cordey@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04 78 69 72 76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Christian.montes@univ-lyon2.fr

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

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Etude des compartiments d'hydrolyse et de méthanogenèse d'un procédé de méthanisation en voie épaisse multi-étapes phasé en température : le procédé Arkométha ®

Résumé

Le procédé Arkométha® est un système de digestion anaérobie de rejets organiques fonctionnant en voie épaisse et comprenant plusieurs compartiments phasés en température. Ce travail s'est intéressé aux performances des différentes phases du procédé pour le traitement de résidus agricoles. Dans un premier temps, le compartiment d'hydrolyse a été étudié. Les paramètres les plus influents ont été identifiés (température et durée de l'hydrolyse) à l'aide d'un plan d'expérience. Ils ont ensuite été testés sur un pilote afin d'évaluer leur influence sur la solubilisation et la production de méthane ultérieure. Des tests ont alors été conduits à l'échelle laboratoire en mode continu au moyen de réacteurs en séries. Le compartiment méthanogène, constitué de deux à trois secteurs, a été étudié en mettant en évidence l'efficacité de chaque secteur. L'effet de la température a ici également été étudié, avec un impact important. Les deux compartiments ont été mis en série permettant l'étude du procédé complet. Ceci a permis de mettre en lumière certains risques liés à des combinaisons de température peu favorables. Par ailleurs, une comparaison avec un procédé mono-étape a été effectuée. Outre l'étude des performances de chaque compartiment et l'analyse de leur articulation, un résultat intéressant de ce travail réside dans l'affinement de la notion d'hydrolyse dans le cadre de la méthanisation en voie épaisse, communément confondue avec la solubilisation. En effet, nous avons montré que le gain apporté par l'utilisation d'un réacteur séquencé avec un compartiment dédié à l'hydrolyse ne réside pas dans l'amélioration de la solubilisation, mais dans l'augmentation conséquente de la cinétique de méthanisation dans les étapes suivantes. De façon intéressante, alors que la température joue un rôle primordial dans la solubilisation de la matière organique, elle est relativement peu influente pour l'amélioration de la cinétique de dégradation, où le temps de séjour devient prépondérant.

Mots clés

TPAD, hydrolyse, solubilisation, voie épaisse, méthanisation agricole, procédé séquencé

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Study of the hydrolysis and methanogenic compartments of a high solid temperature phased anaerobic digester: the Arkométha ® process

Abstract

The Arkométha ® process is a system treating organic wastes in several sectors working at high solid concentration and being temperature phased. The present work focuses on the performances of the different phases of the process in treating agricultural wastes. In a first time, the hydrolysis sector has been studied. The most influent parameters have been identified (temperature and retention time), using design of experience. They have been tested afterwards at a pilot scale in order to assess the influence on solubilization and later methane production. Then, tests have been conducted at the lab scale in continuous mode using serial reactors. The methanogenic compartment, composed by two to three sectors has been studied highlighting the efficiency of each sector. The effect of temperature has also been studied, with a strong impact. The two compartments being used in series enabled the study of the complete process. This allowed highlighting some risks linked with certain temperatures combinations. On the other hand, a comparison with a single step reactor has been made. Beside the analysis of the relative performances of each compartment, a major result of this work lies in the distinction between hydrolysis and solubilization. Eventually, we showed that the gain brought by the hydrolysis compartment is not only related to solubilization of organic matter, but also in the increase in kinetics in the downwards sectors. Interestingly, while temperature has a major role in solubilization, it is of less importance in improving the degradation kinetics, where the retention time becomes of higher importance.

Key words

TPAD, hydrolysis, solubilization, high solid, agricultural AD, sequenced process

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Remerciements

En premier lieu, je remercie l'INSA de Lyon et Arkolia Energies pour avoir permis le bon déroulement de cette thèse.

A titre plus personnel, je ne remercierai probablement jamais assez Pierre et Hassen pour leur bienveillance et leur disponibilité, leur soutien et leur confiance, leur rigueur et leur exigence. Je remercie également Michel et Stéphane qui m'ont également beaucoup apporté, même si tout n'a pas toujours été simple. Il convient ici de saluer la perpétuelle curiosité de Michel.

Mes remerciements vont également à tous les collègues de labo, thésards, stagiaires et personnel technique avec qui j'ai eu le plaisir de partager quelques moments.
Hervé, Nathalie, David et Richard pour leur appui technique et leur enthousiasme dans les multiples manipes et mesures pas toujours aisées ni agréables sur ce type de substrats,
Vincent pour son aide dans la conduite quotidienne des mini réacteurs, il a abattu un travail important pour cette thèse,
Sami pour avoir également partagé quelques échantillons, quelques prélèvements et quelques questions,
Ruben pour son aide précieuse à la micro GC, pour que les journées de mesures soient toujours aussi rigoureuses mais plus aussi fréquentes,
Hélène et nos discussions autour du thé, de Yom, Jacques Loussier et autres musiciens qui ont accompagné cette thèse,
Bruno avec qui j'ai partagé le bureau et nourri les plantes qui y poussent encore aujourd'hui,
Boram qui a repris la garde des plantes, et a été une chanteuse hors pair pour les soirées musicales et une voisine de choix à Oullins,
Marta qui a rythmé ces mêmes instants musicaux avec Henry, Florence et Ruben, et parfois mis la main à la patte pour lancer une manipe lourde,
Rémy pour sa jovialité ambiante, sa curiosité et sa bienveillance appréciées,
Xun pour avoir partagé le bâtiment avec moi quelques longues nuits d'automne,
Elisabeth pour m'avoir appris qu'il était possible de braver toutes les normes de la bienséance contemporaine et faire des cookies dans des moules (forts bons ces cookies du reste !),

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Manon avec qui j'ai partagé la route et nos doutes quelques fois, et dont nous sommes toujours ressortis confiants quant au chemin qui s'ouvrait à nous (le tout porté par une spontanéité rare),
Julien pour les interminables discussions sur la mauvaise foi de tel ou tel politique et la nature oxymorique ou pléonasmique de cette expression, et l'intérêt ou non de certains sports, et du sport en général, et des phrases trop longues aussi,
Mais également Lorena, Sarah, Léa, Sami, Miguel, Mickaël, Aloïs, Roland, Salma, Lucie C et Lucie D, et Ola pour tous les thés, repas, discussions et analyses diverses que nous avons partagés.

Une pensée particulière pour Brice, une première porte ouverte sur la thèse, un soutien précieux dans les instants délicats et des moments de détente autour d'un billard ou d'une paire de skis,
Mais aussi pour celles et ceux qui m'ont donné goût à la recherche, Thierry qui m'a accueilli à la sortie du Bac puis accompagné scolairement jusqu'aux portes de la thèse et personnellement bien après, Afif également avec toujours la même confiance et la même exigence,
Ainsi qu'Abalo, Narcisse, Pauline, Carine, Philippe, Francis et tant d'autres.

Des remerciements chaleureux pour mes camarades du hockey sub à Lyon mais également en région et parmi les arbitres, auprès de qui j'ai paradoxalement bénéficié de bouffées d'air frais quand le biogaz se faisait trop présent. J'y ai trouvé des amis qui m'ont fait confiance et m'ont accueilli comme un des leurs.

Une pensée également pour mes parents qui chacun à leur façon ont contribué à ce que j'arrive au bout de ce travail. Leur soutien et leur intérêt ont été d'une grande aide.

Enfin, Aude, que je ne remercierai jamais assez pour sa patience, sa bienveillance et son soutien de chaque instant. Il n'est pas donné à tout le monde d'être accompagné tard dans la nuit dans un laboratoire aussi odorant avec de bons petits plats et une présence chère. J'ai eu cette chance.

Merci.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Liste des communications

Publications

M Dooms, H Benbelkacem, P. Buffière, *The hydrolytic stage in high solids Temperature Phased Anaerobic Digestion (TPAD) improves the kinetics of methane production*. Publication soumise.

M. Dooms, H. Benbelkacem, P. Buffière, *High solid temperature phased anaerobic digestion from agricultural wastes: putting several reactors in sequence*. Publication soumise.

Communications en congrès

M. Dooms, M. Bonhomme, S. Hattou, H. Benbelkacem, P. Buffière, *About the hydrolytic stage in dry temperature phased anaerobic digestion ; Temperature, retention time and reactor splitting*. World Congress on Anaerobic Digestion (Chile), 2015.

M. Dooms, M. Bonhomme, H. Benbelkacem, P. Buffière, Méthanisation en voie sèche multi-étapes, Journées scientifiques du COmité de DÉveloppement du GÉnie des Procédés en Rhône-Alpes Auvergne (Codegepra), 2014.

M. Dooms, M. Bonhomme, S. Hattou, H. Benbelkacem, P. Buffière, *About the hydrolytic and acidogenic stage in dry temperature phased anaerobic digestion: influence of temperature and retention time*, Journée de l'école doctorale de chimie, 2015. Prix de la meilleure présentation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Liste des illustrations

Figure 2.1 - Principales étapes de la méthanisation	22
Figure 2.2 - Représentation simplifiée de la réaction d'hydrolyse	23
Figure 2.3 – Réseau glucidique. La cellulose est bien visible au centre, entourée d'hémicellulose.	24
Figure 2.4 - Dôme chinois.	27
Figure 2.5 - Réacteur infiniment mélangé.	28
Figure 2.6 - Installation de méthanisation en voie sèche discontinue (procédé Eribox).	31
Figure 2.7 – Procédé Kompogas.	31
Figure 2.8 - Procédé Eisenmann.	32
Figure 2.9 - Procédé Arkométha (installation de Napagèse, Parisot, Tarn).	33
Figure 2.10 - Vue modélisée du démonstrateur industriel Arkométha de Napagèse (Tarn).	38
Figure 2.11 – Répartition des temps de séjour – Procédé Arkométha.	40
Figure 2.12 - Agitation en voie sèche.	41
Figure 2.13 - Agitation sur le procédé Arkométha.	42
Figure 2.14 – Comparaison de la performance de traitement de boues mixtes entre un système à une étape à 35 °C et deux système TPAD phasé à 55 °C / 35 °C.	48
Figure 2.15 – Effets de la température (de 50 à 70°C) et du temps de séjour (de 1 à 4j) sur l'hydrolyse d'un substrat de type boues activées.	56
Figure 3.1 – Schéma d'ensemble de la démarche expérimentale. Les items sur fond orange concernent la phase d'hydrolyse, ceux sur fond bleu concernent le procédé complet.	64
Figure 4.1 - Suivi analytique par condition.	80
Figure 4.2 - Modélisation de la solubilisation et de l'acidification de la condition 9 (100% fumier, 65°C, non agité, aéré).	82
Figure 4.3 – Principaux effets sur le paramètre DCOHmax.	85
Figure 4.4 – Principaux effets sur le paramètre kH.	86
Figure 4.5 – Modélisation de la solubilisation et de l'acidification pour la condition 15 (F30, T55, Ag+, Aé+).	90

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Figure 4.6 - Productivité biogaz rapportée à la quantité de matière ($NmL.g^{-1}$).	91
Figure 4.7 - Production cumulée en méthane.	93
Figure 5.1 - Mini réacteur utilisé comme secteur au sein des séries.	113
Figure 5.2 - Procédure d'alimentation.	114
Figure 5.3 - Série de mini-réacteurs.	116
Figure 5.4 - Débits de biogaz (essais 1 à 4).	121
Figure 5.5 - Composition du biogaz (essai 3).	122
Figure 5.6 – Concentrations en AGV relevées dans les intrantes et les réacteurs des essais d'hydrolyse en continu.	123
Figure 5.7 - Evolution de la concentration en NH_4^+ et du pH au cours des secteurs du procédé.	143
Figure 5.8 - Concentration en AGV sur cinq semaines. Les données sont présentées par secteur et groupées par semaine.	145
Figure 5.9 - Evolution du pH sur cinq semaines.	145
Figure 5.10 - Rendement en méthane des séries et des témoins.	147
Figure 5.11 - Débit des méthane des premiers réacteurs méthanogènes de chaque série ou témoin.	148
Figure 5.12 - Débits horaires de biogaz et de méthane par réacteur sur une période stabilisés.	154

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 2.1 - Composition agronomique des effluents d'élevage.	20
Tableau 3.1 - Correspondances en DCO des principaux composés retrouvés au long du procédé.	72
Tableau 4.1 - Caractéristiques des substrats et composition des intrants.	76
Tableau 4.2 - Composition des mélanges utilisés.	76
Tableau 4.3 - Conditions testées pour le criblage par plan d'expérience.	78
Tableau 4.4 – Valeurs issues de l'analyse des plans D-optimaux.	84
Tableau 4.5 - DCO solubilisée et acidifiée - plan fractionnaire des conditions 2,3,14 et 15	90
Tableau 4.6 - Production d'hydrogène.	91
Tableau 5.1 - Conditions expérimentales, essais 1 et 2 (temps de séjour et température).	118
Tableau 5.2 - Conditions expérimentales, essais 3 et 4 (séparation de réacteur).	118
Tableau 5.3 - Rendements de solubilisation Y_H.	125
Tableau 5.4 - Rendements d'acidification Y_A.	126
Tableau 5.5 - Conditions expérimentales, observations annexes.	142
Tableau 5.6 - Conditions expérimentales des essais utilisés utilisés pour la comparaison séries vs monoétapes.	146
Tableau 5.7 - Photographies de présentation des pilotes.	150
Tableau 5.8 - Conditions opérationnelles des pilotes.	154

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Table des matières

1 Introduction 14

2 Bibliographie 16

2.1 Les déchets agricoles en France 16

2.1.1 La méthanisation comme solution de valorisation de la ressource déchet 16

2.1.2 Typologie des déchets et co-substrats 19

2.2 Méthanisation et mises en œuvre possibles 22

2.2.1 Réaction de méthanisation 22

2.2.2 Mise en œuvre en voie humide : réacteur infiniment mélangé 27

2.2.3 Mise en œuvre en voie sèche ou épaisse 29

2.2.4 Réacteurs séquencés 34

2.3 Procédé Arkométha (Arkolia) 37

2.3.1 L'entreprise Arkolia Energies 37

2.3.2 Principes généraux du procédé 37

2.3.3 Séquençage poussé et temps de séjour 39

2.3.4 Agitation pneumatique 40

2.4 Réacteurs phasés en température (TPAD) 44

2.4.1 Effet de la température sur les différentes étapes de la méthanisation 44

2.4.2 Performances des réacteurs multiétapes 45

2.4.3 Répartition des temps de séjour entre les différents secteurs 46

2.4.4 Phasage en température 48

2.5 Hydrolyse dans le cadre de réacteurs TPAD 53

2.5.1 Temps de séjour 54

2.5.2 Rôle de la température 55

2.5.3 Rôle du pH 57

2.5.4 Autres facteurs d'influence 58

2.5.5 L'hydrolyse en voie épaisse 60

2.5.6 Hydrolyse, solubilisation, biodisponibilité et cinétique 61

2.6 Conclusion de l'analyse bibliographique et objectifs de l'étude 62

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

3 Démarche expérimentale, matériels et méthodes 64

3.1 Démarche expérimentale 64

3.1.1 Etude de l'hydrolyse 64

3.1.2 Intégration dans une ligne complète et pilotes 65

3.1.3 Observations complémentaires 66

3.2 Matériel et Méthodes 67

3.2.1 Réacteurs 67

3.2.2 Substrats 67

3.2.3 Analyses 68

3.2.4 Bilans DCO 71

4 Etude de l'hydrolyse en mode discontinu 74

4.1 Criblage des facteurs d'influence par plan d'expérience 74

4.1.1 Définition du cadre expérimental 74

4.1.2 Plan d'expérience 77

4.1.3 Matériels, substrats et suivi expérimental 79

4.1.4 Paramètres étudiés et analyse statistique 81

4.1.5 Analyse statistique 82

4.1.6 Résultats 83

4.2 Article : Le secteur d'hydrolyse des réacteurs phasés en température améliore la cinétique de production de méthane 94

5 Fonctionnement en continu de réacteurs phasés en température 112

5.1 Réacteurs, séries de secteurs 112

5.1.1 Réacteurs 112

5.1.2 Séries de réacteurs 115

5.2 Secteurs d'hydrolyse 116

5.2.1 Essais et substrats 117

5.2.2 Mesures 118

5.2.3 Résultats 119

5.3 Article : Digestion en voie sèche phasée en température de substrats agricoles, étude de séries de plusieurs réacteurs 128

5.4 Observations complémentaires 142

5.5 Comparaison procédé séquencé/mono étape 146

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

5.6 Pilotes 150
5.6.1 Présentation des pilotes 150
5.6.2 Résultats en fonctionnement continu 153
5.6.3 Obstacles rencontrés 156
6 Conclusion et perspectives 158
7 Références bibliographiques 164

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

1 Introduction

La méthanisation est un procédé biologique complexe qui permet de traiter des déchets en en réduisant le volume et en produisant un gaz qui est valorisé pour la production d'énergie. Ainsi, ce procédé a une vocation de traitement des déchets tout en offrant la possibilité de valorisation énergétique du biogaz produit. En outre, s'agissant de digestion agricole comme dans le cadre de cette thèse, le digestat est également valorisable grâce à sa valeur agronomique comme fertilisant.

L'enjeu vis-à-vis des déchets agricoles est triple, avec d'une part un gisement de déchet à traiter, d'autre part une ressource énergétique à valoriser au mieux et enfin un amendement agricole à préserver.

La méthanisation est un procédé très ancien, mais des technologies émergent ces dernières années pour améliorer les performances des traitements et augmenter le degré de maîtrise du procédé. Parmi les technologies émergentes, la société Arkolia Energies a développé la technologie Arkométha®. Cette technologie combine de nombreuses particularités. C'est un procédé continu en voie épaisse, séquencé et phasé en température, et agité pneumatiquement.

La voie épaisse permet de digérer la matière avec un ajout d'eau réduit, voire nul. Ceci présente un intérêt majeur qui est la réduction du besoin de recirculation des jus de digestion. En effet, dans les procédés conventionnels, dit « humides », les jus récupérés à la sortie du digesteur sont réintroduits en entrée de processus pour diluer la matière. Ce recyclage s'accompagne de problématique de concentrations de certains métabolites et de nécessité de traitement de ces jus. En outre, le recours à la voie épaisse change certains aspects du pilotage du réacteur (agitation, diffusion des métabolites et des gaz), mais permet de conserver une performance élevée. Ainsi le rendement volumique du réacteur augmente.

Le fait que le procédé soit séquencé est d'une importance cruciale eu égard à l'enchainement complexe de réactions biologiques qui composent la méthanisation. En effet, sous ce terme générique, de nombreuses réactions différentes ont lieu, opérées par différentes populations microbiennes. Nous simplifierons cette approche en séparant les deux phases principales : l'hydrolyse et la méthanogenèse. La première étant dévolue à la solubilisation de la matière

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

introduite et de façon plus générale à son hydrolyse. La seconde étant dédiée à la conversion de la matière organique solubilisée en biogaz et particulièrement en méthane.

L'agitation pneumatique quant à elle est un système offrant une certaine flexibilité dans les agitations en modulant les volumes et pressions d'injection. Ce système d'agitation est inspiré de la technologie Valorga, utilisée sur les déchets ménagers.

Afin d'étudier le procédé Arkométha ®, nous avons conduit une étude bibliographique afin de dresser un état de l'art concernant la méthanisation et en particulier la méthanisation agricole, la méthanisation en voie sèche et la méthanisation phasée en température. Nous avons ensuite posé les principales questions de recherche.

Le procédé a été étudié de façon analytique, avec un premier travail sur l'hydrolyse puis sur la méthanogenèse. L'ensemble a ensuite été intégré afin de comprendre le processus en entier.

L'étude de l'hydrolyse a débuté par le criblage des facteurs influents à l'aide d'un plan d'expérience, puis certaines conditions ont été ciblées spécifiquement. Des essais en continu ont alors été réalisés.

A la suite des essais d'hydrolyse en continu, différentes configurations ont été testées, faisant varier la répartition des temps de séjour dans les secteurs composant la méthanogenèse, et la température de ceux-ci.

L'articulation des compartiments et les performances globales ont été détaillées, sur des réacteurs de laboratoire en séries et sur des pilotes de laboratoire.

A la lumière des expérimentations menées, les questions posées initialement ont pu être résolues totalement ou en partie et de nouvelles perspectives se sont ouvertes.

Cette thèse a été financée dans le cadre d'un contrat CIFRE (n°2013/0429) actant la collaboration de la société Arkolia Energies, de l'INSA de Lyon et de l'ANRT.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2 Bibliographie

2.1 Les déchets agricoles en France

L'élevage en France a généré en 2014 un chiffre d'affaires de 27 milliards d'euros, répartis sur 450 600 exploitations. Cette activité est donc importante en termes économiques (Maurel *et al.* 2016). Si l'on raisonne en UGB (unité gros bétail, utilisée pour comparer les élevages de différentes natures), 73 % du cheptel français est constitué de bovins. Ce cheptel comporte plus de 18 millions de bêtes en 2013 (France Agrimer 2015).

Cette activité est génératrice d'activité économique bien sûr, mais également productrice de déchets, essentiellement les effluents d'élevage. Par année, 90 millions de tonnes de fumiers sont produites, ainsi que 175 millions de tonnes de lisier. Parmi cette importante biomasse, une fraction importante est utilisée comme amendement agricole via l'épandage et l'enfouissement dans les terres cultivées.

Sur les 265 millions de tonnes produites annuellement, seules 118 millions sont utilisables pour la valorisation énergétique, le reste étant utilisé pour un retour au sol ou physiquement non accessible (effluents d'élevages produits durant le pâturage). Ce calcul considère que l'ensemble des gisements disponibles peut être exploité, avec une utilisation en amendement agricole faite à partir du digestat et non des lisiers et fumiers bruts (France Agrimer 2015).

Au-delà de l'élevage, l'activité agricole génère également des coproduits comme les résidus de récolte, qui peuvent également être valorisés via la méthanisation.

2.1.1 La méthanisation comme solution de valorisation de la ressource déchet

Ces déchets ont essentiellement une vocation agronomique, comme le montre l'importance de l'épandage des effluents d'élevage. Toutefois, la méthanisation permet une valorisation intermédiaire de ces effluents, tout en conservant les propriétés agronomiques des fumiers et lisiers.

L'utilisation des effluents d'élevage est fortement appuyée par les politiques publiques. Ceci se traduit par le tarif de rachat de l'électricité qui est maximal lorsque la fraction d'effluents

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

d'élevage atteint au moins 60 % de la ration du réacteur grâce à la *prime pour les effluents d'élevage* (Commission de la Régulation de l'énergie, 2013), mais également une forte volonté affichée de développer la filière avec un objectif de 625 MW de puissance électrique installée en 2020, et une valorisation de la chaleur à hauteur de 555 kTep (Ministère de l'écologie et du développement durable et du logement et des transports, 2011).

Outre cet appui économique visant à développer les installations de méthanisation agricoles, des considérations écologiques entrent en compte de façon importante. Ainsi, la méthanisation est plus vertueuse dans la mesure où elle permet dans un seul procédé de traiter les déchets agricoles et de produire de l'énergie renouvelable localement. Elle est à ce titre soutenue par deux leviers importants en France que sont le tarif de rachat de l'électricité produite, et les aides à l'injection de bio-méthane dans le réseau. Ces leviers sont liés à la voie de valorisation énergétique dont ne peuvent par définition pas bénéficier la valorisation par compost par exemple.

Le compostage est une technique qui permet la dégradation aérobie de la matière organique sous l'action de microorganismes. Il permet une réduction des odeurs des déchets traités et une réduction de volume. Le compost récupéré a de nombreux avantages (utilisation aisée en fertilisant et amendement agricole, hygiénisation, réduction des odeurs) et est règlementairement considéré comme un produit et peut donc être épandu sans contraintes liées au statut de déchet. Par ailleurs la réduction de volume et l'augmentation de la valeur agronomique du déchet devenu produit permet un gain de temps aux agriculteurs lors de l'épandage qui compense le temps passé à mettre le fumier en andains et à effectuer les retournements de tas.

Toutefois, des contraintes et désavantages existent. D'une part l'occupation au sol qui est importante, les andains étant usuellement peu hauts afin de permettre une bonne circulation de l'air ; d'autre part le besoin d'avoir un substrat relativement sec et structuré (MS comprise entre 30 % et 50 %, le substrat doit parfois être amendé en déchets verts pour apporter de la MS et de la structure) ; enfin l'énergie libérée au cours de la réaction (chaleur) n'est que rarement récupérée (ADEME 2012).

La méthanisation est une réaction complexe qui permet via une voie biotique en conditions anaérobies de convertir de la matière organique en biogaz et en digestat. Le biogaz est la fraction énergétique récupérée en sortie de processus. Il est généralement injecté dans le réseau après purification, utilisé sur place pour produire du carburant (bioGNV), de la chaleur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

ou le plus souvent utilisé pour alimenter un moteur ou une turbine, reliés à un alternateur et ainsi produire de l'électricité, la chaleur dégagée par le moteur pouvant être également récupérée, il s'agit alors de cogénération (électricité et chaleur). Le digestat est le résidu organique non converti en biogaz. Il conserve nombre de propriétés agronomiques intéressantes, dont des concentrations en N, P et K qui lui confèrent un pouvoir fertilisant de premier ordre. Par ailleurs, la méthanisation peut avoir un effet positif sur la qualité du substrat, en réduisant les germes pathogènes, graines adventices et polluants organiques. Elle reste toutefois neutre quant aux éléments traces métalliques qui seront présents en sortie comme en entrée.

La méthanisation a ceci de vertueux qu'outre l'énergie qu'elle permet de récupérer lors de la valorisation du biogaz, elle réduit le volume et les odeurs des intrants agricoles introduits dans le fermenteur. Ceci peine toutefois à améliorer l'acceptabilité des unités de méthanisation, encore perçues comme des usines de traitement de déchets et à ce titre suspectées de générer des nuisances olfactives importantes.

La dégradation de la matière suit un processus détaillé au paragraphe 2.2.1. Il y a plusieurs étapes cataboliques qui peuvent avoir lieu dans un même réacteur ou dans plusieurs réacteurs successifs. Cette réaction permet de canaliser et valoriser la production de méthane toujours présente lors du stockage des effluents.

Il est important de noter dans l'approche de la méthanisation en France qu'elle a longtemps été une voie de traitement des déchets, davantage qu'une filière de production d'énergie. Cette logique est poussée à l'extrême dans les pays nord-américains où la problématique énergétique n'est pas au cœur des politiques publiques. Des usines de méthanisation ont parfois pour seul objectif la réduction du volume et des odeurs de gisements de déchets, sans prétention énergétique (le biogaz produit n'y est pas ou peu valorisé).

A l'inverse, en Allemagne le nombre de fermenteurs est très élevé et beaucoup affichent des performances supérieures à nos réacteurs français (en biogaz produit par volume de réacteur), mais les substrats introduits sont issus de cultures énergétiques dédiées (maïs par exemple). Ces fermenteurs fonctionnent de fait avec un intrant possédant un BMP (*BioMethane Potential*, Potentiel BioMéthane) très élevé et à la cinétique favorable et fonctionnent davantage comme des centrales électriques que comme des centres de traitement de déchets.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1.2 Typologie des déchets et co-substrats

Les substrats utilisés en méthanisation agricole en France sont essentiellement constitués de fumiers et lisiers, auxquels sont ajoutés des co-substrats. Comme évoqué précédemment, en France, la quantité d'effluents d'élevage est dominante. Dans le cadre de la méthanisation agricole, les co-substrats ont un rôle de dopage du procédé, en apportant des matières à fort potentiel méthanogène comparativement aux fumiers et lisiers.

2.1.2.1 Fumiers et lisiers

Le fumier désigne les excrétas du bétail mélangé à une quantité de paille suffisante pour assurer l'absorption des urines. Le but du paillage est d'assurer le bien-être et la salubrité des bêtes en stabulation. A ces fins, une quantité usuelle de 3 à 5 kg de paille/UGB/jour est utilisée. Les fumiers sont très impactés par le paillage utilisé et le mode de logement. Une aire paillée produira généralement un fumier compact à très compact incluant une part importante de paille. En revanche le recours à des logettes (tête à tête ou dos à dos) pourra générer des fumiers moins pailleux et plus mous dans les allées.

Selon la quantité et le broyage effectué en amont ou pas, la texture peut varier largement. Une paille broyée plus finement ou défibrée pourra absorber une quantité de liquide plus importante. La teneur en matière sèche (MS) du fumier est souvent utilisée comme indicateur de sa texture. Cette approche est imparfaite dans la mesure où à MS donnée, la texture peut varier selon les critères évoqués ci-avant.

Le lisier désigne les excrétas bruts récupérés sans paillage préalable. Il y en a lorsque les bêtes sont sur caillebotis, en marge des aires d'alimentation ou en stabulation entravée. S'il y a parfois de la paille dans le lisier, elle n'a pas de fonction particulière et est le plus souvent apportée par un paillage proche. Contrairement au fumier qui peut être entassé et manipulé à la fourche ou au godet et doit être épandu à l'aide d'un hérisson vertical ou d'une table d'épandage, le lisier est pompable, peut être transporté dans une tonne à lisier et épandu à l'aide d'un pendillard ou d'une enfouisseuse.

Les fumiers et lisiers sont les deux fractions utilisables en méthanisation des effluents d'élevage. Nous raisonnerons en distinguant les deux substrats, mais chaque exploitation a ses spécificités en termes de conduite d'élevage qui influent sur la consistance et la composition des effluents. Il y a en réalité toute une palette de compositions et de textures qui rendent nécessaire la prise en compte des pratiques d'élevage lors de la réalisation de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

projet de méthanisation. Les effluents d'élevage peuvent aller du fumier très compact au lisier, en passant par le fumier mou, fumier mou compact, lisier pailleux. Chacun de ces états a de fortes implications en termes de rhéologie et de valorisation en méthanisation (Institut de l'élevage 2005).

En évoquant la volonté de valorisation agricole des effluents d'élevage, il est intéressant de voir en quoi cette valorisation fait sens, afin de comprendre l'intérêt des traitements possibles. En effet, traiter une biomasse afin d'en extraire le potentiel énergétique ne doit pas, dans le modèle agricole français, se faire au détriment de l'utilisabilité du digestat comme amendement et fertilisant agricole comme cela peut être fait avec les fumiers et lisiers. Il se trouve que la méthanisation agricole est loin d'être incompatible avec une utilisation agricole de ces fumiers et lisiers. En effet, en sortie de réacteur, le digestat issu de ces substrats peut être utilisé comme amendement et fertilisant et ainsi retourner au sol.

On distingue quatre contributions majeures de l'utilisation des fumiers et lisiers comme amendements et fertilisants agricoles. D'une part la paille qui permet un apport d'humus au sol (amendement), apportant de la structure et du carbone. Ceci contribue à améliorer le fonctionnement biologique du sol. D'autre part l'apport en éléments minéraux usuellement retrouvés dans les engrais agricoles (fertilisant) : N, P, K, respectivement mesurés sous les formes N total, P_2O_5 et K_2O (Peloquin, 2010).

Pour un fumier bovin les valeurs sont données dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 - Composition agronomique des effluents d'élevage, avec les valeurs suivantes (juin 2010) : N = 0.75€.kg^{-1}, P2O5 = 0.6€kg^{-1}, K2O = 0.6 €.kg^{-1}, 1 Unité = 1 kg (d'après (Peloquin, 2010).

Type d'effluent	Unités N/T ou m^3	Unités P2O5/T ou m^3	Unités K2O/T ou m^3	Taux de matière sèche	Valeur engrais en €/T de brut *(1)*
Fumier de bovin étable entravée	5	3	4.5	20-30 %	9
Fumier de bovin stabulation	5.5	3.5	8	25-45%	11
Lisier de bovin pur	4	2	5	4 %	7.2

Ces apports doivent être maîtrisés car ils ont une influence importante en termes économiques avec un moindre rendement en cas de carence du sol et écologique avec un risque d'eutrophisation en cas d'excès. La gestion de l'azote est essentielle et le plan Energie Méthanisation Autonomie Azote (EMAA) entend promouvoir l'usage de la méthanisation dans le cadre d'une gestion raisonnée de l'azote. En effet l'utilisation des digestats de méthanisation, au-delà des bienfaits écologiques et économiques liés à la production

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

contrôlée de biogaz, permet du fait de la minéralisation de l'azote tout au long du processus de méthanisation de réduire l'usage des fertilisants minéraux, et donc une meilleure valorisation de la ressource en azote.

2.1.2.2 Ensilages d'herbe et de maïs

Les ensilages sont actuellement effectués uniquement sur des substrats fortement carbonés afin de faciliter la conservation de la matière organique. L'intérêt de l'ensilage est de pouvoir conserver l'intérêt nutritionnel des produits ainsi préparés sur de longues périodes, généralement plusieurs mois. L'ensilage est usuellement consommé par les ruminants en élevage, mais une utilisation en co-substrat est également possible. Comme évoqué précédemment, le recours à des ensilages végétaux est même très important en Allemagne, où la fonction de production d'énergie éclipse la fonction de traitement de déchet du procédé de méthanisation. En France, l'utilisation de produits est plus faible, mais elle contribue de façon importante à l'équilibre du procédé.

Résumé du § 2.1

Du fait de sa forte activité agricole, la France produit annuellement plus de 250 MT d'effluents d'élevages ainsi que des coproduits de cultures. Ces substrats recèlent une grande diversité, certes entre les coproduits agricoles (plutôt fortement carbonés) et les effluents d'élevage (plutôt chargés en azote et en microorganismes), mais également au sein de chaque type de ressource. Il y a une palette d'effluents d'élevages très large, selon la race élevée, la conduite d'élevage etc.

Ces effluents d'élevage, sous l'impulsion des politiques publiques tendent à être valorisés comme une ressource énergétique et une source d'amendement et de fertilisant agricole et plus seulement traités comme des déchets. La valorisation énergétique de ces ressources se fait au cours du processus complexe qu'est la méthanisation agricole.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2 Méthanisation et mises en œuvre possibles

Lorsque l'on parle de « méthanisation », la simplicité sémantique utilisée recouvre une complexité biologique importante. Aussi allons-nous détailler les principales étapes de la méthanisation afin d'en distinguer les étapes majeures. Au-delà des étapes de la réaction, nous aborderons les différentes approches pour la mise en œuvre, des procédés plus simples et robustes aux plus fins et performants, avec des choix technologiques qui impactent le comportement biologique des installations industrielles.

2.2.1 Réaction de méthanisation

La réaction de méthanisation se déroule dans des conditions anaérobies en milieu aqueux et peut être présentée comme sur la Figure 2.1. C'est un enchainement complexe de réactions unitaires qui composent un réseau métabolique. Ces réactions unitaires sont catalysées par des enzymes produites par diverses populations microbiennes (Moletta, 2002a).

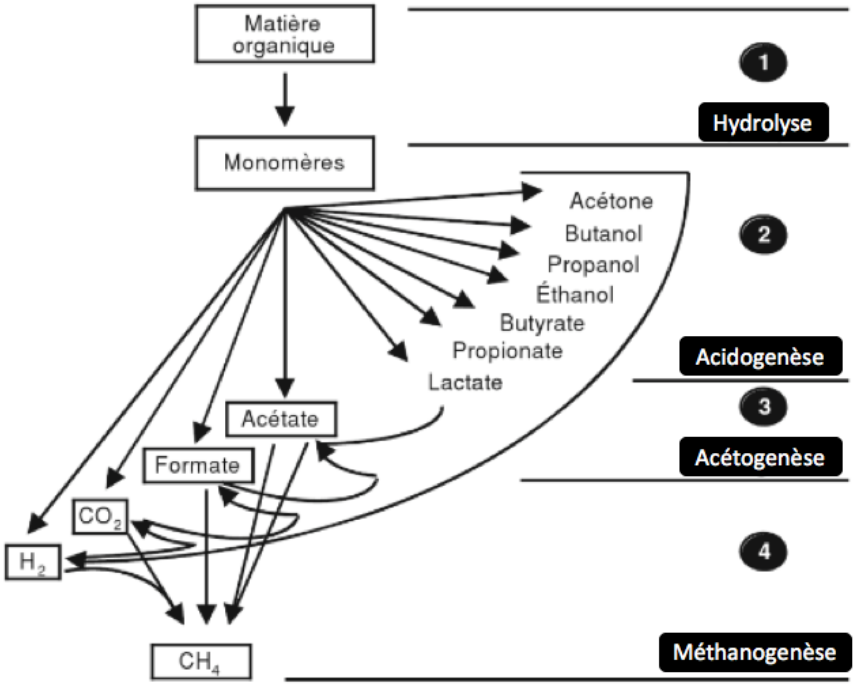


Figure 2.1 - Principales étapes de la méthanisation, les familles de réactions sont sur la droite, les métabolites principaux à gauche.

Les différentes mises en œuvre de ces réactions ont pour objectif d'optimiser la réalisation de celles-ci au sein d'un processus économiquement rentable et aussi stable que possible au sein d'un ou plusieurs réacteurs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Il est important de noter, et en particulier dans le cadre de ce travail portant sur des réacteurs séquencés, que si ces réactions sont présentées comme une marche en avant, il n'y a pas de ségrégation aussi marquée dans les réacteurs. En effet, l'hydrolyse côtoie l'acidogenèse et parfois même la méthanogenèse ; l'hydrolyse et la solubilisation de composés sont également toujours présentes dans les phases tardives des procédés.

A l'issue du procédé, un gaz est produit : le biogaz. Il est composé majoritairement de CH_4 et CO_2, à raison de 50 % à 80 % et 20 % à 50 %, respectivement. Ce gaz est saturé en eau, et présente également certains composés en concentrations moindres, NH_3, H_2S, H_2, ... Ce biogaz est le vecteur de valorisation énergétique de la réaction.

L'intégralité du déchet traité n'étant pas convertible en biogaz, une fraction hétérogène de liquide et solides demeure à la fin du procédé, le digestat. Ce dernier peut être valorisé sous forme d'amendement et de fertilisant agricole, bénéficiant notamment d'une hygiénisation de la matière effectuée au cours du processus et d'une bonne stabilité biologique compte tenu du fait que la matière organique dégradable de manière aérobie a déjà été transformée en biogaz. Il est intéressant de relever également que la méthanisation prévient la germination de graines adventices après épandage (Travail de l'UMR 1347, 2014).

2.2.1.1 Hydrolyse

L'hydrolyse est la première phase de la réaction. C'est un passage obligatoire pour la matière particulaire qui ne peut être métabolisée en l'état. Elle permet une réduction de la taille des macromolécules pour former des oligomères et des monomères qui peuvent ensuite diffuser dans les microorganismes (Figure 2.2). En effet, les microorganismes responsables de la conversion de la matière organique en méthane et en dioxyde de carbone ne peuvent traiter que de la matière soluble dans la mesure où ces réactions sont intracellulaires.

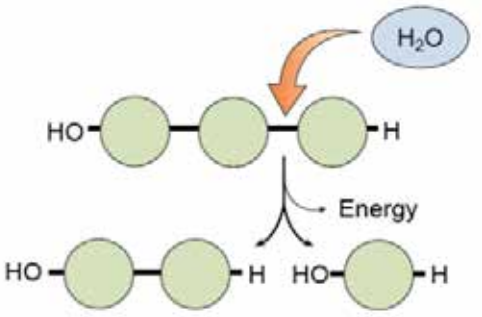


Figure 2.2 - Représentation simplifiée de la réaction d'hydrolyse (d'après Eberly College of Science)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Aussi, l'hydrolyse est-elle exclusivement réalisée par un pool d'enzymes extracellulaires libérées par les populations microbiennes présentes. Ces populations peuvent être apportées par le substrat (notamment dans le cas de la fermentation d'effluents d'élevage) ou issues d'un inoculum initial entretenu (le plus souvent issu d'une STEP de température voisine), et elles peuvent être résidentes dans le cas d'une inoculation initiale ou passagères si le substrat apporte une charge microbienne. Leur rôle est de cataboliser les macromolécules en monomères et oligomères solubles (Goel *et al.*, 1998).

Les molécules glucidiques voient leur degré de polymérisation réduit jusqu'à produire des sucres simples (glucose, galactose, fructose) ou des oligoses solubles. Parmi les substrats, *a fortiori* agricoles, les substrats glucidiques sont de nature très hétérogène, composés en proportions variables de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. La lignine est par nature très peu dégradable en conditions anaérobies (Chandler *et al.*, 1980 ; Monlau *et al.*, 2012). La cellulose et l'hémicellulose constituent l'essentiel du réservoir de carbohydrates. Si elles sont dégradables en méthanisation, leur hydrolyse n'est toutefois pas toujours aisée dans la mesure où l'attachement de la cellulose à la lignine ou l'hémicellulose rend difficile l'accès des enzymes à leur site de restriction, de même que la structure tridimensionnelle de ces réseaux (Figure 2.3).

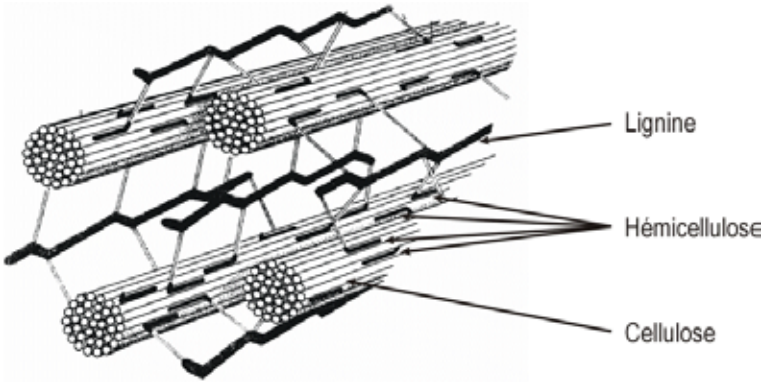


Figure 2.3 – Réseau glucidique. La cellulose est bien visible au centre, entourée d'hémicellulose (d'après Energy Mississippi).

Les protéines sont dégradées en peptides, acides aminés et ammonium tandis que les lipides sont hydrolysés en glycérol et acides gras à longues chaines (Batstone *et al.*, 2002 ; Sanders *et al.*, 2001). Ces réactions sont généralement peu limitantes et la limitation vient essentiellement de la difficulté de dégradation du réseau glucidique (Vavilin, 1996, Batstone *et al.*, 2002 ; Myint *et al.*, 2007 ; Zhang *et al.*, 2007).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

La réaction d'hydrolyse est simple conceptuellement et favorable thermodynamiquement (enthalpie négative,(Moletta, 2002a)). Toutefois elle est relativement complexe à étudier car seule la partie finale de l'hydrolyse (solubilisation) est facilement mesurable via le suivi de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) soluble, alors que la réduction du degré de polymérisation des polysaccharides a un impact sur la suite de la réaction, comme ceci sera approfondi dans le chapitre 5.

Par ailleurs, en dépit de la thermodynamique favorable, la cinétique de cette réaction est faible et limitante dans le processus. Comparativement à l'acidogenèse, l'hydrolyse est 30 à 40 fois plus lente (Moletta, 2002a). Ceci conduit au fait que dans le cadre d'un procédé séquencé, le premier secteur est un secteur d'hydrolyse et acidification, dans la mesure où l'acidogenèse suit immédiatement l'hydrolyse. Toutefois, l'appellation hydrolyse est communément utilisée.

2.2.1.2 Acidogenèse

Une fois les macromolécules dégradées en monomères solubles, ces derniers sont transformés en acides organiques, alcools, CO_2 et H_2 afin de pouvoir être convertis en méthane (Figure 2.1). Cette étape très rapide est réalisée de façon intracellulaire par les bactéries acidogènes. Ces bactéries sont peu spécifiques quant à leur substrat et se développent rapidement (temps de doublement de l'ordre de quelques heures). Par ailleurs elles supportent des conditions relativement sévères, comme des pH acides, ou des températures élevées, jusque 65 °C (Chen *et al.*, 2008; Kim *et al*., 2003).

Si ces populations sont assez résistantes dans des conditions difficiles, des variations de conditions ne sont pas neutres, le pH a un effet sur les profils d'AGV produits (Horiuchi *et al*. 2002), la température influence les populations et leur métabolisme.

2.2.1.3 Acétogenèse

Lors de cette étape, les différents métabolites issus de l'hydrolyse et de l'acidogenèse sont transformés en précurseurs directs du méthane : acétate, H_2 et CO_2. C'est donc la dernière étape avant la conversion en méthane. C'est également une étape qui se déroule au début du second secteur, dit de méthanisation dans le cadre d'un procédé bi-étapes.

On distingue deux voies principales pour effectuer cette étape : la voie acétogène et la voie homoacétogène. La première convertit les AGV en acétate, H_2 et CO_2, la seconde combine le CO_2 et le H_2 présents dans le milieu pour créer de l'acétate. Ces deux voies coexistent

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

nécessairement. En effet, la voie acétogène produit obligatoirement de l'hydrogène lors de la β-oxydation des AGV pour produire l'acétate (Mata-Alvarez, 2003). Cette voie est peu favorable thermodynamiquement et est particulièrement sensible à la pression partielle en hydrogène. Ainsi, seule, la voie acétogène s'inhibe très rapidement du fait de sa production obligatoire d'hydrogène. La symbiose avec la voie homoacétogène (et la méthanogenèse hydrogénotrophe) permet de lever cette inhibition. En effet, cette voie utilise l'hydrogène pour son propre métabolisme, en faisant ainsi baisser la pression partielle. Il y a donc une relation syntrophique entre les espèces acétogènes et les homoacétogènes et méthanogènes hydrogénotrophes (Mata-Alvarez 2003).

En conditions mésophiles et thermophiles, l'élimination de l'hydrogène est essentiellement assurée par les méthanogènes hydrogénotrophes, l'action des bactéries homoacétogènes étant relativement limitée (Buffiere *et al.* 2009).

2.2.1.4 Méthanogenèse

Etape ultime du procédé, c'est là que le méthane est produit. Là encore deux métabolismes cohabitent : l'acétotrophe et l'hydrogénotrophe. Comme précédemment, la première voie utilise l'acétate pour produire du CH_4 et du CO_2, alors que la seconde utilise le H_2 et le CO_2 pour former du CH_4 et de l'eau.

Ces deux voies ont en commun d'être réalisées par un groupe de microorganismes spécifique : les *archae*. Ce sont des micro-organismes strictement anaérobies, au développement lent et ayant une forte sensibilité au pH et aux variations de température.

Les réactions effectuées au sein des deux voies sont les suivantes :

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad (1)$$

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (2)$$

La méthanogenèse acétotrophe (réaction 1) est responsable de la 60 à 70 % de la production de méthane en conditions mésophiles (Pavlostathis & Giraldo-Gomez 1991). La méthanogenèse hydrogénotrophe (réaction 2) demeure essentielle pour maintenir la pression partielle en hydrogène aussi basse que possible afin de ne pas bloquer l'acétogenèse ni la méthanogenèse. La pression partielle en hydrogène devient limitante pour l'acétogenèse et la méthanogenèse au-delà de 10^{-4} atm (Moletta, 2002a).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.1.5 Post digestion

Bien que la méthanisation soit effectivement l'étape ultime du procédé, il est courant que le digestat soit stocké dans un post-digesteur où du biogaz résiduel est produit et récupéré. Il permet de faire un stock tampon de digestat en conditions anaérobies, ce qui permet de tirer le potentiel biométhanogène à son maximum. Ce bénéfice est davantage lié à un temps de séjour souvent long qu'à des conditions particulièrement favorables. Le plus souvent, le post-digesteur est isolé thermiquement mais ne bénéficie pas toujours d'un pilotage dédié. Il suit l'inertie thermique du digestat en sortie de réacteur.

2.2.2 Mise en œuvre en voie humide : réacteur infiniment mélangé

De nombreuses technologies de mise en œuvre ont émergé au cours de ces dernières années, suite à la meilleure compréhension de la méthanisation et un contexte politique favorisant le développement des technologies productrices d'énergies renouvelables. Cependant la valorisation énergétique des déchets agricoles ou ménagers via le biogaz n'est en rien nouvelle. Les premiers réacteurs de méthanisation ont eu recours à des systèmes simples, faciles à mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de connaissances.

On trouve ainsi dans la Chine rurale des années 1930 des premières installations rudimentaires utilisées pour traiter les déchets ménagers en valorisant localement le biogaz produit pour le chauffage ou la cuisson (Figure 2.4). Il y a encore à ce jour plus de 15 millions de foyers équipés avec des réacteurs semblables.

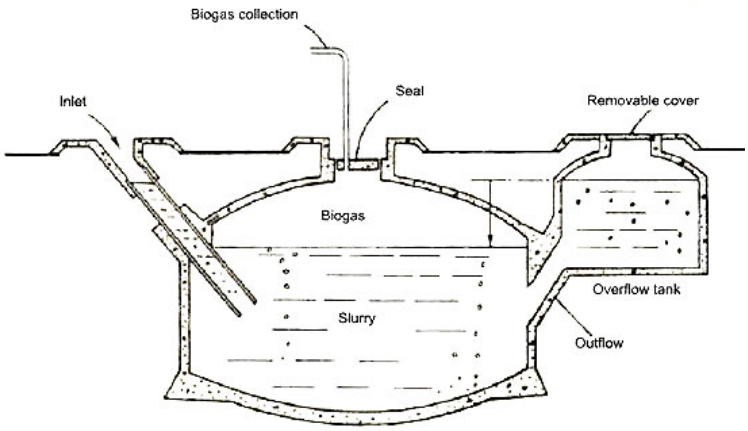


Figure 2.4 - Dôme chinois, les déchets sont introduits à gauche, fermentent dans la cuve principale. Le biogaz produit est utilisé localement. (source: http://www.i-sis.org.uk/BiogasChina.php)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Ce procédé rudimentaire et ses adaptations contemporaines dites infiniment mélangées en voie humide reposent sur un seul réacteur fortement dilué (MS largement inférieure à 10 %, et matière fluide). Les déchets y sont introduits après mélange avec de l'eau de process, puis mis en fermentation en conditions anaérobies. Les paramètres principaux de ce type de technologie sont la température de fonctionnement, le temps de séjour moyen et la charge organique. On retrouve un schéma simplifié d'une installation de ce type sur la Figure 2.5.

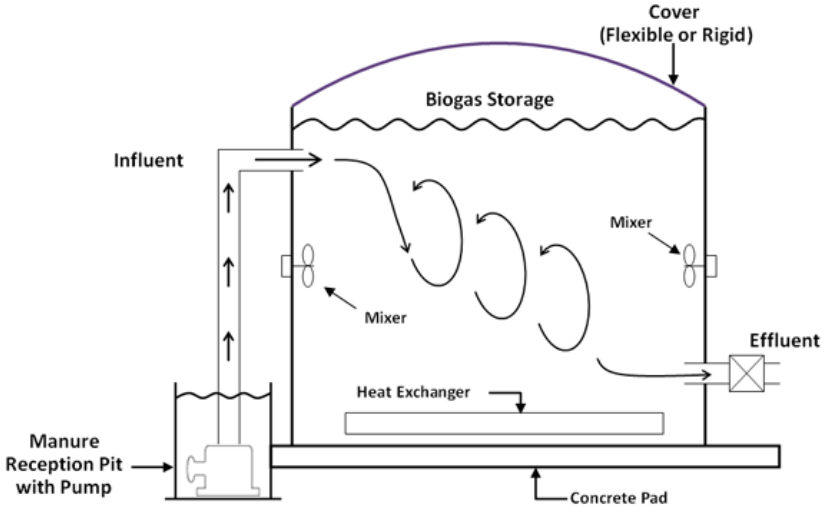


Figure 2.5 - Réacteur infiniment mélangé. Les paramètres principaux sont la température de fonctionnement, la charge introduite et le temps de séjour moyen (source : https://www.epa.gov/agstar/learn-about-biogas-recovery).

Dans le cas d'un réacteur infiniment mélangé, l'ensemble des réactions constituant le réseau métabolique de la méthanisation sont réalisées dans des conditions bio-physico-chimiques identiques. Aussi, outre la nécessaire mais non problématique cohabitation des différentes populations, il est fondamental que les conditions, et en particulier la température et le pH permettent un développement et un métabolisme stables pour chacune des populations présentes. A titre d'exemple, une température trop élevée (supérieure à 62 °C) inhibera le métabolisme des microorganismes métabolisant les AGV et induira des sensibilités accrues à divers inhibiteurs (NH_4^+, H_2S, Acide propionique), causant un déséquilibre important puis un arrêt du réacteur (Lv *et al*. 2010).

Ce type de réacteur a l'avantage de la simplicité, avec une seule cuve, un seul système d'agitation, agitation facilitée par le taux de MS faible, une production de biogaz continue dans la mesure où le procédé est continu et stable. Toutefois, cette simplicité a des revers : la température appliquée à l'ensemble du procédé conduit à une performance générale en deçà de ce qu'elle pourrait être avec des températures adaptées, l'unicité de la cuve rend

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

l'ensemble du procédé vulnérable en cas de déséquilibre (accumulation d'hydrogène, d'AGV, d'ammonium par exemple), de même l'unicité du système de mélange ne permet pas toujours de fournir un brassage optimal (Lemmer *et al.*, 2013). Toutefois sur un plan opérationnel, nombre de réacteurs fonctionnent sur ce principe du fait de sa relative résilience et de sa simplicité d'usage, ainsi que de son faible coût.

Ces technologies ont été développées pour des produits fluides ; dans le cas de fumier, un ajout d'eau est nécessaire. Ceci présente l'inconvénient de nécessiter des réacteurs volumineux, énergivores pour maintenir le procédé en température et oblige à une recirculation des jus, avec des conséquences possiblement néfastes sur le procédé (accumulation d'inhibiteurs, NH_4^+ en particulier).

Bien que ce ne soit pas l'objet du présent travail, nous noterons toutefois que l'appellation « voie humide » englobe nombre de procédés différents. En effet, certains sont de simples cuves agitées, mais d'autres peuvent être plus élaborés, pour le traitement des eaux usées notamment, ou plusieurs générations de réacteurs se sont succédées, du réacteur à boues libres aux lits fluidisés en passant par l'utilisation de supports pour des biofilms mobiles ou fixes (Moletta, 2002b). Ces avancées partagent toutefois une contrainte commune : elles ne sont applicables qu'aux déchets liquides ou fortement dilués.

2.2.3 Mise en œuvre en voie sèche ou épaisse

Les réacteurs en voie sèche ou épaisse se distinguent par un taux de MS généralement supérieur à 15 % ou une texture pâteuse. L'intérêt de ce type de réacteurs est de pouvoir traiter la matière avec un ajout aqueux réduit, voire nul dans certains cas. Ceci permet d'avoir un volume de réacteur moindre et une dépense énergétique pour chauffer le réacteur également en retrait.

L'eau ajoutée sert uniquement à permettre une bonne distribution des métabolites et microorganismes, et non à créer un continuum aqueux fluide nécessaire à une agitation mécanique peu énergivore comme en voie humide. Le paradigme change de façon notable entre la voie humide et la voie épaisse : la faible teneur en eau permet certes une réduction importante du volume de réacteur et donc une productivité volumique dopée, une sédimentation des inertes réduite (Benbelkacem *et al.* 2013), ainsi qu'une limitation de la stratification du réacteur et de la flottaison de la fraction fibreuse de la biomasse (Xu *et al.* 2013), mais elle impacte également fortement les cinétiques et équilibres chimiques locaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Ceci impacte les performances globales du réacteur et induit des risques et des opportunités absents de la voie humide.

Xu *et al.* (2014) ont montré un risque important, avec une chute de la production de méthane à partir de biomasse lignocellulosique à 37 °C lorsque le taux de MS dépasse 20 %. Cette chute de production a été modélisée. L'introduction dans ce modèle d'une hydrolyse inhibée par une diffusion réduite des métabolites permet de correspondre aux données expérimentales et suggère donc une hypothèse en ce sens.

Cette moindre diffusion peut certes être porteuse de risque, comme évoqué ci-dessus avec l'inhibition de l'hydrolyse, mais elle apporte également des avantages. Sur le plan biologique, une moindre mobilité permet d'obtenir des conditions spécifiques de façon locale. Ainsi, les principales étapes du réseau métabolique peuvent se dérouler dans des conditions adaptées afin d'en favoriser la performance, et ce sans qu'il y ait besoin d'une séparation physique comme dans le cas des réacteurs séquencés en voie humide. Ceci permet de piloter les populations microbiennes afin d'établir une séquence la plus favorable et performante possible (Zahedi *et al.*, 2013).

Le séquençage d'un réacteur apporte un bénéfice sur la production de méthane par rapport à un réacteur mono-étape (Liu 1998; Wu *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2016). Or, le séquençage du réacteur dépasse dans le cadre de l'Arkométha les deux secteurs physiques classiques du fait du taux de matière sèche élevé qui limite les transferts de masse (Abbassi-Guendouz et al. 2012) et permet de considérer chaque secteur comme une succession de sous-secteurs (voir paragraphe suivant). Néanmoins, la bibliographie est peu prolifique sur les performances de systèmes qui comportent plus de deux secteurs.

La rhéologie du milieu est également très différente de celle de la voie humide et l'écoulement de la matière se fait de façon moins aisée. Si certaines technologies permettent de conserver un fonctionnement continu, d'autres technologies reposent sur un fonctionnement discontinu. Dans ce cas-là, le réacteur doit être périodiquement vidangé et subir une nouvelle phase de démarrage.

On distingue quelques technologies principales permettant le traitement des déchets agricoles en voie épaisse.

- Les réacteurs discontinus en voir sèche, les plus rustiques, où la matière est placée de façon discontinue dans un espace clos et percolée afin de permettre la circulation des microorganismes et des métabolites. Ces réacteurs requièrent une manutention

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

importante (chargement, déchargement), un temps de séjour long (de l'ordre de 2 mois) et offrent des possibilités de pilotage limitées.



Figure 2.6 - Installation de méthanisation en voie sèche discontinue (procédé Eribox). Cinq containers sont utilisés comme enceintes closes où la matière est mise à fermenter (source : http://erigene.com/accueil).

- Les réacteurs de type Kompogas ou Eisenmann, où le procédé est continu et agité mécaniquement. Le flux de l'écoulement est de type piston. Ceci offre une solution continue pour les déchets épais.

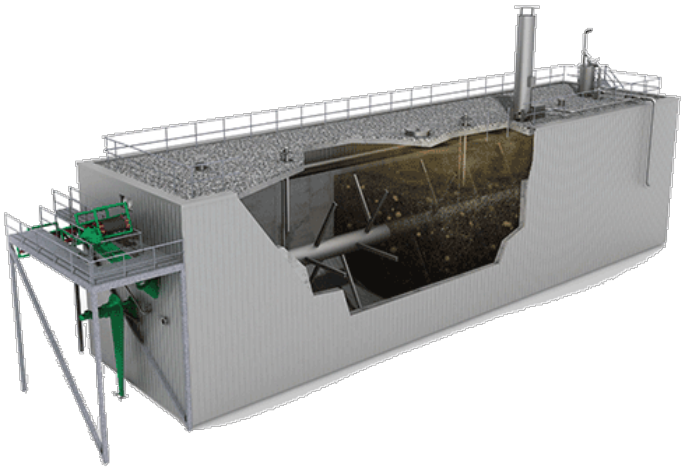


Figure 2.7 – Procédé Kompogas, la matière est digérée en flux piston et agitée mécaniquement (source : http://www.hz-inova.com/cms/en/home?page_id=256&lang=fr).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

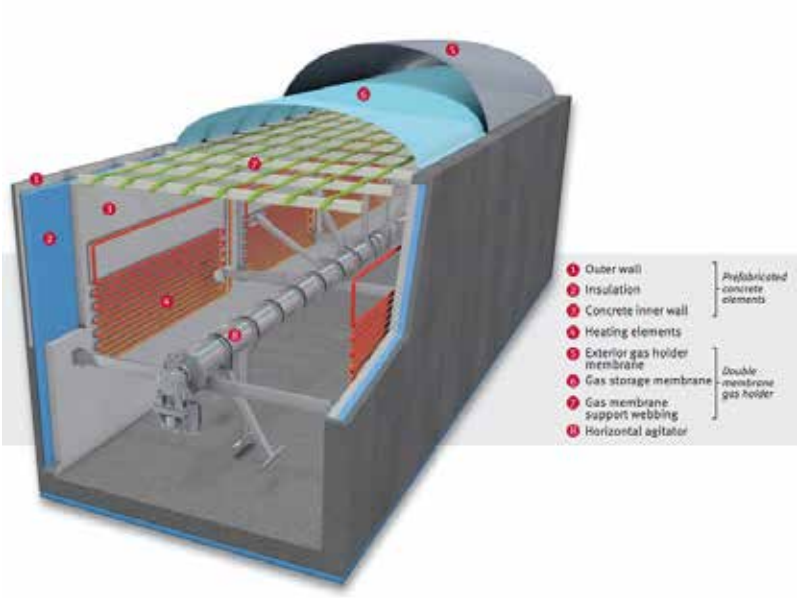


Figure 2.8 - Procédé Eisenmann, l'agitation est mécanique et l'alimentation continue (source : http://www.eisenmann.com/de/produkte-und-services/environmental-technology/biogasanlagen-und-bioabfallvergaerungsanlagen.html).

- Les réacteurs de type Arkométha™, où la matière est introduite en continu et agitée pneumatiquement. Ce type de réacteur offre à la fois une grande flexibilité pour l'opération (puissance variable des agitations, recirculations possibles de digestat et de jus en tout point du procédé) et une performance améliorée grâce à l'utilisation de deux phases distinctes comme détaillé au paragraphe suivant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

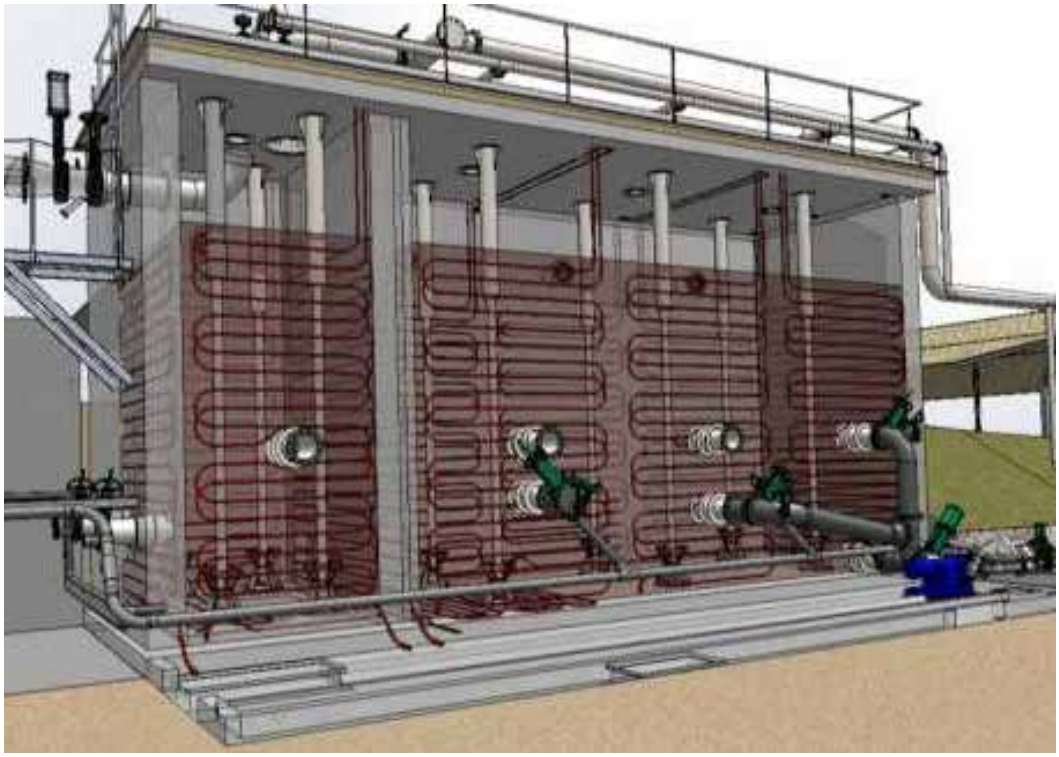


Figure 2.9 - Procédé Arkométha (installation de Napagèse, Parisot, Tarn). La matière est introduite de façon continue (en haut à gauche sur la figure). Le premier secteur est dédié à l'hydrolyse, le second à la méthanisation. Les circuits de chauffage (matérialisés par les serpentins dans les parois) sont indépendants pour chaque secteur. Les cheminées qui plongent dans le réacteur peuvent injecter du biogaz pour agiter le milieu ou de la matière si besoin (source : Youtube, chaîne Arkolia Energies).

Il existe également d'autres technologies en voie sèche mais qui sont utilisées uniquement pour les déchets de type OMR ou substrats agricoles (maïs, tournesol) :

- Dranco qui utilise un flux piston vertical dans un réacteur à fond conique ;
- Valorga dont est inspiré l'Arkométha (flux piston et agitation par injection de biogaz),
- Laran qui utilise un flux piston et une agitation sectorielle (mécanique), un hybride intéressant entre les procédés Kompogaz/Eisenmann (agitation mécanique) et Arkométha (agitation sectorielle et flux piston),
- Ineval qui est un réacteur horizontal en flux piston qui comporte une complication avec le chauffage intégré au système d'agitation.

Pour l'ensemble de ces technologies en voie épaisse, le rôle de l'agitation (réacteurs continus) et/ou de la percolation (réacteurs discontinus) devient alors primordial puisque c'est le mouvement de la matière qui est le vecteur principal de distribution des métabolites, alors qu'en voie humide l'eau assure un rôle de diffusion permanent. Ainsi, dans le cas d'un réacteur continu en voie épaisse, il est possible, en connaissant les activités des différentes populations

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

au cours du procédé, de moduler les agitations afin de permettre une répartition optimale des métabolites, une gestion de l'acidité et de l'alcalinité afin de tirer au mieux parti des populations microbiennes en présence. Pour les réacteurs discontinus, c'est une bonne compréhension du comportement du percolat qui permet un pilotage adéquat du réacteur (André *et al.*, 2015).

L'agitation mécanique d'un réacteur en voie épaisse induit un risque important liée à la présence de pièces mécaniques en mouvement et à la faible accessibilité de ces pièces en cas de casse. La solution utilisée par Arkolia Energies (sur déchets agricoles) et Valorga (sur déchets de type OMR) est une agitation pneumatique : le biogaz produit est comprimé puis réinjecté dans le procédé. Ainsi, il met la matière en mouvement grâce à la remontée des bulles, tout en conservant les conditions anaérobies. Ce type d'agitation est intéressant dans le cadre de la voie épaisse car outre sa grande fiabilité liée à l'absence de pièces mécaniques immergées et en mouvement, il permet de drainer périodiquement le gaz localement accumulé.

En effet, en voie humide, le gaz remonte à la surface sans difficulté alors qu'en voie épaisse, il est piégé dans le milieu et ne peut sortir que sous l'effet d'un mouvement, la bulle se créant alors un passage vers la surface. Ceci est particulièrement important pour l'hydrogène dont les concentrations locales avant une agitation peuvent être inhibitrices de l'acétogenèse ou de la méthanogenèse (Cazier *et al*., 2015). Les détails des approches utilisées pour l'agitation pneumatiques sont détaillées au paragraphe 2.3.4.

2.2.4 Réacteurs séquencés

Dans le cadre d'un réacteur composé d'une seule étape, l'ensemble des réactions est réalisé à conditions identiques. Or, il est connu que l'équilibrage des vitesses entre acidogenèse et méthanogenèse est nécessaire sous peine de poser des problèmes majeurs dans le cas de la méthanogenèse. D'une part, le pH peut descendre à des valeurs inhibant la conversion en méthane, d'autre part et de façon corollaire, la production importante d'AGV et leur faible conversion en biogaz peut créer une accumulation de ces métabolites et ainsi une réduction de la cinétique de conversion en méthane, aggravant et précipitant le phénomène. Par ailleurs, comme expliqué précédemment, une fois que la matière est hydrolysée (au sens de la solubilisation), l'acidogenèse et l'acétogenèse prennent rapidement le pas et de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

l'hydrogène est alors produit en quantité relativement importante. C'est un levier d'inhibition supplémentaire qui peut se présenter pour les étapes suivantes.

Dans les réacteurs phasés en température, la première étape est souvent réalisée à une température plus élevée (Fernandez-Rodriguez *et al*., 2016; Ge *et al.*, 2011a; Lv *et al*., 2010; Riau *et al.*, 2015). Une température plus élevée peut également ralentir voire stopper la dégradation de certains AGV, en particulier l'acide propionique dont l'accumulation inhibe la conversion de l'ensemble des AGV en méthane (Ahring 1995).

Dans les faits, dans un réacteur non séquencé, les températures peu élevées requises pour un bon fonctionnement des microorganismes méthanogènes (<60 °C) limitent la température utilisable pour l'hydrolyse. En effet, si l'on souhaite utiliser une température supérieure à 60 °C dans un réacteur non séquencé, la méthanogenèse sera impactée, dans la mesure où les *archae* responsables de la conversion en méthane sont peu actives au-delà de cette température. Un séquençage (c'est-à-dire une séparation des différentes phases) du réacteur permet d'utiliser des conditions de température plus élevées pour l'hydrolyse, puis de revenir à des températures compatibles avec la méthanogenèse pour la suite du procédé.

Aussi, la séparation des réactions d'hydrolyse/acidogenèse et acétogenèse/méthanogenèse apporte une solution à ces limitations et peut offrir un gain de performance. Le premier secteur peut être plus chaud, relativement acide et fortement chargé en AGV, et ce avec un temps de séjour réduit, favorisant le lessivage des populations méthanogènes au profit des acidogènes dont le temps de doublement est court, tandis que le second secteur peut présenter des conditions plus basiques, avec un temps de séjour rallongé et une charge acide moindre (Parawira *et al*., 2004).

Cette séparation des activités peut se réaliser dans le temps ou dans l'espace. Dans un réacteur de type garage, alimenté en mode batch, la biomasse présente va subir l'hydrolyse, puis entrer en acidogenèse. Ensuite, les AGV seront convertis en acétate puis en biogaz. La température peut y varier au cours du temps. Dans ce type de configuration, le mélange est inexistant, mais la circulation des métabolites et leur distribution au sein du réacteur est assurée par la percolation du jus de digestion. Dans ce cadre, la circulation et l'état de l'eau sont primordiaux, comme l'a montré André *et al.* (2015). La séparation des activités se fait dans le temps. Afin de pallier la discontinuité du procédé, plusieurs réacteurs discontinus sont placés sur le site d'exploitation avec une date de démarrage décalée de quelques jours. Ainsi la production de biogaz est-elle lissée entre les différents réacteurs. Ce type de réacteur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

présente l'inconvénient de nécessiter une manutention importante et d'offrir une faible maitrise du procédé (peu d'indicateurs disponibles).

La séparation dans l'espace est une solution qui propose un réacteur à fonctionnement continu séparé le plus souvent en deux secteurs, l'un dédié à l'hydrolyse, l'autre à la méthanogenèse. C'est la solution qui a été retenue par Arkolia Energies pour développer son procédé. Le réacteur fonctionne donc en mode continu et dispose de deux cuves communiquant par une trappe (cas de la voie épaisse) ou un réseau de pompage (cas de la voie humide). Le réacteur est ainsi alimenté quotidiennement. La matière est introduite dans le secteur d'hydrolyse, puis chemine vers le secteur méthanogène. La manutention est ainsi similaire à celle d'un réacteur infiniment mélangé, de même que la production de biogaz qui est continue.

Certains réacteurs à deux étapes sont dits « phasés en température » (*temperature phased anaerobic digester*, TPAD). Ce type de réacteur utilise un premier secteur hydrolytique, physiquement séparé d'un second secteur méthanogène. Comme expliqué précédemment, le secteur hydrolytique a généralement une température de fonctionnement supérieure à celle du secteur méthanogène, afin d'améliorer la performance de l'ensemble.

A noter que dans le cas de l'Arkométha, la séparation entre les deux secteurs n'est pas une barrière physique continue (il y a un continuum entre le contenu du premier et du second secteur), mais est liée à la nature épaisse du milieu qui empêche la matière de diffuser librement d'un secteur à l'autre.

Résumé du § 2.2

La méthanisation est une réaction complexe, relativement résiliente et qui comprend de nombreux leviers d'action du fait de sa complexité. Diverses technologies mettent en œuvre le réseau métabolique pour convertir les déchets en biogaz et digestat. Certaines technologies se démarquent en apportant des réponses innovantes, comme la voie épaisse, un processus multiétagé ou le phasage en température des compartiments, ce qui est le cas de la technologie ARKOMETHA qui fait l'objet de notre travail.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.3 Procédé Arkométha (Arkolia)

2.3.1 L'entreprise Arkolia Energies

Afin de brièvement contextualiser ce travail de recherche dans un contexte certes scientifique mais également économique et industriel, il est important de comprendre la philosophie de l'entreprise Arkolia Energies. Arkolia est une jeune entreprise qui a pour cœur de métier la production d'énergie renouvelable. Après s'être fortement développée sur le secteur photovoltaïque, l'entreprise a développé une activité de valorisation énergétique des déchets par méthanisation. Ceci a donné naissance à la filiale Métha ENR, rapidement absorbée par Arkolia. Parmi les procédés proposés par Arkolia, une solution déjà existante (procédé bi-phase en voie humide) et une technologie brevetée par l'entreprise pour traiter les déchets agricoles en bi-phase, en voie épaisse, avec une agitation pneumatique sont commercialisées. L'entreprise poursuit son développement grâce à son approche multi-sectorielle et poursuit ses travaux de recherche sur la méthanisation, tout en continuant son activité historique qu'est le photovoltaïque et en ouvrant de nouvelles voies, comme en 2016 avec l'éolien. La société comprend à ce jour une cinquantaine de salariés dont une douzaine est dévolue à la branche méthanisation (recherche, commercialisation, suivi technique).

2.3.2 Principes généraux du procédé

Le procédé Arkométha, breveté par Métha ENR, transféré par la suite à sa maison mère Arkolia Energies, est un procédé de méthanisation agricole en voie épaisse séquencé, avec phasage en température et agitation pneumatique (Figure 2.10).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

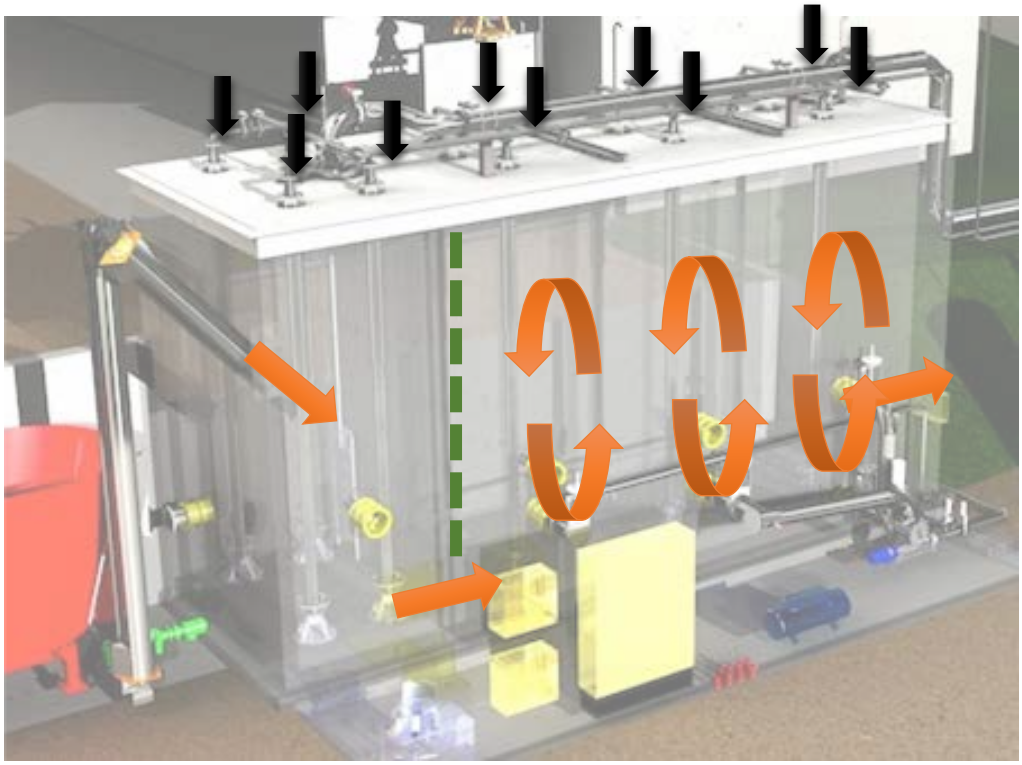


Figure 2.10 - Vue modélisée du démonstrateur industriel Arkométha de Napagèse (Tarn). L'intrant (flèches orange) est chauffé avant introduction grâce à la trémie rouge, visible sur la gauche. Le premier secteur (à gauche de la ligne pointillée verte qui indique une paroi intérieure) est celui dédié à l'hydrolyse. La matière est ensuite méthanisée dans les secteurs de droite. Sur le haut du réacteur les départs des cheminées d'agitation (flèches noires, 10 pour 250 m^3). Les cellules convectives d'agitation sont représentées par les flèches oranges en arc de cercle.

Il existe des réacteurs phasés en températures (TPAD, type procédé Novis ou digestion de boues), mais qui ne tirent pas profit de la voie sèche. Ainsi le phasage est généralement limité à deux réacteurs placés en série, la matière restant largement diluée. Ce phasage n'est pas poussé au-delà de deux secteurs car ceci obligerait à avoir plus de deux réacteurs en série avec les problématiques logistiques et techniques que cela engendre. Une séparation classique en hydrolyse/acidogenèse puis méthanisation est le schéma le plus fréquent pour les réacteurs de type TPAD.

Il existe également des réacteurs en voie sèche ou épaisse (présentés au paragraphe 1.2.3) qui permettent un volume de réacteur réduit et l'utilisation de peu ou pas d'eau de process, mais dont le fonctionnement est en mode batch (garages) ou requièrent des recirculations de jus importantes (Kompogas, Eisenmann).

Le procédé Arkométha permet de tirer avantage des deux modes. D'une part, le réacteur fonctionne en voie épaisse et requiert à ce titre peu d'eau de process et un volume de réacteur moindre, sans nécessiter forcément de recirculation. La progression de la matière est

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

présentée sur la Figure 10. La matière est introduite après mise en température dans une trémie malaxeuse au niveau du premier secteur du réacteur. Ce secteur est thermophile à hyperthermophile (55 °C à 65 °C). La matière introduite réside en moyenne 4 jours dans ce secteur dit « d'hydrolyse ».

En sortie de ce secteur d'hydrolyse, la matière passe par une trappe qui la mène en entrée du secteur méthanogène. Ce secteur est plus grand car il possède un temps de séjour hydraulique de 16 jours pour permettre à la méthanisation de se dérouler. Le système d'agitation pneumatique est présent dans les deux secteurs. La diminution du taux de MS à mesure que la matière s'approche de la sortie souligne l'intérêt d'une agitation réglable, chaque cheminée d'injection étant pilotable de façon individuelle. Le fait d'être en matière épaisse peut amener à considérer ce secteur comme une succession de sous-secteurs, comme évoqué sur la Figure 2.10 et souligné dans le paragraphe 2.3.4.

En fin de processus, le digestat peut être maintenu dans un post digesteur pour finaliser l'extraction du potentiel bio-méthane, ou utilisé pour un retour au sol.

A noter que les cheminées peuvent également permettre l'introduction de matière à tous les endroits du réacteur en cas de déséquilibre constaté par exemple. Toutefois, le fonctionnement du réacteur est continu et ne requiert pas nécessairement de recyclage de digestat pour l'inoculation dans le cas où des fumiers ou lisiers sont utilisés comme intrants.

2.3.3 Séquençage poussé et temps de séjour

Les réacteurs séquencés s'appuient habituellement sur 2 secteurs, l'un étant dévolu à l'hydrolyse et l'acidification, le suivant opérant la conversion en méthane. Le recours à la voie épaisse dans un réacteur TPAD permet de considérer qu'il y a en réalité plus de deux secteurs. En effet, au sein des deux secteurs séparés physiquement et dont les conditions réactionnelles sont différentes (temps de séjour, température), existent de nombreux environnements locaux qui sont rendus possibles par les faibles transferts de matière. La voie épaisse limite fortement ces transferts de matière, l'état de l'eau étant très différent en voie épaisse comparativement à la voie humide (Bollon *et al*. 2013). Les métabolites ne diffusent plus et l'agitation devient le principal régulateur des transferts de matière et donc modulateur de la compartimentation du réacteur.

S'il est aisé conceptuellement de se représenter une myriade de petits environnements locaux interagissant à leurs frontières, la mise en œuvre industrielle et expérimentale requiert une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

approche plus pragmatique. Ainsi le premier secteur (hydrolyse) est appréhendé, pour le procédé Arkometha, comme l'assemblage de deux sous-secteurs, et le second secteur (méthanogenèse) comme celui de trois sous-secteurs. La répartition des temps de séjour dans cette configuration initiale est donc la suivante (Figure 2.11):



Figure 2.11 – Répartition des temps de séjour – Procédé Arkométha. En orange, les secteurs hydrolytiques, en bleu les secteurs méthanogènes. Les sous-secteurs oranges sont physiquement séparés des sous-secteurs bleus.

Cette sectorisation poussée doit permettre d'avoir des conditions particulières pour chaque sous-secteur, en particulier en termes de dynamique des populations microbiennes, de pH, de concentration en divers métabolites (AGV, NH_4^+). Dans la mesure où les agitations sont modulables et le procédé continu, il est possible d'inoculer chaque secteur grâce à ses voisins et ainsi essayer de favoriser le développement d'une population par rapport à une autre.

Comme présenté ci-avant, le temps de séjour du procédé a été estimé initialement à 19 jours. Ceci a été établi par Arkolia Energies sur la base des travaux existants sur les réacteurs phasés en température. Ce temps de séjour est à comparer avec les temps de séjour usuels rencontrés en méthanisation agricole qui sont de l'ordre de 40 à 60 jours. Aussi, le temps de séjour envisagé est relativement court, et est permis par le séquençage du réacteur qui peut favoriser des conditions optimales sur chaque étape du processus, conduisant à une plus rapide dégradation du substrat. Un des objectifs de ces travaux est de comprendre comment les temps choisis permettent une dégradation efficiente du déchet traité, afin d'obtenir un rendement volumique optimal.

2.3.4 Agitation pneumatique

Nous avons vu que l'agitation occupe un rôle primordial dans la digestion en voie sèche. L'injection de biogaz sous pression est déjà utilisée dans le procédé Valorga. Si l'idée ici est relativement proche, avec une application sur un substrat agricole, la mise en œuvre diffère nettement. Là où le gaz est envoyé par une myriade de petits injecteurs situés à la base du réacteur sur le procédé Valorga, un nombre réduit de cheminées est utilisé dans le procédé Arkométha. Ces cheminées plongent du plafond jusqu'à quelques centimètres du fond de cuve, avec un volume couvert par chaque cheminée très supérieur (Figure 2.12). Ceci a pour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

effet de concentrer le biogaz injecté en un point précis ce qui applique au contenu du réacteur une contrainte importante. C'est précisément cette contrainte qui permet la mise en mouvement de l'ensemble du contenu du digesteur, du fait du comportement non newtonien de la matière.

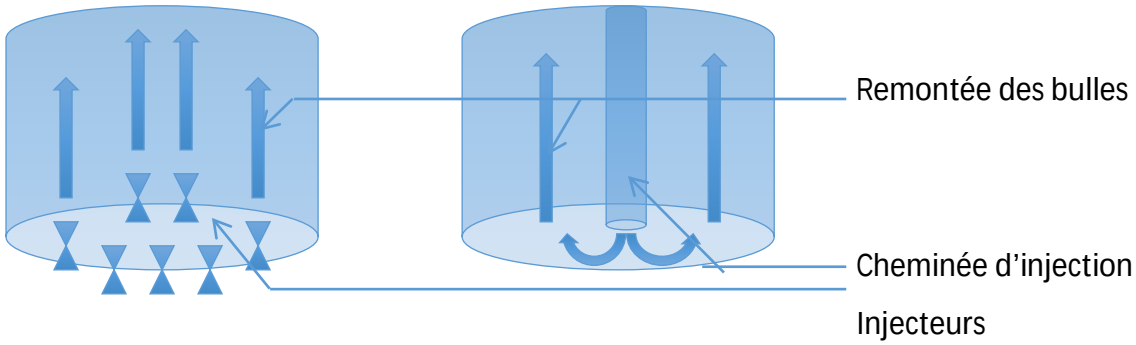


Figure 2.12 - Agitation en voie sèche. Illustration du procédé Valorga (à gauche) et procédé Arkométha (à droite). Les densités d'injecteurs et les formes de réacteurs sont illustratives.

L'agitation du procédé ArkoMétha permet de créer une cellule convective quasi cylindrique de quelques mètres de diamètre autour de la cheminée, ce qui permet de préserver la sous-sectorisation induite par la texture épaisse du contenu du réacteur. Selon l'intensité de l'agitation (volume injecté et pression d'injection) il est possible d'agiter modérément au sein de la cellule convective uniquement en évitant les effets de mélange avec les secteurs voisins (voir Figure 2.13 en vert) , alors qu'une agitation plus importante permettra d'ensemencer les secteurs voisins ou de partager avec eux les métabolites présents dans le sous-secteur (voir Figure 2.13 en jaune). Nous avons là un procédé hautement contrôlable, mais qui requiert pour ce faire une connaissance fine des agitations et des activités microbiennes propres à chaque sous-secteur.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

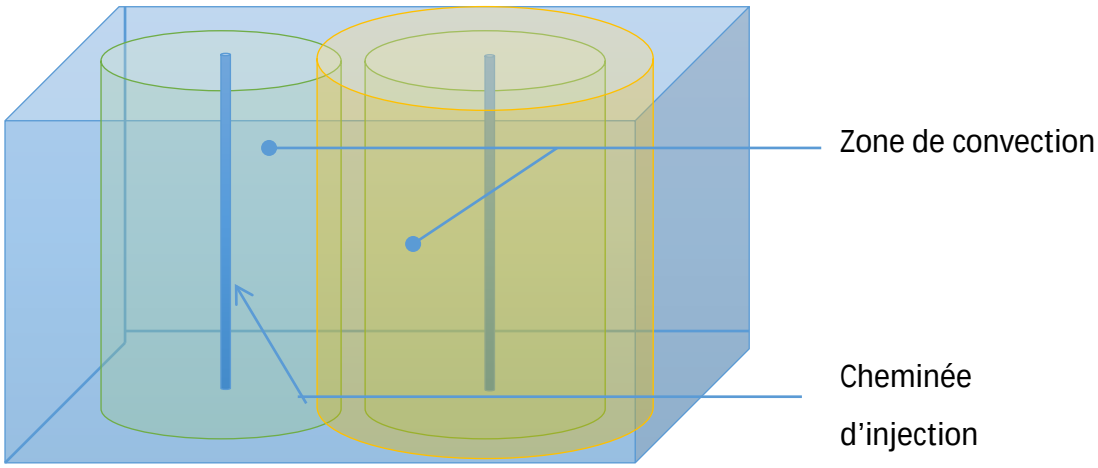


Figure 2.13 - Agitation sur le procédé Arkométha, en vert sur la gauche une agitation du sous-secteur, en jaune à droite une agitation du sous-secteur avec débordement sur le sous-secteur voisin

Par ailleurs, le système d'agitation pneumatique réglable en intensité du procédé Arkométha permet d'éviter les accumulations d'inertes en fond de réacteur et de moduler l'inoculation des secteurs d'entrée par les secteurs de sortie.

L'agitation pneumatique apporte un intérêt important en termes d'entretien puisqu'aucune partie mobile n'est présente dans le réacteur, ce qui réduit la probabilité de casse mécanique liée à l'agitation.

Ce système d'agitation et son interaction avec la matrice complexe que sont les fumiers et lisiers en fermentation a fait l'objet d'une thèse à part entière conduite au Laboratoire de Rhéologie et des Procédés de Grenoble par Sami Ruz, sous la co-direction de Albert Magnin et Hassen Benbelkacem. Cette thèse est le pendant rhéologique du présent travail ; les deux thèses sont financées, supervisées et coordonnées par Arkolia Energies dans le cadre de conventions CIFRE.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Résumé du § 2.3

De nombreuses technologies cohabitent actuellement, chacune ayant des avantages et inconvénients. Dans ce contexte, Arkolia Energies porte une nouvelle technologie qui conjugue de nombreux avantages au sein d'un seul procédé : séquençage du réacteur et phasage en température, agitation pneumatique, voie épaisse, fonctionnement continu sans nécessité de recirculation.

Les principales spécificités sont la succession de plusieurs secteurs phasés en température et une hydrolyse mieux contrôlée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.4 Réacteurs phasés en température (TPAD)

2.4.1 Effet de la température sur les différentes étapes de la méthanisation

Les processus chimiques sont connus pour être accélérés par l'élévation de température (Loi d'Arrhénius). Les systèmes microbiens complexes n'échappent pas à cette tendance. En effet, même si chaque système enzymatique microbien possède sa propre température optimale de fonctionnement, la grande biodiversité des écosystèmes de méthanisation permet d'exprimer ces optima sur une large gamme de température, même si bien sûr des limites physiologiques existent dans les domaines extrêmes (au-delà de 70°C par exemple).

Il a été montré par de nombreux auteurs et sur divers substrats que la température favorise la solubilisation de la DCO introduite dans le réacteur (Donoso-Bravo et al. 2009; Veeken & Hamelers 1999; Ge et al. 2011a; Wu et al. 2016). Une fraction plus importante de la DCO solubilisée en sortie du secteur hydrolytique est favorable à une digestion rapide dans la suite du procédé, les composés étant déjà sous leur forme soluble. Ceci sera détaillé dans le paragraphe 2.5.2, mais il est intéressant de noter que les améliorations les plus marquées ont lieu entre 50 °C et 70 °C.

Une température élevée peut donc être recherchée pour améliorer la vitesse de l'hydrolyse, notamment lorsque cette dernière constitue l'étape limitante de la méthanisation, comme cela est le cas de matières organiques complexes telles que les fumiers, lisiers et végétaux. Nous verrons cela plus en détail dans la partie 2.5 dédiée à l'hydrolyse.

Par ailleurs, le séjour de la matière à une température relativement élevée permet une hygiénisation du substrat. La température est certes inférieure à celle de 72°C usuellement utilisée en pasteurisation mais le temps de séjour permet d'envisager une action d'hygiénisation satisfaisante. Cette hygiénisation pourrait permettre à terme une utilisation du digestat comme un fertilisant agricole ou un amendement organique avec un cadre d'utilisation plus flexible qu'actuellement où le digestat conserve le statut de déchet et est donc soumis à un plan d'épandage.

Cependant, la phase méthanogène de la méthanisation peut être plus fragile lorsqu'elle fonctionne à des températures élevées. En effet, bien que les cinétiques demeurent élevées, les réacteurs méthanogènes thermophiles sont connus pour une plus grande sensibilité aux inhibitions par l'ammoniac, en raison du décalage de l'équilibre acido-basique NH_3 / NH_4^+. Il

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

peut donc être intéressant de mettre en œuvre un phasage en température afin, d'une part, d'améliorer la vitesse d'hydrolyse par des températures élevées et, d'autre part, de permettre une production de méthane plus stable à des températures plus basses.

La première caractéristique des TPAD est d'être des réacteurs fractionnés, comportant plusieurs secteurs. Nous avons vu que dans le cadre de la voie épaisse, la notion de secteur peut dépasser celle des compartiments physiques constituant le réacteur. La seconde caractéristique est d'avoir un couplage de deux températures différentes, afin de favoriser la performance comparativement à un système équivalent à une seule étape et donc une seule température.

2.4.2 Performances des réacteurs multiétapes

La production de biogaz sur un système isotherme thermophile (55 °C) traitant du fumier avec une séparation en deux phases a été étudiée (Boe & Angelidaki, 2009). Dans ce cas, la première phase était plus longue (80 à 90 % du temps de séjour, assimilable à un réacteur classique en infiniment mélangé), suivi d'une seconde phase plus courte (10 à 20 % du temps de séjour). Ce type de configuration a été comparé à un réacteur mono-étape de temps de séjour identique. Il en ressort un bénéfice de production, de l'ordre de 11 %. Ceci indique que pour la phase méthanogène, le recours à la segmentation du réacteur et donc à des conditions spécifiques, et en particulier de conditions microbiologiques adaptées permet une amélioration du rendement. C'est ce qui est visé dans la méthanisation en voie épaisse continue. Chaque sous-secteur doit permettre à des microbiotes adaptés de se développer, sans préjudice des populations voisines.

D'autres auteurs (Jiang *et al.,* 2005) soulignent que le recours à un procédé bi-étapes permet de lever certains leviers d'inhibition comme l'inhibition de la méthanogenèse par des concentrations d'AGV trop élevées ou un pH trop bas, problématiques lorsque les conditions du milieu sont partagées pour l'ensemble des phases de la méthanisation.

A contrario, d'autres études (Veeken & Hamelers, 1999) signalent que l'accumulation d'AGV recherchée lors d'un séquençage du procédé est de nature à inhiber non seulement la méthanogenèse lorsque la matière hydrolysée entre dans le secteur méthanogène, mais également l'hydrolyse au sein même du premier secteur. Ce risque est augmenté lors de l'utilisation d'un procédé séparant hydrolyse/acidogenèse et méthanogenèse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Facteur de risque supplémentaire déjà évoqué au paragraphe 2.2.3, la voie épaisse limite la diffusion des métabolites, causant localement notamment des accumulations d'AGV et des baisses de pH, néfastes au bon déroulement de l'hydrolyse.

Entre les bénéfices souhaités et les risques encourus, des études ont testé des configurations homologues afin de montrer l'intérêt de l'une ou l'autre des solutions. Ainsi, de nombreuses références font état des bénéfices du système TPAD. La dynamique des populations microbiennes est mise en avant (Lv *et al*., 2010, Lv *et al*., 2013b, Pervin *et al*., 2013), avec la démonstration que chaque secteur permet le développement d'une population adaptée, via notamment une réduction de la pression sélective et des conditions favorables. Les températures et les temps de séjour sont étudiés pour identifier les combinaisons optimales pour l'ensemble du réacteur.

2.4.3 Répartition des temps de séjour entre les différents secteurs

Généralement, la répartition des secteurs propose un secteur dédié à l'hydrolyse et l'acidogenèse, et un second secteur dévolu à l'acétogenèse et la conversion en méthane. Comme expliqué précédemment (§ 2.2.1) le secteur hydrolytique aura un temps de séjour plus court, une température plus élevée et un pH neutre à légèrement acide, tandis que le secteur méthanogène aura un temps de séjour plus long, une température plus basse et stable et un pH légèrement basique et stable.

Plus que les temps de séjours de chaque secteur, c'est le rapport entre ces temps de séjour qu'il importe de définir à la construction d'une unité industrielle. En effet, une fois le réacteur complet construit il est extrêmement difficile voire impossible de modifier le rapport des temps de séjour. Le temps de séjour global peut être ajusté en augmentant ou en diminuant la charge quotidienne, mais le rapport est fixé.

Ainsi, les temps de séjour et leur distribution au cours du procédé sont guidés par les dynamiques des populations microbiennes et leur activité, ainsi que les contraintes économiques. Le temps de séjour en hydrolyse doit être assez court pour favoriser l'activité hydrolytique et acidogène aux dépens de l'activité de conversion en méthane, mais assez longue pour permettre une hydrolyse correcte ; le temps de séjour en méthanogenèse doit être suffisamment long pour permettre une conversion la plus complète possible des AGV et de la DCO soluble en biogaz, sans compromettre la productivité du réacteur. L'ensemble doit avoir un temps de séjour suffisant pour extraire le potentiel énergétique, sans pour autant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

grêver la rentabilité du réacteur, chaque jour de temps de séjour coûtant en cuve supplémentaire, en entretien, en immobilisation du digestat.

A ce stade, il est important de mentionner qu'une performance hydrolytique optimale ne veut pas nécessairement dire une hydrolyse maximale. En effet, le recours à deux secteurs peut avoir pour but de séparer la phase d'hydrolyse de celle de méthanisation. Pour gérer un flux riche en AGV en sortie du premier secteur par exemple, pour limiter la production de biogaz dans ce même secteur, pour favoriser le développement de populations hydrolytiques et acidogènes sans subir la pression des méthanogènes ou encore pour obtenir une consistance souhaitée. Ainsi, le fonctionnement optimal recherché peut être celui qui donnera l'hydrolyse la plus poussée ou bien un flux d'AGV maximal, ou encore une texture adéquate.

Pour le temps de séjour en méthanisation, là encore l'équilibre est à trouver entre une valorisation maximale de la matière organique qui requiert un temps de séjour plus long, une recherche d'efficience où chaque mètre cube marginal doit apporter du biogaz de façon proportionnée, et un maintien des propriétés agronomiques (de l'apport en azote en particulier) en vue d'un retour au sol des digestats.

Le temps de séjour en hydrolyse est généralement compris entre 1 et 4 jours, selon les substrats et les températures utilisées. Les substrats très fermentescibles produisent des AGV au bout de quelques heures, ce qui rend les réacteurs à temps de séjour très courts intéressants, mais la matière plus complexe est, elle, relativement peu solubilisée. Les temps de séjour au-delà de 2 jours permettent une meilleure hydrolyse des substrats complexes et voient aussi apparaître des productions de biogaz non négligeables.

Toutefois, des travaux (Roberts *et al.*, 1999) ont étudié sur des boues primaires l'influence d'un compartiment hydrolytique avec un temps de séjour très court (de 4 à 12 heures) en thermophilie, suivi d'un digesteur mésophile. Il en résulte que même ce temps de séjour très court apporte un bénéfice comparativement à un réacteur en une seule étape. Toutefois les performances en termes d'élimination de la MV sont en deçà de ce qui est retrouvé dans d'autres travaux. Enfin, la variation de 8 h à 12 h apporte peu de changement.

Le temps de séjour constaté pour le second secteur des TPAD est généralement compris entre 12 et 16 jours. Au total, le temps de séjour est donc de l'ordre de 15 à 20 jours, ce qui est relativement faible alors que les performances sont semblables à celles des réacteurs humides. Ainsi, une étude portant sur la digestion de boues mixtes (Han *et al.*, 1997) montre qu'un réacteur de type TPAD permet d'avoir un temps de séjour réduit de moitié par rapport

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

à un réacteur en une étape, en conservant des performances similaires, voire meilleures (Figure 2.14).

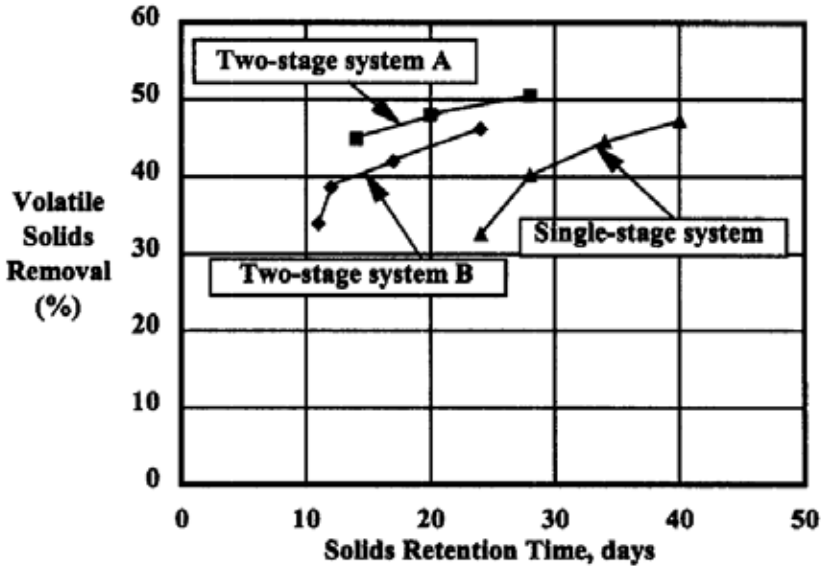


Figure 2.14 – Comparaison de la performance de traitement de boues mixtes entre un système à une étape à 35 °C (Single-stage system) et deux système TPAD phasé à 55 °C / 35 °C (29 % du TSH dédié à l'hydrolyse pour le système A, 17 % pour le système B). D'après Han *et al.*, 1997.

Une étude sur les boues primaires (Riau *et al.*, 2010) s'est intéressée à l'importance des temps de séjour. Etudiant des systèmes à 15 j + 15 j, 5 j + 15 j, 3 j + 15 j, et 3 j + 12 j, et un contrôle à 15 j, les auteurs ont montré que la meilleure combinaison était la plus courte, avec un taux d'élimination de la MV de 87 %, identique à celui de la combinaison 3 j + 15 j, et supérieure à ceux des combinaisons 5 j + 15 j et du contrôle 15 j (78 % et 40 % respectivement). Le rendement en méthane mesuré sur la meilleure combinaison est de 0,62 $L_{CH4}.g_{MV}^{-1}$.

2.4.4 Phasage en température

Le recours à des températures différentes est permis par la structure du procédé bi ou multi-étagé. La matière peut être chauffée pour l'hydrolyse puis placée à une température plus basse ou pas pour la méthanisation. Comme évoqué dans le paragraphe précédent, ce phasage en température apporte un gain réel malgré des temps de séjour totaux plus faibles (Han *et al.*, 1997) voire même des temps de séjour en hydrolyse extrêmement réduits (Roberts *et al.*, 1999). Un comportement similaire a été rapporté par Harikishan & Sung (2003) et Sung & Santha (2003) dans des travaux sur la digestion des fumiers bovins. Ces travaux ont utilisé

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

des fumiers allant de 3,5 à 14,5 % de MS, avec un décrochage de la performance autour de 10,5 % de MS, comme évoqué dans le paragraphe 2.2.3.

Outre les gains de performance détaillés ci-avant ainsi que dans les paragraphes suivants spécifiques à l'hydrolyse, le phasage en température porte un réel intérêt pour l'hygiénisation des intrants. L'étude de Han *et al.* (1997) sur des boues primaires montre que le passage d'un procédé en une étape à un procédé de type TPAD avec une hydrolyse à 55 °C pendant 4 j permet une réduction des coliformes totaux et fécaux nettement meilleure. D'un taux d'élimination de 90 %, on arrive pour un temps de séjour réduit de moitié à un taux d'élimination de l'ordre de 99,999 %. Dans la mesure où le digestat dans le cadre de la méthanisation agricole est amené à être valorisé par un retour au sol, cet avantage procuré par les procédés TPAD est très intéressant.

Si l'on s'intéresse aux températures choisies pour les compartiments et leur influence sur l'évolution de la performance au cours du procédé, il apparaît que dans le cas d'un secteur d'hydrolyse fonctionnant à 55 °C et d'un secteur méthanogène à 35 °C, la majorité du biogaz est produit dans le premier secteur, qui est également celui qui permet l'élimination d'une grande partie de la MV, alors qu'une configuration isotherme en plusieurs compartiments à 35 °C n'apporte pas ce gain (Kim *et al.*, 2004). Cette forte production dans le premier secteur est aussi observée lorsque le substrat à digérer est un fumier bovin (Sung & Santha 2003).

Le recours à un premier compartiment au-dessus de 50 °C permet donc un gain substantiel. De nombreuses études montrent que c'est l'action du premier compartiment qui permet l'amélioration de la performance. Cette amélioration semble liée à la meilleure solubilisation de la matière à ces températures, mais aussi à une augmentation de la cinétique de production de méthane dans le second secteur, ou encore une meilleure biodégradabilité des substrats (Ge *et al*., 2011b; Ge *et al.*, 2010; Ge *et al.*, 2011a).

Concernant l'influence de la température du premier secteur sur l'ensemble du procédé, les travaux de Lv *et al.*, (2013) sont intéressants. En travaillant sur un système TPAD (5 j + 10 j) avec du fumier à 11,2 % de MS et un compartiment méthanogène mésophile, ils ont montré qu'une température de 50 °C, 55 °C ou 60 °C pour le secteur d'hydrolyse ne changeait pas drastiquement la performance de ce dernier. En effet, les débits de biogaz et les taux d'élimination de la MV sont peu corrélés au paramètre température. Toutefois, une différence notable apparaît sur la production de méthane dans ce premier secteur : le fonctionnement à 50 °C et 60 °C est plus efficace qu'à 55 °C (+36 %). Cette différence est retrouvée dans le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

compartiment mésophile. Ainsi, la performance de l'ensemble est-elle plus performante à 50 °C et 60 °C qu'à 55 °C. Les auteurs soulignent qu'à performances similaires il est naturellement plus opportun de travailler à 50 °C. Enfin, il est intéressant de noter que contrairement à ce qui a été observé sur d'autres travaux cités en début de paragraphe, moins d'un tiers de la production de méthane est attribuée au premier secteur. Ceci est surprenant compte tenu du temps de séjour relativement important en hydrolyse (5 j) et relativement contenu en méthanogenèse (10 j). Il aurait été extrêmement intéressant d'avoir dans le cadre de ces travaux un réacteur de 15 j en une étape digérant le même substrat afin de quantifier l'apport du secteur d'hydrolyse.

Le choix d'une température plus élevée en hydrolyse permet de piloter le réacteur. Avec une température mésophile, le gain apporté par le TPAD relève généralement du simple flux piston et est mineur. En revanche, avec une hydrolyse thermophile (55 °C) ou hyperthermophile (65 °C et plus), la différence de comportement avec le compartiment suivant peut devenir importante.

Du fait de la température plus élevée, les populations microbiennes évoluent et s'adaptent, favorisant une activité hydrolytique, acidogène aux dépens de l'activité méthanogène. Une température inférieure à 70 °C pourra permettre à une activité méthanogène de subsister, bien qu'affectée par la température, alors qu'au-delà elle sera strictement inhibée (Lee *et al.* 2009). Ainsi, plus la température sera élevée, plus la population hydrolytique et acidogène prendra le dessus sur la population méthanogène. Toutefois, cette domination liée à une température en augmentation ne présage pas nécessairement d'une activité hydrolytique qui augmenterait linéairement avec la température (Ge *et al.* 2011a).

Comme indiqué précédemment, le recours à un procédé phasé en température augmente le risque d'accumulations de métabolites et en particulier d'AGV, pouvant inhiber l'hydrolyse à forte concentration locale. Supprimer la présence du microbiote méthanogène dans le secteur d'hydrolyse revient à supprimer une voie de réduction des concentrations d'AGV et peut amener à une inhibition de l'hydrolyse. Ceci peut être souhaité, mais cela requiert alors un mélange parfaitement maîtrisé et limite le temps de séjour car les AGV s'accumulent dès les premières heures.

Une température en hydrolyse comprise entre 55 °C et 65 °C permettra de bénéficier des avantages des réacteurs TPAD en limitant le risque d'accumulation et de déséquilibres locaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

A noter également que le recours à des températures élevées induit dans le compartiment méthanogène une charge acide importante à traiter en entrée de secteur méthanogène.

La température choisie pour la méthanogenèse doit permettre une conversion de la matière hydrolysée dans un délai aussi court que possible, sans compromettre les valeurs agricoles du digestat ni le rendement énergétique ou la stabilité du processus complet. Là encore la température joue un rôle primordial en jouant sur la sélection des espèces. Les *archea* méthanogènes sont bien plus sensibles aux variations de température et de pH que les populations du premier secteur.

Ainsi, la température dans le second secteur doit être aussi constante que possible (Moletta, 2002a). Les variations de température induites par l'entrée de la matière hydrolysée doivent être limitées et contrôlées. Des systèmes d'échangeurs thermiques placés entre les deux secteurs peuvent permettre de récupérer les calories et de les réinjecter dans le premier secteur, mais une solution plus simple est de limiter la différence de température.

Une méthanogenèse mésophile sera moins rapide qu'une méthanogenèse thermophile, sans pour autant qu'il n'y ait de seuil marqué comme en hydrolyse. La conversion en méthane est grandement affectée par les concentrations de certains inhibiteurs. Les deux plus importants sont les AGV et le couple ammonium/ammoniac. Le cas des AGV a été évoqué précédemment, avec notamment les problématiques liées à la voie épaisse et l'utilisation de températures hyperthermophiles en hydrolyse. Pour l'ammonium, la problématique est qu'une forte concentration est souhaitable pour une valorisation agricole du digestat, mais qu'au-delà de 8 $g.L^{-1}$, l'ammonium inhibe l'acidogenèse (Lü *et al*. 2008) et dès 3 $g.L^{-1}$ elle inhibe la méthanisation (Moletta 2002a).

La concentration d'ammonium dans le milieu est influencée certes par la qualité de l'intrant et en particulier la proportion de protéines qu'il comporte, mais également par la température, puisque le pKa du couple NH_3/NH_4^+, situé à 9,3 à 20 °C, baisse quand la température augmente. Ainsi, à des températures plus élevées, une fraction plus importante de l'azote peut passer sous forme NH_3 et ainsi être perdue dans le biogaz et causer une toxicité accrue. Le pH entre également en ligne de compte, puisqu'un pH moins basique favorisera la conservation de l'azote dans le milieu. L'intérêt du pilotage des deux secteurs est alors manifeste, l'acidité maitrisée du premier secteur pouvant être intéressante pour réguler le pH et donc le flux d'azote dans le second secteur. Une température plus élevée dans le premier secteur produira un hydrolysat plus acide, qui pourra être méthanisé à une température

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

également relativement haute, tout en conservant un pH peu basique et permettant la conservation de l'azote.

Résumé du § 2.4

Le phasage en température d'un réacteur de méthanisation permet d'apporter un gain en productivité et permet un pilotage plus fin du procédé. Là encore, la partie hydrolytique est dominante car elle conditionne les conditions de méthanisation : température, charge acide et pH de l'hydrolysat.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.5 Hydrolyse dans le cadre de réacteurs TPAD

L'hydrolyse est définie comme « Décomposition chimique d'une substance par l'action directe ou indirecte de l'eau, de façon qu'il apparaisse de nouvelles molécules. » (Centre National de Ressources Textuelles et Linguistiques, 2016). Aussi est-elle essentielle dans la réaction complexe de méthanisation où l'objectif est de dégrader des substrats complexes et enchevêtrés en méthane, dioxyde de carbone et autres composés. Cette hydrolyse est importante à deux titres.

D'une part, elle permet de réduire la complexité d'accès aux macromolécules et donc d'augmenter leur biodisponibilité. D'autre part, la phase terminale de l'hydrolyse, la solubilisation, permet d'avoir des molécules suffisamment petites pour passer de l'état de particule à celui de composé en solution. La contribution à l'augmentation de la biodisponibilité est difficilement mesurable, alors que la solubilisation est relativement aisée à mesurer. Ainsi est-il fréquent que les études analysent les performances du compartiment d'hydrolyse sur le critère principal de la solubilisation.

L'hydrolyse est la première étape de la méthanisation et c'est à elle qu'est dévolu le premier secteur des TPAD. Comme évoqué au paragraphe précédent, l'hydrolyse est le plus souvent étudiée uniquement sous l'aspect de la solubilisation de la matière ou bien en tant que prétraitement intégré ou non à un procédé de méthanisation permettant d'améliorer la cinétique de dégradation ultérieure. Peu d'études intègrent ces deux approches.

Malgré le manque de connaissances combinant les deux aspects de l'hydrolyse, de nombreux éléments nous informent quant aux facteurs impactant cette réaction. En effet, l'hydrolyse étant un phénomène extracellulaire, elle est conditionnée à la production d'enzymes par les microorganismes en présence, les caractéristiques du milieu (pH, pouvoir tampon, concentrations de métabolites), l'accessibilité de ces dernières au substrat à dégrader. Par ailleurs la question des phénomènes abiotiques peut se poser lorsque l'on travaille à des températures élevées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.5.1 Temps de séjour

Avant de traiter les conditions opérationnelles spécifiques à ce secteur, il est intéressant d'analyser le rôle du temps de séjour. Ce dernier est plus court que celui requis par la méthanogenèse, mais la bibliographie indique des temps de séjour pour ce premier secteur très variables : de quelques heures à 8 jours.

Pour un substrat simple et déjà soluble (glucose), l'acidification se produit dès les premières heures (Horiuchi *et al*. 2002). Un constat similaire a été fait sur un substrat de résidus de pommes de terre (Parawira *et al.* 2004). Ainsi, le temps de séjour semble pouvoir être réduit très fortement tout en permettant l'apparition d'AGV. Ceci montre que sur des substrats simples et facilement fermentescibles, le passage de la matière soluble à la forme AGV se fait très rapidement.

Toutefois, un manque certain de consensus quant à l'influence du temps de séjour est soulevé par certains auteurs (Demirel & Yenigun 2004). Leur étude souligne que derrière ce manque de consensus, la complexité du substrat est un facteur dont va dépendre l'influence du temps de séjour. Sur un substrat simple, les AGV seront rapidement observés et leur concentration pourra croître sans fléchir, alors qu'en présence d'un substrat plus complexe, composé de réseaux enchevêtrés, le temps de séjour requis est allongé.

Cette observation est appuyée par d'autres études ((Sans *et al.* 1995b) et (Sans *et al.* 1995a)) qui ont montré sur des substrats de type OMR (Ordures Ménagères Résiduelles) qu'un allongement du temps de séjour de 2 à 6 j était favorable, avec notamment un doublement de la concentration d'AGV en sortie de réacteur. Ce phénomène a été observé en conditions mésophiles et thermophiles. Les auteurs notent toutefois qu'un allongement du temps de séjour en hydrolyse ne se fait pas sans conséquence économique. En effet, cela suppose un volume dédié plus important et donc un coût plus élevé.

Ceci indique bien que le rôle du premier secteur dépasse la conversion rapide de la matière organique facilement solubilisable en AGV. Un rôle de réduction du degré de polymérisation des longues chaines glucidiques et de la complexité des réseaux protéiques est dominant lors du traitement de substrats complexes. La phase de conversion de la matière catabolisée en matière soluble puis en AGV semble n'être que la partie mesurable et donc visible de ce secteur du procédé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans le cadre de la présente thèse, les temps de séjour utilisés seront donc de l'ordre de 2 à 4 j, le substrat utilisé étant intrinsèquement complexe. Des temps de séjour plus courts (quelques heures) ne permettraient probablement pas de rendre la matière suffisamment biodisponible pour la suite du procédé, et un temps de séjour rallongé n'est pas souhaitable du point de vue de l'exploitation industrielle. En effet, chaque jour supplémentaire coûtant du volume de réacteur il doit donc apporter une valeur ajoutée, et c'est la réduction du temps de séjour qui est visée, sans toutefois compromettre l'action hydrolytique ni sa stabilité.
L'ordre de grandeur du temps de séjour étant posé, la première variable influant sur ce secteur du procédé est la température.

2.5.2 Rôle de la température

La température a une action extrêmement importante. D'une part sur les cinétiques réactionnelles du fait de la loi d'Arrhenius lorsque les températures restent dans une gamme mésophile ou légèrement thermophile (Veeken 1999), mais aussi et surtout sur les équilibres microbiens. En effet, selon les températures, les populations microbiennes favorisées seront très différentes, et les activités métaboliques associées également. L'importance de la température comme paramètre de procédé en hydrolyse est primordiale. (Ge *et al.,* 2011) ont montré sur un substrat de boues activées que la température avait un effet prédominant comparé au temps de séjour. Ceci est visible sur la Figure 2.15, avec une production de méthane en déclin à mesure que la température augmente, une solubilisation moindre à 50 °C qu'aux températures supérieures ou égales à 60 °C, et donc une différence plus marquée entre les différentes températures qu'entre les différents temps de séjour.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

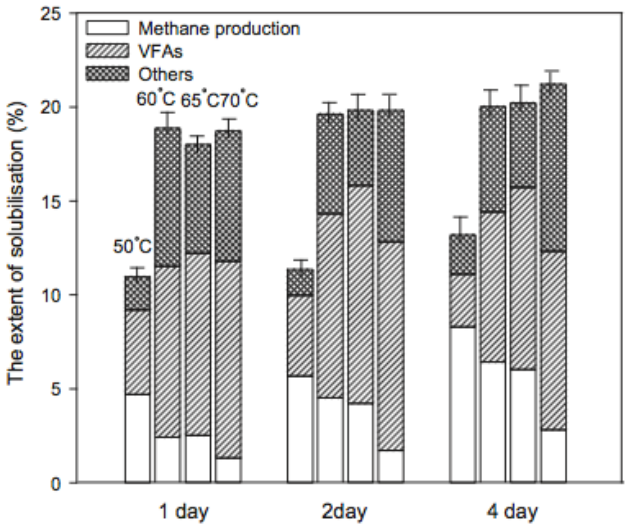


Figure 2.15 – Effets de la température (de 50 à 70°C) et du temps de séjour (de 1 à 4j) sur l'hydrolyse d'un substrat de type boues activées. (Ge *et al.*, 2011)

Ces populations microbiennes ayant un développement différent selon la température, cette dernière a un rôle majeur dans le pilotage d'un bioréacteur. En effet, à chaque température, la pression sélective va s'appliquer à l'ensemble du consortium microbien présent, favorisant tantôt une population, tantôt une autre. Ceci est facilement mesurable par SSCP ou qPCR (Lee, Hidaka *et al.* 2009, Pervin *et al.* 2013), mais l'inventaire des populations en présence renseigne peu sur l'activité spécifique d'un secteur, dans la mesure où une population importante en nombre n'a pas nécessairement une action catabolique intéressante pour le processus. Une approche transcriptomique pourrait apporter une information plus précise sur ce point.

Toutefois, une approche par la fin du processus, c'est à dire les concentrations des métabolites retrouvés dans le milieu, permet d'appréhender l'influence de la température sur le processus. Ainsi, Lee *et al.* (2008) ont montré en voie humide sur un support de résidus alimentaires qu'il y avait des seuils de températures au-delà desquels le métabolisme était fortement impacté. En particulier concernant le rendement hydrolytique qui chute entre 70 °C et 80 °C, passant de 43 % à 21 %, tandis que l'hydrolyse des protéines augmente (de 26% à 31%). De même, la production de méthane décroît au-dessus de 55 °C, et est nulle à 73 °C. Enfin, certaines familles microbiennes ne parviennent pas à se développer au-delà de certains seuils également, favorisant les populations acidogènes par élimination des méthanogènes au-dessus de 73 °C. Ainsi, une température élevée semble favoriser l'hydrolyse des substrats très protéiques (effluents d'élevages porcins ou avicoles), mais semble moins intéressante pour des substrats plus équilibrés, notamment avec un apport glucidique important.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

L'hydrolyse acide d'un substrat de type résidus organiques d'OM en conditions mésophiles (37 °C) et thermophiles (55 °C) a été étudiée dans un système piston, relativement proche dans son fonctionnement d'un réacteur en voie épaisse (Sans *et al*. 1995a; Sans *et al.* 1995b). Les résultats montrent une moindre concentration d'AGV en sortie de procédé à 55 °C pour des conditions voisines (charge organique de l'ordre de 40 $g.L^{-1}.j^{-1}$, temps de séjour de 4 j). Toutefois, l'étude se focalisant sur la concentration d'AGV en sortie, la production de biogaz n'a pas été suivie. Il est possible qu'une fraction des AGV produits ait été éliminée via le biogaz, et que la performance hydrolytique soit meilleure qu'observée. Par ailleurs, en conditions thermophiles, l'ajout d'inoculum était nécessaire pour conserver un flux d'AGV en sortie satisfaisant. Ceci montre l'importance de mesurer l'ensemble des produits de sortie quand cela est possible afin d'établir un rendement signifiant dans le cadre de la méthanisation.

Une étude portant sur divers biodéchets (paille, écorces, feuilles, herbe…) a montré qu'une température passant de 20 °C à 40 °C permettait une augmentation importante de la constante d'hydrolyse (comprise entre 0,03 et 0,15 j^{-1} à 20 °C selon les substrats, et passant entre 0,24 à 0,47 j^{-1} à 40 °C sur les mêmes substrat), mais restait sans effet sur la biodégradabilité des substrats (Veeken & Hamelers 1999).

Ainsi, la vitesse d'hydrolyse augmente entre 37 °C et 65 °C, avec une augmentation de la dégradabilité des substrats entre 50 °C et 65 °C. Toutefois, en passant de 70 °C à 80 °C, l'hydrolyse est dégradée. La température joue un rôle majeur puisqu'elle régule les populations présentes et leur métabolisme. Dans une optique d'hydrolyse dans le cadre d'un TPAD, une température comprise entre 50 °C et 65 °C semble donc être la gamme qu'il est nécessaire d'étudier.

2.5.3 Rôle du pH

Le pH oriente le métabolisme dès les premières étapes de la méthanisation (Horiuchi *et al.* 2002). Sur un substrat de type glucose en voie humide sur une boue de digesteur d'eau usée et avec un temps de séjour très court (compris entre 3 et 15 heures), le pH a une influence sur le profil d'AGV produit. Un pH acide (5-6) favorise la production d'acide butyrique, alors qu'avec un pH plus basique (8), les acides acétique et propionique deviennent dominants. Le changement s'opère entre les pH 7 et 8 ; la concentration en acide propionique passant d'une concentration de 0,1 $g.L^{-1}$ à 1,6 $g.L^{-1}$, celle en acétique de 1,2 $g.L^{-1}$ à 2,6 $g.L^{-1}$, tandis que celle en butyrique passe de 2,6 $g.L^{-1}$ à 0,4 $g.L^{-1}$. Ceci est en lien avec la communauté bactérienne

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

qui s'adapte rapidement, l'influence attendue de l'hydrogène étant en réalité assez faible. Un profil riche en acide acétique et faible en acide propionique a en effet été obtenu à pH 8 malgré des concentrations en hydrogène dans le biogaz de 16 à 24 %.

Concernant l'hydrolyse elle-même, une étude menée sur des résidus alimentaires (Zhang *et al.*, 2005) montre qu'un pH écarté de la neutralité n'apporte pas de gain. Les pH testés allant de 5 à 11, les meilleures performances sont à pH 7, qu'il s'agisse de la solubilisation de la DCO (82 % solubilisés en 4 j) ou de la concentration en AGV (36 $g.L^{-1}$ relevés le $4^{ème}$ jour). Des conclusions similaires ont été rapportées sur la fraction organique des déchets urbains, avec des performances optimales entre les pH 7 et 8 (Dinamarca *et al.*, 2003). Un autre travail s'intéressant à l'hydrolyse des boues activées sous conditions acides afin de favoriser la solubilisation du phosphore (Latif et *al.*, 2015) montre que l'hydrolyse est négativement impactée par le pH acide. Toutefois, des résultats contradictoires sont apportés par une étude portant sur la digestion d'herbe (Nizami et al. 2010). Il résulte de cette étude que le pH optimal serait entre 5,5 et 6,5. Il est vraisemblable que la fenêtre optimale varie légèrement selon le substrat digéré, mais reste proche de la neutralité. L'influence sur l'hydrolyse est moins consensuelle que sur le profil des AGV produits.

2.5.4 Autres facteurs d'influence

Comme posé dans le propos liminaire au paragraphe 1.2.1, la méthanisation est un réseau métabolique complexe dont l'hydrolyse est une étape limitante. Au sein de ce réseau et liée à cette complexité, l'influence de nombreux paramètres entre en compte. Bien que leur influence exacte dans le cadre de la méthanisation en voie sèche de substrats agricoles soit encore méconnue, des éléments de bibliographie peuvent suggérer certains facteurs d'influence. Gardons toutefois à l'esprit que ces facteurs sont en l'état actuel des connaissances de moindre importance que ceux évoqués précédemment, température, temps de séjour et pH restant les clés majeures pour piloter un réacteur.

2.5.4.1 Hydrogène

L'hydrogène est un inhibiteur important pour l'acétogenèse et la méthanogenèse. Cette inhibition est équilibrée par la présence de populations syntrophes qui consomment l'hydrogène et maintiennent sa pression partielle suffisamment basse pour permettre le bon déroulement de l'acétogenèse et de la méthanogenèse (10^{-4} bar). Le cas de l'inhibition de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

l'hydrolyse par l'hydrogène a été étudié récemment (Cazier *et al.* 2015). Cette équipe a montré que l'hydrogène pouvait inhiber l'hydrolyse de façon spécifique, et que cette inhibition pouvait être levée en présence de CO_2. Toutefois, les pressions partielles d'hydrogène utilisées sont très hautes (>700 mbar). Ces pressions partielles correspondent à des concentrations de 70 % dans un réacteur à pression ambiante, ce qui est très élevé, et qui correspond à des cas qui ne sont jamais mentionnés dans la bibliographie.

Si l'influence de l'hydrogène sur l'hydrolyse est donc clairement écartée, elle n'est pas pour autant négligeable sur un plan industriel. En effet, dans un réacteur la colonne de matière est haute et les pressions en jeu peuvent être importantes. Il est en effet possible d'imaginer localement au fond d'un réacteur en voie épaisse la production d'hydrogène avec une concentration locale de l'ordre de 30 %, comme nous avons parfois pu le mesurer lors de l'hydrolyse de substrats très carbonés. Avec une colonne de matière de 10 m au-dessus de l'endroit concerné, la pression locale est de l'ordre de 2 bar et donc la pression partielle de l'hydrogène peut approcher 600 mbar, soit relativement proche des valeurs inhibitrices mentionnées. Ceci souligne au passage l'importance de l'agitation en voie épaisse, afin de limiter ce type d'accumulation en fond de réacteur.

2.5.4.2 Ammonium

La dynamique de l'azote est une question particulièrement importante dans le cadre de la méthanisation. Le plan énergie méthanisation autonomie azote aborde cette question spécifiquement. A la fois brique élémentaire des protéines, source de pollution et de fertilisation, inhibiteur de la méthanisation, sa gestion est complexe.

L'ammonium en concentration élevée est souhaitable dans l'optique d'une valorisation agricole du digestat. Toutefois, dans la partie méthanogène du réacteur, la problématique de la volatilisation de l'azote du fait du passage à la forme $NH_{3\,(g)}$ est importante, surtout avec l'influence du pH et de la température sur le point d'équilibre entre les deux formes. Une concentration trop élevée en ammoniac dissous sous sa forme NH_3 peut inhiber la méthanisation (Cavinato *et al*. 2010). C'est ce qui a été montré également pour l'acidogenèse en conditions mésophiles (Lü *et al.* 2008) sous l'influence de concentrations croissantes d'azote ammoniacal. Il ressort de cette étude que des effets importants sont observables (chute importante de la production d'AGV, réduction de l'hydrolyse des protéines). Toutefois, ces phénomènes sont observés sur des substrats très riches en protéines (des résidus de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

poissons), et à des concentrations en azote sans commune mesure avec celles retrouvées sur des fumiers bovins. Les inhibitions importantes sont relevées au-delà de 8 $g_N.L^{-1}$. Tout au long des travaux expérimentaux nous n'avons jamais mesuré de telles concentrations, les valeurs relevées sur nos substrats et digestats se situant généralement autour du gramme par litre. Ceci pourrait être problématique dans le cas de la digestion de déchets très azotés, comme des fientes de volaille ou dans une moindre mesure des lisiers porcins. Cela doit également constituer un point de vigilance dans les systèmes qui nécessitent un recyclage des jus de fermentation, qui peuvent accumuler les formes solubles de l'azote au fil du temps.

2.5.4.3 Oligoéléments

L'ensemble des réactions étant réalisée par un consortium microbien, il est évident que des oligoéléments sont nécessaires afin d'en permettre le bon développement et la pleine activité. De même qu'un corps humain en carence micro nutritionnelle peine à se développer et à fonctionner correctement, un réacteur en carence peut subir des déséquilibres et une baisse de l'activité. Il est toutefois communément observé que les intrants fournissent les oligoéléments nécessaires au bon fonctionnement du réacteur. Ceci est d'autant plus vrai que l'intrant provient lui-même d'un système biologique qui requiert ces éléments pour son propre fonctionnement, comme c'est le cas dans le cadre de la digestion des déchets de provenance agricole, et en particulier des effluents d'élevage.

2.5.5 L'hydrolyse en voie épaisse

Le manque d'eau inhérent à la voie épaisse conduit à une moindre diffusion des composés et peut donc conduire à une accumulation locale de métabolites. L'agitation y joue donc un rôle majeur, de même que l'état de l'eau.

L'agitation va de façon brutale redistribuer les métabolites et ainsi supprimer nombre d'accumulations. La production d'AGV pouvant se faire en quelques heures à peine, il est important d'avoir une fréquence d'agitation suffisante pour empêcher les accumulations et les baisses locales du pH, néfastes à l'hydrolyse et à l'acidification.

L'état de l'eau intervient également. L'eau liée ne peut pas servir de milieu de transfert de métabolites, mais peut intervenir dans les réactions locales pour permettre l'hydrolyse, en apportant au site de réaction l'eau nécessaire. L'eau libre va assurer un rôle de diffusion (des métabolites et des enzymes), mais sa proportion demeure limitée dans le cadre de la voie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

sèche. Toutefois, la nature du substrat (composition, taille des particules) influe sur le ratio entre eau libre et eau liée (André *et al*., 2015, García-Bernet *et al.*, 2011).

Par ailleurs, la siccité du milieu favorise la formation de bulles et leur maintien dans le milieu qui est alors de nature tri-phasique (liquide, gaz, solide). Ces bulles de biogaz au-delà des complications qu'elles amènent sur la compréhension des phénomènes d'agitation peuvent elles-aussi être vecteur d'inhibitions locales, via l'hydrogène en particulier.

Ainsi, les spécificités de l'hydrolyse liées à la voie épaisse sont liées à de possibles accumulations de métabolites du fait de la moindre diffusivité et de sa nature pâteuse.

2.5.6 Hydrolyse, solubilisation, biodisponibilité et cinétique

L'hydrolyse est souvent réduite à sa phase terminale, la solubilisation. Ce biais est lié à la relative facilité à mesurer les composés en solution et leur évolution, alors que la mesure du degré de polymérisation des réseaux glucidiques par exemple est plus difficile voire impossible. Or la structure tridimensionnelle des substrats est un facteur d'inhibition de l'hydrolyse car elle rend l'accès des enzymes aux sites de lyse difficile. Ceci a été observé dans d'autres domaines de recherche étudiant l'hydrolyse : une réduction du degré de polymérisation des réseaux complexes permet une accessibilité plus importante, améliorant par là-même la biodisponibilité du substrat aux enzymes et par voie de conséquence, sa cinétique de dégradation ou de transformation (Kong *et al*., 1992).

Résumé du § 2.5

L'hydrolyse est une étape clé dans la mise en œuvre et l'optimisation de la méthanisation dans des systèmes multi-étapes tels que les réacteurs phasés en température. Elle est limitante dans la cinétique globale du procédé et impacte fortement sur le comportement des secteurs avals. Les principaux paramètres pour la piloter sont la température et le temps de séjour, et elle dépend également de la composition de l'intrant. Le pH va également influer sur le profil d'AGV produit et sur la vitesse d'hydrolyse, et c'est un paramètre le plus souvent résultant de la ration et de la température. D'autres facteurs interviennent, mais semblent moins importants si l'on se réfère aux conditions rencontrées dans nos travaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.6 Conclusion de l'analyse bibliographique et objectifs de l'étude

La valorisation des effluents d'élevages et coproduits agricoles dans lequel s'inscrit ce travail est une filière dont le développement a été considérable au cours de ces dernières années. Le gisement demeure largement sous-exploité et les solutions de valorisation de l'énergie sont multiples, avec en parallèle une voie de valorisation agronomique du digestat particulièrement intéressante. Toutefois les gisements sont multiples (origine géographique, apport azoté, rhéologie, potentiel biométhanogène) et tous les déchets ne sont pas valorisables de façon identique.

Ainsi, de nombreux procédés coexistent, chacun répondant à une question particulière. Le procédé Arkométha entend valoriser de façon efficace et contrôlée les effluents d'élevage. Les principales avancées de ce procédé sont l'utilisation d'un procédé séquencé, le recours à la voie épaisse avec un besoin faible en eau de processus et ainsi une recirculation faible à nulle, et un système d'agitation pneumatique innovant, le tout en fonctionnement continu.

Ce procédé étant nouveau, il apporte certes des solutions mais pose également quelques questions pour son optimisation.

Les phénomènes observés sur l'hydrolyse en voie humide dans le cadre des TPAD sont-ils similaires en voie épaisse ? En particulier les paramètres majeurs du procédé sont-ils identiques et identiquement hiérarchisés (température, temps de séjour, qualité de l'intrant) ?

L'hydrolyse étant la phase limitante du procédé, quelles sont les performances d'une hydrolyse en voie épaisse (cinétique, efficacité) ?

Dans le cadre d'un procédé complet, quel couple de températures offre les meilleures performances sans compromettre la stabilité du système ou la valorisation agronomique du digestat ? Et toujours dans l'optimisation du système dans la recherche de la meilleure efficience, le temps de séjour global peut-il être réduit sans trop affecter la productivité du réacteur ?

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Les questions principales de la thèse étant posées, divers essais ont été réalisés au sein d'une démarche expérimentale détaillée ci-après.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

3 Démarche expérimentale, matériels et méthodes

3.1 Démarche expérimentale

Afin d'apporter des réponses aux questions posées ci-avant, diverses expériences ont été conduites. Elles sont présentées en détails dans les sous-parties du présent chapitre et leur articulation globale est présentée sur la figure 3.1.

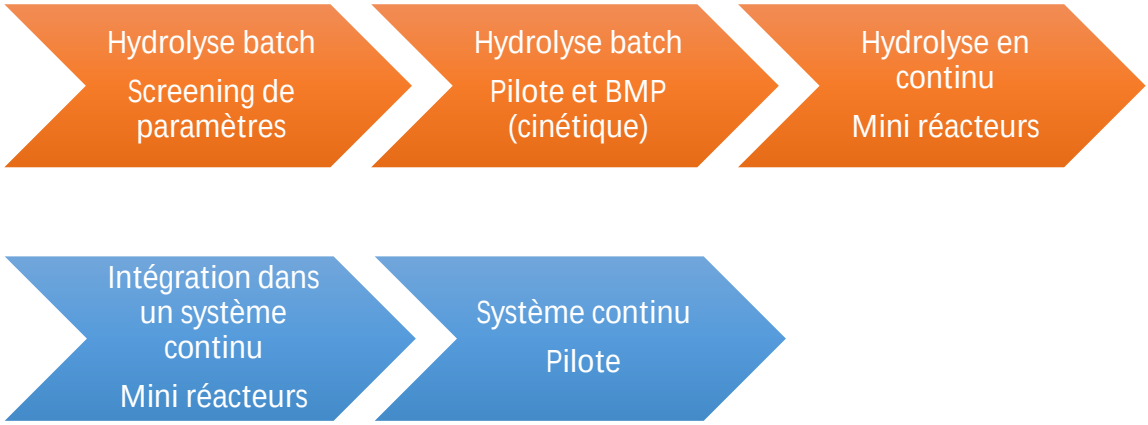


Figure 3.1 – Schéma d'ensemble de la démarche expérimentale. Les items sur fond orange concernent la phase d'hydrolyse, ceux sur fond bleu concernent le procédé complet.

L'étude s'est portée dans un premier temps sur l'hydrolyse, première étape de la méthanisation et phase cruciale puisqu'elle conditionne la performance de l'ensemble du procédé. Ensuite le fonctionnement continu de l'ensemble du procédé a été étudié, ajoutant la méthanisation à l'hydrolyse.

3.1.1 Etude de l'hydrolyse

Première étape de la réaction de méthanisation, l'hydrolyse a été détaillée précédemment dans la bibliographie. Les expérimentations visent ici à valider ou infléchir l'influence des effets relevés dans la littérature dans le contexte d'intérêt, présentement la digestion en voie sèche des déchets agricoles.

Dans un premier temps, un criblage des facteurs principaux (température, composition de l'intrant, agitation, aération) a été réalisé à l'aide d'un plan d'expérience en utilisant des flacons en mode batch. Cette première approche a permis d'identifier les paramètres les plus influents.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Par la suite, les paramètres identifiés comme étant les plus prépondérants ont été testés, toujours en mode batch, sur un pilote. Ce dernier fonctionnait avec une charge utile de 9 kg, avec un volume de ciel important, et était agité mécaniquement trente minutes par heure ; ceci pour prévenir les problèmes évoqués dans la bibliographie (inhibitions locales liées à la siccité du milieu et sa difficile agitation pneumatique ainsi qu'à l'accumulation de biogaz). A ce pilote d'hydrolyse nous avons couplé des tests BMP qui ont permis de mettre en évidence l'impact de l'hydrolyse sur la cinétique et la performance de dégradation.
Enfin, des mini réacteurs, dont la masse utile était de 600 g à 800 g pour un volume utile de 2 L ont été opérés en mode continu sur plusieurs semaines afin de valider les observations précédentes.

3.1.2 Intégration dans une ligne complète et pilotes

Le fonctionnement de l'hydrolyse en continu étant validé, nous avons intégré cette étape dans le fonctionnement d'une ligne entière, comprenant hydrolyse et méthanogenèse. Afin de simuler au mieux le procédé, nous avons utilisé deux réacteurs pour la partie hydrolyse, et deux à trois réacteurs pour la méthanogenèse, constituant ainsi des séries de quatre à cinq réacteurs. Au sein de ces séries, nous retrouvons la compartimentation et le flux piston induit par la voie sèche caractéristiques du procédé continu Arkométha. Dans un premier temps, l'objectif était de valider la stabilité des différentes combinaisons de températures (TPAD), la performance de l'ensemble et établir une comparaison par rapport à un réacteur non séquencé. Dans un second temps, une optimisation du procédé a été recherchée, avec l'analyse d'une réduction du temps de séjour en méthanogenèse.
Des pilotes ont également été utilisés pour valider le fonctionnement du procédé. Là où les séries de réacteurs simulent au mieux le procédé, le pilote est une fidèle adaptation du procédé Arkométha à l'échelle du laboratoire. Ces pilotes étaient agités pneumatiquement à l'aide du biogaz produit compressé injecté par des cheminées plongeantes. Ils étaient chacun composés de deux réacteurs distincts (hydrolyse et méthanogenèse). Les masses utiles des compartiments étaient de 12 kg (hydrolyse) et 40 kg (méthanogenèse) avec des temps de séjour de 4 j et 15 j. Aussi, contrairement aux mini réacteurs en série, le pilote est agité pneumatiquement et les sous-secteurs sont contigus.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.3 Observations complémentaires

Quelques essais ont également été conduits afin de mieux appréhender le comportement d'un réacteur et valider certaines méthodologies de mesure.

D'une part l'impact de la vitesse de changement de température en hydrolyse a été étudié afin d'apporter des éléments pour faciliter le démarrage d'une unité industrielle. D'autre part, la diffusivité thermique du fumier a été étudiée, toujours dans une optique de mise en œuvre industrielle. En effet, la connaissance de cette vitesse de diffusion de la chaleur à travers le milieu est cruciale pour dimensionner en particulier les systèmes de chauffage.

Enfin, sur un plan méthodologique, nous avons souhaité valider notre méthode de qualification du biogaz en nous assurant qu'une prise de mesure quotidienne dans les réacteurs apportait une information suffisamment proche d'une composition vraie du biogaz produit entre deux mesures ponctuelles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2 Matériel et Méthodes

3.2.1 Réacteurs

Plusieurs types de réacteurs (flacons, mini réacteurs, pilotes) ont été utilisés au cours de ces travaux. Chacun a été choisi pour répondre à des questions particulières, aussi les détails techniques seront détaillés dans les parties *ad hoc*.

3.2.2 Substrats

Divers substrats ont été utilisés durant la thèse, qu'il s'agisse de leur nature ou de leur provenance. Nous retrouverons en détail dans les paragraphes concernés les fumiers et lisiers bovins, l'ensilage d'herbe ou de maïs ainsi que la paille utilisés. Compte tenu de la durée de certaines expériences et du mode de conservation choisi (pas de congélation), plusieurs prélèvements d'un substrat pour un site donné ont parfois été nécessaires.

Les substrats ont été récupérés sur des exploitations agricoles aux environs de Lyon. Ils ont été collectés manuellement puis transportés et stockés en chambre froide positive au laboratoire. Dans les jours suivant le prélèvement, un broyage et un quartage ont été effectués afin d'utiliser un substrat homogène et présentant une taille des fibres maitrisée (pailles dans le fumier et ensilage essentiellement). A ce stade, aucun mélange n'est effectué entre les différents composants de l'intrant, afin de préserver le BMP de l'ensilage en particulier.

Les substrats utilisés pour l'ensemble des expériences sont préparés quelques heures à quelques jours (5 au maximum) avant d'être utilisés, et stockés au frais pour limiter la fermentation précoce. Une remise en température est effectuée préalablement à l'utilisation des substrats dans les réacteurs. La congélation a été évitée car cette dernière peut provoquer l'éclatement de structures cellulaires suite à la cristallisation de l'eau ce qui induirait une digestion artificiellement facilitée.

Les substrats ont été caractérisés avec leur taux de MS et de MV (voir paragraphe suivant), et aussi leur BMP. Toutefois des soucis techniques lors des mesures de BMP n'ont pas toujours permis de récupérer les données.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.3 Analyses

3.2.3.1 MS, MV

La matière sèche (MS) et la matière volatile (MV) ont été analysées selon les procédures standards. La MS est obtenue par pesée sur un échantillon séché 24 h à 105 °C, et la MV par pesée sur ce même échantillon calciné à 550 °C. Chaque échantillon est analysé en triplicat pour permettre d'éliminer d'éventuelles erreurs de manipulations. La MV est exprimée en fraction de la MS.

3.2.3.2 pH

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Consort C-100. Des mesures ont été prises dans les échantillons bruts extraits des réacteurs, et d'autres l'ont été sur le lixiviat après filtration à 0,7 µm. Le pH-mètre a été étalonné chaque semaine avec des solutions commerciales.

3.2.3.3 Composition du biogaz

L'analyse du biogaz a été faite par micro-GC-TCD sur un appareil Agilent R3000, équipé de deux colonnes. L'une est sous hélium à 1,72 bar (PoraplotQ, 10m, diamètre interne 0,320 mm, film 10 µm, température de colonne 70 °C), l'autre sous argon à 2,07 bar (Molsieve 5A, 14m, film 12µm taille des pores 5A, température de colonne 100 °C). Les deux colonnes ont un temps d'injection de 50 ms, avec une température d'injecteur de 90°C.

La présence d'une colonne sous argon permet de pouvoir détecter l'hydrogène en plus des composés usuels (CH_4, CO_2, N_2, H_2S, O_2) détectables sous hélium. En effet, l'hydrogène est confondu avec l'hélium au niveau du détecteur (conductivités thermiques très proches) ce qui rend sa mesure impossible sous ce gaz.

La prise d'échantillon se fait soit directement dans le flacon ou réacteur, soit par l'intermédiaire d'une poche Tedlar. Le chromatographe est étalonné à l'aide d'un gaz étalon contenant 40 % de CH_4, 500 ppm de H_2S, 500 ppm de H_2, avec une balance en CO_2. Le N_2 et O_2 sont étalonnés avec l'air ambiant. L'étalon et l'air sont également analysés à la fin des séries de mesures pour vérifier qu'il n'y a pas eu de déviation.

3.2.3.4 DCO

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est un paramètre important pour la compréhension du fonctionnement du réacteur via les bilans DCO (voir paragraphe 3.3.4).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

La DCO totale est mesurée en plaçant une masse de 0,5 g d'échantillon frais (mesurée précisément) dans un tube *ad hoc*. On lui ajoute ensuite 10 mL d'eau puis 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ à 102 $g.L^{-1}$ et 15 mL de H_2SO_4. L'ensemble est ensuite mis à minéraliser 2 h à 135 °C avec des colonnes de condensations pour effectuer un reflux ouvert. Après minéralisation, le volume de chaque échantillon est ajusté au trait de jauge des tubes puis après décantation d'éventuelles particules, quelques millilitres sont prélevés pour mesurer la densité optique (DO) à 585 nm. Une gamme au glucose est réalisée en même temps que les échantillons pour établir la relation DO=f(DCO), la DCO du glucose étant connue. Chaque échantillon est réalisé en triplicat.

La DCO soluble est réalisée de manière similaire mais à l'aide du kit Hach (15000 ppm), qui contient déjà une quantité connue d'eau, de $K_2Cr_2O_7$ et de H_2SO_4. La préparation de l'échantillon pour la DCO soluble se fait en centrifugeant l'échantillon brut à 9000 G pendant 30 minutes, puis en filtrant le surnageant à 0,45 µm. La lecture se fait à 620 nm conformément aux instructions du kit.

3.2.3.5 Acides Gras Volatils (AGV)

Plusieurs méthodes ont été testées pour mesurer les AGV durant la thèse. A chaque fois, l'échantillon est préparé de façon identique à la DCO soluble (paragraphe précédent).

La première méthode consiste en une acidification de l'échantillon à pH 4 grâce à de l'acide ortho-phosphorique concentré puis une préparation avec de l'acide 2 éthyl-butyrique comme étalon interne (détectable et absent de l'échantillon). La solution ainsi préparée est ensuite injectée dans un chromatographe gazeux couplé à un détecteur à ionisation de flamme (CG-FID). Le chromatographe est de marque Shimadzu (modèle 2014) équipé d'une colonne capillaire HP-FFAP (longueur 50 m, diamètre interne 0,200 mm, épaisseur de film 0,33 µm). Le volume d'injection est de 1 µL, en mode split (rapport de fuite 50/50), avec une température d'injecteur 240 °C. La phase mobile est de l'hydrogène dont le débit est de 0,8 $mL.min^{-1}$. La température du four est de 60 °C pendant la phase initiale (4 min), puis augmente à raison de 6 $°C.min^{-1}$, jusqu'à atteindre la température finale de 200 °C, où la colonne reste 2 min. Le détecteur FID est à 220 °C. La mesure est étalonnée pour des concentrations comprises entre 50 $mg.L^{-1}$ et 800 $mg.L^{-1}$.

Chaque échantillon est injecté 3 fois. Un contrôle est testé tous les 3 échantillons, soit toutes les 9 injections. Cette méthode donne des résultats cohérents, précis (+/-5 % (AGV C>4) à 10 %

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

(acétate et proprionate)) et répétables. En revanche, le matériel est malmené par ces échantillons acides, qui exigent un changement du liner très régulièrement, parfois après moins de 100 injections.

La seconde méthode utilise un solvant différent, l'acétonitrile, mais le même appareillage. Ajouté à raison de 1/3 (v/v), l'acétonitrile dispense de l'acidification et fourni des résultats identiques. Les consommables de la GC-FID sont légèrement plus durables.

Enfin, une méthode a été testée en HPLC. La préparation des échantillons est simplifiée (pas besoin d'acidifier ou d'ajouter de solvant, ni d'ajouter d'étalon interne), et la mesure des acides organiques devient possible (acide lactique en particulier). Toutefois, une coélution des pics d'intérêt avec la matrice est parfois présente et rend l'analyse impossible. Cette méthode n'a donc finalement pas été retenue.

3.2.3.6 BMP

Les BMP (*Biochemical Methane Potential*, potentiel biométhanogène) sont des tests qui permettent d'évaluer la quantité maximale de méthane que peut produire un substrat donné. Il se fait en mettant dans un flacon une quantité connue d'échantillon et une quantité connue de boue de digesteur anaérobie jeûnée. La boue contient le microbiote nécessaire à la dégradation anaérobie du substrat. Le milieu est ensuite dilué avec de l'eau et un milieu nutritionnel contenant les oligoéléments et éléments minéraux nécessaires au bon fonctionnement des microorganismes en présence. L'objectif voulu est que seule la quantité de substrat soit limitante.

Le BMP est exprimé en $mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$. En effet, seule la matière organique peut être source de méthane, la prise en compte de la matière minérale et de l'eau étant donc inutiles. Différentes études ont montré que ce test est tout au plus une estimation du potentiel biométhanogène d'un déchet, tant la variabilité est grande entre les répétitions d'un même test, d'autant plus que la matrice à étudier est complexe et hétérogène comme peuvent l'être les substrats agricoles dont il est question ici (Holliger et al. 2016).

Sur un plan pratique, les BMP se font dans des flacons où le ratio inoculum/substrat (en MV) est au minimum de 2 afin de limiter les inhibitions liées à l'accumulation de métabolites. Le volume d'échantillon est réduit car il faut laisser un volume de tête suffisant pour limiter la montée en pression au sein du flacon. Les flacons sont placés à 37 °C. Chaque test est conduit en triplicat et un témoin sans substrat est réalisé (également en triplicat) afin de déduire des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

résultats la production endogène moyenne de l'inoculum seul. Le suivi de la production de méthane est réalisé par des mesures manométriques des flacons et une mesure de la composition du biogaz par µGC.

Une solution commerciale automatisée (AMPTS) a été testée. Elle utilise des flacons similaires, mais un système non pas manométrique mais basé sur un compteur à clapets. Le volume de tête dans les flacons est alors réduit. Cette solution n'a toutefois pas été utilisée du fait de soucis logiciels ou matériels compromettant le comptage du méthane et donc l'exploitation des données.

3.2.3.7 NH_4^+

L'analyse de NH_4^+ se fait sur un lixiviat ou un filtrat à 0,7µm. L'échantillon est ensuite analysé selon la norme NF EN 25663 ISO 5663 (1994), avec un minéralisateur Digestor 2020 associé au distillateur Kjeltec 2200. Le condensat récupéré dans l'acide borique est ensuite titré avec de l'HCl 0,1 M. L'analyse permet de mesurer à partir de 50 µg d'azote dans la prise d'essai.

3.2.4 Bilans DCO

La méthanisation étant un procédé anaérobie, elle permet la conservation de la DCO. Aucun agent oxydant n'entrant dans le processus, la DCO demeure conservée et se retrouve *in fine* dans le biogaz sous forme de méthane ou d'hydrogène.

La DCO se trouve sous différentes formes : la forme particulaire est notée DCO_p, la forme soluble DCO_s. Une fraction du soluble correspond aux AGV et est notée DCO_{AGV}. La digestion anaérobie génère la production de DCO sous forme gazeuse (DCO_{gaz}). La mesure de la DCO soluble ainsi que la caractérisation du biogaz permet de suivre le flux de DCO solubilisée. Il en est de même avec la production d'AGV.

Le Tableau 3.1 donne les correspondances utilisées entre les mesures (masses pour les AGV ou volumes pour les gaz) et la DCO des composés impliqués.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 3.1 - Correspondances en DCO des principaux composés retrouvés au long du procédé

Composé	DCO	Composé	DCO
CH_4	2,857 $g.L_{CNTP}^{-1}$	Butyrate	1,818 $g.g^{-1}$
H_2	1,401 $g.L_{CNTP}^{-1}$	Valérate	2,039 $g.g^{-1}$
Acétate	1,067 $g.g^{-1}$	Caproate	2,207 $g.g^{-1}$
Propionate	1,514 $g.g^{-1}$		

En analysant les flux d'entrée et de sortie des différents réacteurs/secteurs, il est possible de quantifier des flux de DCO. Parmi ces flux, nous noterons les principaux : le flux de DCO hydrolysée, de DCO acidifiée et de DCO méthanisée. Ces ratios sont exprimés par rapport à la DCO particulaire entrante. Nous retrouvons le détail de ces calculs dans l'article présenté au paragraphe 4.2 Ils sont rappelés ci-dessous :

La DCO hydrolysée est la DCO qui passe de l'état particulaire à l'état soluble. La DCO soluble inclut naturellement la DCO soluble mesurée, mais également la DCO éliminée via le biogaz (CH_4 et H_2). De cette somme est déduite la quantité de DCO soluble présente initialement. Cette quantité est rapportée à la masse utile du réacteur et à son temps de séjour. Ainsi, tous les termes étant exprimés en $g_{DCO}.kg^{-1}.j^{-1}$ (grammes de DCO par kilogramme de réacteur et par jour) et nous obtenons le calcul suivant:

$$DCO_{Hydrolysée} = DCO_{soluble\ out} + DCO_{biogaz\ out} - DCO_{soluble\ in} \quad (1)$$

De la même manière, la DCO acidifiée inclut la DCO mesurée sous forme d'AGV, additionnée à la valeur de DCO éliminée via le biogaz, dont on retire la DCO introduite sous forme d'AGV. Nous obtenons le calcul suivant :

$$DCO_{Acidifiée} = DCO_{AGV\ out} + DCO_{biogaz\ out} - DCO_{AGV\ in} \quad (2)$$

A l'aide de ces calculs, il est possible de quantifier deux rendements spécifiques à chaque secteur:

- *Rendement d'hydrolyse Y_H: le rapport entre le flux de DCO hydrolysée et celui de DCO particulaire entrante,*
- *Rendement d'acidification Y_A: le rapport entre le flux de DCO acidifiée et celui de DCO particulaire entrante.*

$$Y_H = DCO_{Hydrolysée} / DCO_{Particulaire} \quad (3)$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

$$Y_A = DCO_{Acidifiée} / DCO_{Particulaire} \quad (4)$$

Ces rendements sont des indicateurs de la performance des secteurs étudiés, spécifiques à l'activité étudiée (hydrolyse ou acidification). A noter tout de même pour la suite, comme cela a été évoqué dans le paragraphe 2.5, nous étudions avec cette approche l'hydrolyse uniquement sous son aspect terminal (solubilisation).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

4 Etude de l'hydrolyse en mode discontinu

Nous avons relevé dans la littérature scientifique existante que l'hydrolyse est une étape limitante dans la méthanisation. Ceci est d'autant plus vrai que les substrats à digérer sont complexes et variés. Dans le cadre d'un TPAD, le premier compartiment est séparé et peut donc bénéficier de conditions adaptées, favorisant si possible l'hydrolyse et *in fine* la production de méthane dans les secteurs suivants. Si les données sont abondantes concernant le traitement des boues et autres déchets essentiellement liquides, la littérature est peu prolixe quant au traitement séquencé des effluents agricoles.

Nous avons abordé l'étude de ce secteur par deux approches complémentaires : une première qui cherche à identifier les paramètres majeurs dans le cadre de l'hydrolyse en voie épaisse, puis une seconde cherchant à mesurer l'impact de l'hydrolyse sur le comportement de la matière dans la suite du procédé.

4.1 Criblage des facteurs d'influence par plan d'expérience

4.1.1 Définition du cadre expérimental

L'objectif de cette première expérience est de tester sur des substrats agricoles en voie sèche la pertinence des paramètres relevés dans la bibliographie. Une fois les principaux leviers identifiés, il sera plus aisé de les faire varier en conditions contrôlées pour caractériser leur influence et trouver les valeurs permettant un fonctionnement optimal.

Ces principaux paramètres retrouvés dans les études existantes sont les suivants :

- La température, variant de 35 °C à 72 °C. Il semble qu'une température plus élevée favorise la solubilisation de la matière dans la suite du procédé. Outre l'amélioration de la solubilisation, l'augmentation de la température a également un effet sur les AGV mesurés en sortie du secteur d'hydrolyse.
- Le temps de séjour, variant de quelques heures à quelques jours. La variabilité du temps de séjour en hydrolyse est rarement étudiée, et demeure un paramètre essentiel dans le dimensionnement d'une unité industrielle. Ce temps de séjour doit être minimal tout en permettant une bonne hydrolyse de la matière pour tirer avantage de la séparation de phase et du phasage en température.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

- Le pH, dont on sait qu'il peut influencer le rendement d'hydrolyse et le profil d'AGV obtenu. Afin d'agir sur ce paramètre sans avoir recours à un tamponnement externe, nous avons choisi de faire varier la proportion d'ensilage ajoutée. Le pH de l'ensilage est en effet bas et induit une acidité durable (observations de précédentes expériences).
- Le mélange. La problématique du mélange est importante dans la méthanisation, et particulièrement en voie sèche où les accumulations de métabolites peuvent survenir localement de façon rapide du fait de la faible diffusion des composés.
- L'aération. Si la méthanogenèse est un processus strictement anaérobie, l'hydrolyse est réalisée par un microbiote anaérobie aérotolérant. Certains prétraitements se font en conditions aérobies. Nous avons souhaité étudier l'éventuelle influence de ce facteur.

Ces cinq paramètres peuvent présenter plusieurs niveaux, particulièrement la température, le temps de séjour et la composition du milieu. Pour la température nous avons choisi quatre niveaux, de 35 °C qui est une température contrôle usuellement rencontrée dans les réacteurs mono étapes, 55 °C qui est une température régulièrement relevée dans les secteurs hydrolytiques des TPAD, 65 °C qui correspond à une hydrolyse hyperthermophile à laquelle la matière est supposée être plus facilement solubilisée, et enfin 72 °C qui est une température extrême qui peut apporter un intérêt dans la solubilisation (à supposer qu'un plateau ne soit pas atteint à 65 °C), mais également dans une optique d'hygiénisation où une température aussi élevée permet une élimination des microorganismes pathogènes même avec un temps de séjour réduit.

Concernant la composition de l'intrant, trois mélanges ont été choisis. Les composants de base restent identiques (Tableau 4.1), mais leurs proportions varient (Tableau 4.2). L'objectif est d'obtenir un pH contrôlé sans avoir besoin d'intervenir avec des tampons. Sans ensilage, le pH sera basique initialement et baissera peu ; avec un apport d'ensilage modéré il sera légèrement basique initialement et baissera à mesure de la dégradation des chaînes glucidiques ; tandis qu'avec un apport massif le pH sera initialement acide et le restera.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 4.1 - Caractéristiques des substrats et composition des intrants

Substrat	MS (%)	MV (%)	pH
Fumier	17	81	> 8
Ensilage	29	95	< 5

Tableau 4.2 - Composition des mélanges utilisés

Substrat	Dont fumier (%MV)	Dont ensilage (%MV)	MS mélange
F100	100	0	16,2 (+/-0,7) %
F70	70	30	16,2 (+/-0,7) %
F30	30	70	16,2 (+/-0,7) %

Quant à l'agitation et l'aération, deux niveaux ont été choisis. Les flacons agités sont agités manuellement durant 15 s. Les flacons aérés sont maintenus ouverts durant une minute. Ces opérations sont effectuées toutes les 12 h. Les flacons étant agités et aérés sont d'abord aérés puis agités afin que l'air puisse être distribué au mieux et maximiser son effet.

Pour la durée de l'hydrolyse, il nous a paru intéressant de faire des mesures peu après le démarrage de l'expérience (12 h) afin de savoir si les temps de séjour très courts présentent un intérêt mesurable, puis un pas de temps de 24 h a été choisi jusqu'à atteindre 72 h. Notre approche se faisant en batch, il semblait peu opportun de poursuivre au-delà de 72 h. En effet, l'intérêt de l'étude d'un temps de séjour plus long réside dans la possibilité de dégradation de composés shuntant une partie du temps de séjour en mode continu ou dans la mise en place d'une population spécifique toujours en mode continu, choses impossibles ici.

La nomenclature introduite ci-après sera utilisée pour la suite de ce travail. Pour la température, T suivi de la température en degrés Celsius, pour la composition de l'intrant, F suivi de la proportion de fumier dans l'intrant considéré, pour l'agitation Ag+ pour une agitation présente et Ag- pour une absence d'agitation et pour l'aération Aé+ pour la présence d'aération, Aé- pour son absence.

Au total, pour étudier l'ensemble des conditions listées, il faut tester un ensemble de 48 conditions définies par le produit cartésien des ensembles suivants :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

- Température : {T35 ; T55 ; T65 ; T72}
- Intrant : {F100 ; F70 ; F30}
- Agitation : {Ag+ ; Ag-}
- Aération : {Aé+ ; Aé-}

Par ailleurs, pour chaque condition testée, diverses analyses sont effectuées, comme présenté sur la Figure 4.1. Certaines de ces analyses étant destructives, il est nécessaire de réaliser une expérimentation par sacrifice ; c'est à dire que plusieurs réplicas sont lancés en parallèle, puis détruits au fil de l'expérimentation pour être analysés. Ainsi, pour l'analyse de la DCO soluble au fil du processus, il faut autant de flacons que de points de mesure souhaités.

Par ailleurs, afin de valider la mesure de biogaz, la présence d'au moins deux réplicas est requise jusqu'au dernier point de mesure pour s'assurer qu'une éventuelle évolution ne résulterait pas d'un artefact de mesure mais bien d'un phénomène répétable.

Le nombre de points de mesures a été défini selon le suivi analytique envisagé. Un suivi rapproché était souhaité pour le début, avec un prélèvement à 12 h et un à 24 h. Ensuite, les prélèvements s'échelonnaient à 48 h et 72 h. Ceci fait donc 4 sacrifices pour les mesures destructives. Ce chiffre est porté à 5 avec le souhait de conserver deux flacons pour le suivi du biogaz jusqu'au bout de l'expérience.

Ainsi, nous obtenons :

4 températures x *3 intrants* x *2 niveaux d'agitation* x *2 niveaux d'aération* x *5 flacons = 240 flacons*

Ceci représente une lourdeur expérimentale très conséquente. Afin de lever ce blocage, nous avons eu recours à un plan d'expérience.

4.1.2 Plan d'expérience

Un plan d'expériences est une suite d'expérimentations planifiée à l'avance et servant à déterminer en un minimum d'essais et avec une précision maximale soit l'influence de plusieurs paramètres (variables explicatives), sur une ou plusieurs réponses (variables à expliquer), soit les paramètres de modèles polynômiaux utilisés pour modéliser un phénomène complexe. L'étude réalisée dans le cadre de la thèse s'inscrit dans le premier cas. Dans ce premier cas, le modèle linéaire général est mis en œuvre pour résoudre les problématiques d'analyse de la variance à plusieurs critères de classification. L'objectif est alors

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

de déterminer en un minimum d'essais et avec une précision maximale les coefficients de polynômes de degré 1, représentation exacte du modèle d'analyse de la variance à effets fixes.

Le plan d'expérience a permis de choisir un nombre limité de combinaisons pour étudier chaque paramètre de façon non exhaustive mais indépendante des autres facteurs. Les conditions testées sont présentées sur le Tableau 4.3. Les combinaisons choisies l'ont été à l'aide du logiciel NemrodW et grâce à la collaboration de Stéphane Hattou, de Arkolia Energies.

L'idée qui sous-tend la construction de ce type de plan d'expérience est d'effectuer un screening des effets des différents niveaux de paramètres choisis en limitant le nombre d'expériences nécessaires. Cette approche, similaire aux plans de Plackett et Burman (1946), repose sur une hypothèse importante qui est que les interactions entre les effets sont faibles devant les effets. Ainsi, chaque modalité de chaque paramètre peut être évaluée, tous les autres facteurs étant en moyenne égaux.

Tableau 4.3 - Conditions testées pour le criblage par plan d'expérience

Température	Agitation	Aération	Substrat	Condition N°
35	0	0	F 100%	1
35	0	1	F 30%	11
35	1	0	F 70%	6
35	1	1	F 100%	16
55	1	0	F 100%	5
55	0	0	F 70%	2
55	1	1	F 30%	15
55	0	1	F 100%	12
65	0	0	F 30%	3
65	1	1	F 70%	14
65	0	1	F 100%	9
65	1	0	F 100%	8
72	0	1	F 70%	10
72	1	1	F 100%	13
72	0	0	F 100%	4
72	1	0	F 30%	7

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Il est important de noter que l'approche par plan d'expérience permet certes de réduire notablement la lourdeur expérimentale, mais est conçue pour être analysée comme un ensemble et limite fortement les comparaisons des conditions par groupes réduits. Les conclusions directes sont impossibles car il est intrinsèquement impossible de comparer les conditions deux à deux, un paramètre variant nécessairement d'une condition à une autre.

La construction d'un plan d'expérience peut se faire de diverses façons et nous avons choisi ici de faire un plan dit « D-optimal ». Ce type de plan maximise le déterminant de la matrice d'information (d'où le « D » de déterminant). L'objectif est d'obtenir un ensemble de modalités choisi de façon à limiter l'influence de chaque paramètre sur les autres et de maximiser ainsi le caractère informatif de chaque résultat mesuré. Ainsi, la variabilité induite par une modalité influencera les autres modalités *a minima* (Gauchi 2005).

L'analyse du plan complet, dit plan optimal (ou D-optimal) permet donc la comparaison des effets des différents paramètres. Par ailleurs, des plans dits factoriels complets (avec 8 conditions et non 16), qui sont des morceaux du plan D-optimal sont également exploitables, avec parfois certaines réserves, ainsi que les plans fractionnaires (4 conditions). Les comparaisons directes (2 à 2) sont rarement pertinentes. Ces analyses de plans complets ou fractionnaires permettent parfois de répondre sur un point particulier. A titre d'exemple, si le plan D-optimal montre sur un paramètre un effet négatif de la modalité T35 et positif de la modalité T72 mais pas d'effet notable sur les modalités T55 et T65, l'exploitation d'un plan complet ou fractionnaire comportant ces modalités uniquement (et pas T35 ni T72) permettra d'affiner l'analyse faite précédemment. Ceci peut également être utile dans le cas où l'analyse du plan D-optimal est rendu impossible par une régression peu fiable (p-value trop élevée).

4.1.3 Matériels, substrats et suivi expérimental

Les essais ont été réalisés dans des flacons Schott de 0,5 L, fermés avec une bague en plastique et un septum afin de permettre une ouverture (cas des flacons aérés) et une mesure du biogaz. Le suivi du biogaz a été réalisé par manométrie couplée à une mesure de la composition par micro-GC. Sur la figure 4.1, les dates théoriques de prélèvement sont indiquées. Cependant, compte tenu des aléas expérimentaux, les mesures ont été effectuées aux dates suivantes : 0 h, 7 h, 14 h, 24 h, 44 h, 55 h et 70 h.

Les flacons ont été placés dans une chambre thermostatée (37 °C) ou dans des étuves (de 55 °C à 72 °C) afin d'avoir une température homogène.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

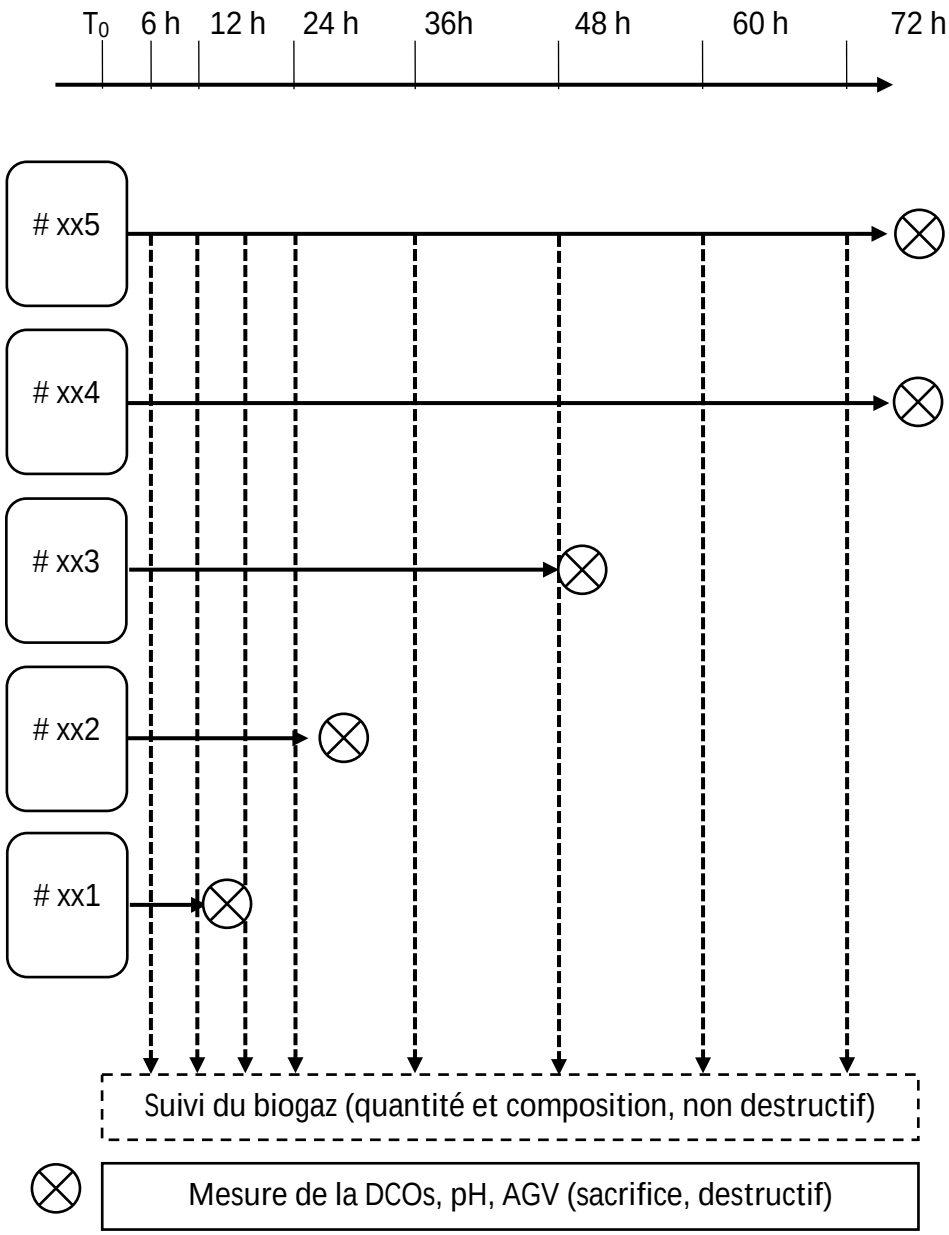


Figure 16 - Suivi analytique par condition. Chaque carré représente un flacon pour la condition xx.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour limiter les variations liées à la conservation du substrat (composition présentée dans les tableaux 4.1 et 4.2), tous les essais ont été conduits en parallèle. Ceci a été rendu possible par le plan d'expérience et la précieuse aide de collègues de laboratoire. Le lancement de l'expérience a été réalisé en moins d'une heure.

Tous les flacons ont été inoculés avec 10 % (m/m) d'un mélange d'inocula adaptés à chaque température (35 °C, issu d'une STEP, 55 °C et 65 °C/72 °C issus de réacteurs thermophiles et hyperthermophiles, respectivement). Cette inoculation a pour but de placer chaque flacon dans des conditions aussi équitables que possible, en limitant en particulier les temps de latence. Notons toutefois qu'au-delà de cette inoculation, le substrat lui-même, via le fumier qu'il contient, apporte des microorganismes en quantité importante.

4.1.4 Paramètres étudiés et analyse statistique

L'objectif de cette étude étant centré sur le secteur d'hydrolyse, nous avons dégagé quatre indicateurs de la performance de ce secteur :

- La DCO solubilisée maximale (DCO_{Hmax}) [1]
- La vitesse de solubilisation, caractérisée par la constante cinétique du premier ordre k_H [1]
- La DCO acidifiée maximale (DCO_{Amax})
- La vitesse d'acidification caractérisée par la constante cinétique du premier ordre k_A

Ces indicateurs ont été obtenus en traçant les cumuls de DCO solubilisées et acidifiées au cours du temps et en appliquant dessus le modèle cinétique du premier ordre présenté dans l'équation ci-dessous, dans laquelle DCO_{max} est la DCO maximale (hydrolysée ou acidifiée) et k la constante cinétique du processus étudié. Les paramètres ont été déterminés à l'aide de la méthode des moindres carrés avec le solveur Excel.

$$DCO_t = DCO_{\max} \times \left(1 - e^{(-kt)}\right)$$

La DCO solubilisée est calculée de la façon suivante :

$DCO_{H\,(t)} = DCO_{S\,(t)} - DCO_{S\,(t=0)} + DCO_{gaz\,(t)}$

[1] Les notations DCO_{Hmax} et k_H ont été conservées pour faciliter la lecture et éviter la confusion entre la DCO solubilisée et la DCO soluble, notée DCO_S, bien qu'il s'agisse de DCO **s**olubilisée et non de DCO **h**ydrolysée (ces notions seront approfondies dans le chapitre suivant).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

De même la DCO acidifiée est calculée comme suit :

$DCO_{A\,(t)} = DCO_{AGV\,(t)} - DCO_{AGV\,(t=0)} + DCO_{gaz\,(t)}$

La DCO étant exprimée par gramme de matière brute et la DCO du gaz étant celle du cumul depuis t_0 également rapportée à la matière brute.

Une illustration des résultats obtenus est présentée sur la Figure 4.2.

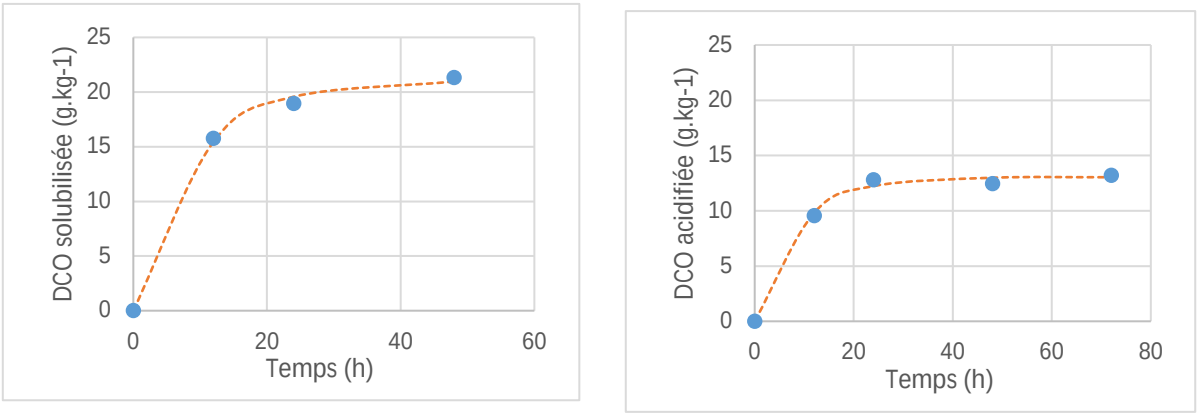


Figure 4.2 - Modélisation de la solubilisation (à gauche) et de l'acidification (à droite) de la condition 9 (100% fumier, 65°C, non agité, aéré). Les points expérimentaux sont en bleu, le modèle en pointillés oranges, R^2=0,994 pour les deux modèles.

4.1.5 Analyse statistique

Les données ainsi obtenues (DCO_{Hmax}, k_H, DCO_{Amax}, k_A) sont ensuite traitées à l'aide du logiciel R.

Dans un premier temps, les données sont analysées sur l'ensemble des conditions (plan D-optimal). C'est cette analyse-là qui apporte l'information la plus attendue, dans la mesure où le plan d'expérience est construit pour étudier l'influence de chaque condition indépendamment des autres.

Une régression linéaire est réalisée puis chaque facteur est analysé par rapport à cette régression. La p-value associée à cette régression est essentielle car si elle est trop élevée (supérieure à 0,10), alors les effets observés peuvent être liés à un effet stochastique et non à l'influence des modalités observées. Le test est alors considéré comme « non-statistiquement significatif ». Ensuite, la distribution des résidus est observée afin d'identifier une éventuelle incohérence. Une fois ces vérifications effectuées, l'étude de l'influence des facteurs peut être réalisée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Un des intérêts de l'analyse d'un plan d'expérience est de pouvoir hiérarchiser les facteurs, ceci étant possible du fait de leur indépendance. Les effets sont obtenus en comparant la moyenne des observations liées à une modalité par rapport à la moyenne de l'ensemble des observations. Un effet est donc caractérisé par son influence (amélioration ou détérioration) et son intensité (valeur absolue élevée ou non). Le logiciel R nous permet de représenter le cumul des effets du plus important au moins important sous la forme d'un diagramme de Pareto.

A partir de l'influence des modalités et des connaissances glanées dans la bibliographie, nous pouvons extraire les paramètres influents et estimer le comportement des variables selon la variation des paramètres étudiés.

4.1.6 Résultats

Les graphes représentant les données de solubilisation et d'acidification ainsi que leur modélisation sont joints en annexe. La modélisation pour la solubilisation s'interrompt à 48 h et non 72 h car la mesure effectuée à 72 h présente des incohérences importantes entre les réplicas.

Les résultats issus de l'analyse des plans D-optimaux pour les quatre indicateurs précédemment définis sont présentés dans le tableau 4.4. Dans ce tableau, sont notées la p-value (* voulant dire que le test est significatif), la moyenne pour les grandeurs considérées (exprimée avec la même unité) et les modalités ayant un effet significatif (positif ou négatif). Entre parenthèses, l'influence de la modalité est quantifiée, dans la même unité que la grandeur indiquée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 4.4 – Valeurs issues de l'analyse des plans D-optimaux. Les modalités T indiquent une température, le chiffre suivant indiquant la température concernée, de même les modalités F indiquent la proportion de fumier. Les modalités Ag et Aé concernent l'agitation et l'aération, respectivement. Les valeurs entre parenthèses indiquent la valeur de l'effet mesuré pour la modalité, dans la même unité que la grandeur considérée.

	p-value	Moyenne	Effets -	Effets +
DCO_{Hmax} ($g_{DCO}.kg^{-1}$)	0,03 *	16,45	T35 (-6,3) F30 (-3,3)	T72 (+5,8) F70 (+2,0) T65 (+1,9)
k_H (j^{-1})	0,09 *	0,076	T35 (-0,031)	T65 (+0,045) F100 (+0,028)
DCO_{Amax} ($g_{DCO}.kg^{-1}$)	0,57	14,40	N/D	N/D
k_A (j^{-1})	0,02 *	0,055	F30 (-0,027)	

L'agitation et l'aération sont absentes de ce tableau. Cela signifie que ces modalités n'ont pas d'effet significatif mesurable lors de cette expérience. Ceci est surprenant dans la mesure où nous savons que l'agitation est un facteur essentiel dans l'équilibre d'un réacteur continu en voie sèche. Cependant, ce résultat est à relativiser, compte tenu du type d'agitation effectué.

4.1.6.1 Solubilisation : DCO_{Hmax}

Concernant la DCO soluble, les valeurs initiales étaient de 8,1 $g_{DCO}.kg^{-1}$ pour les échantillons de la modalité F100, 16,5 $g_{DCO}.kg^{-1}$ pour la modalité F70 et 30,6 $g_{DCO}.kg^{-1}$ pour la modalité F30. Ces valeurs permettent de contextualiser les effets, avec la moyenne de DCO solubilisée qui est à 16,45 $g_{DCO}.kg^{-1}$ sur l'ensemble des observations.

La température a un effet important, négatif à 35 °C (-6,3 $g_{DCO}.kg^{-1}$) et positif à 65 °C et 72 °C (+1,9 et +5,8 $g_{DCO}.kg^{-1}$ respectivement, cf Table 4.4). Ceci est visible sur la Figure 4.3 où ces modalités ressortent clairement. Ceci corrobore les tendances observées durant l'étude bibliographique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

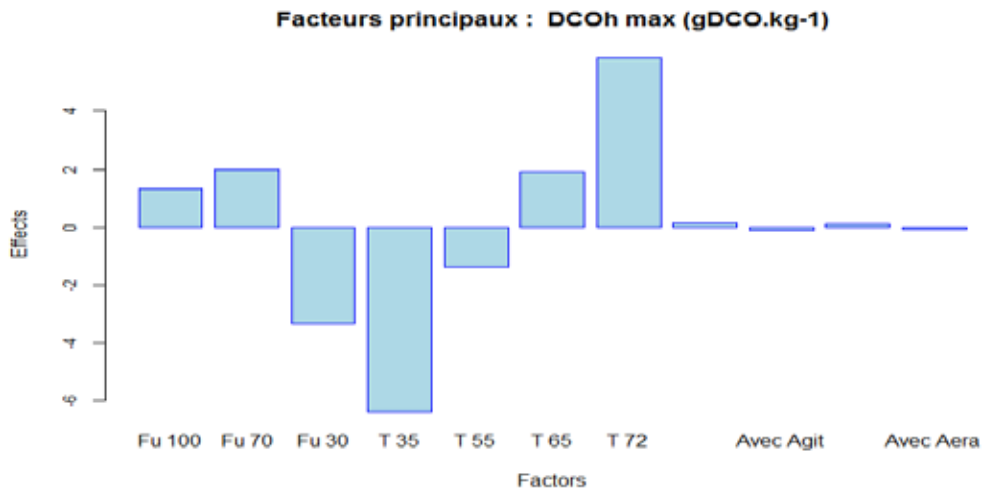


Figure 4.3 – Principaux effets sur le paramètre DCO_{Hmax}.

Par ailleurs, un apport important d'ensilage (70% de MV, condition F30) limite également significativement la solubilisation (-3,3 $g_{DCO}.kg^{-1}$) tandis qu'une ration équilibrée (F70) est favorable (+2,0 $g_{DCO}.kg^{-1}$). Là encore ces résultats sont cohérents avec les études précédentes sur des substrats divers. Le substrat riche en ensilage (F30) présente un pH bas (5,42 à t_0) qui évolue peu (5,88 +/-0,60 à t_{72}) ; ce niveau d'acidité est peu favorable à l'hydrolyse.

4.1.6.2 Constante cinétique du premier ordre k_H

La constante cinétique de la solubilisation (k_H) est influencée négativement par une température de 35 °C (Tableau 4.4), tandis qu'une température de 65 °C lui est favorable. Si la tendance observée sur la quantité de matière solubilisée suit la température de façon attendue jusque 72 °C, la cinétique trouve son optimum à 65 °C comme le montre la figure 4.4. Indépendamment de la température, un substrat très riche en fumier est également favorable à la cinétique de solubilisation, ce qui est probablement lié à l'apport massif de microorganismes. L'effet de l'apport de fumier demeure toutefois moindre que l'effet d'une température de 65 °C (+0,028 vs +0,045 j^{-1} respectivement). Ces résultats sont présentés graphiquement sur la figure 4.4.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

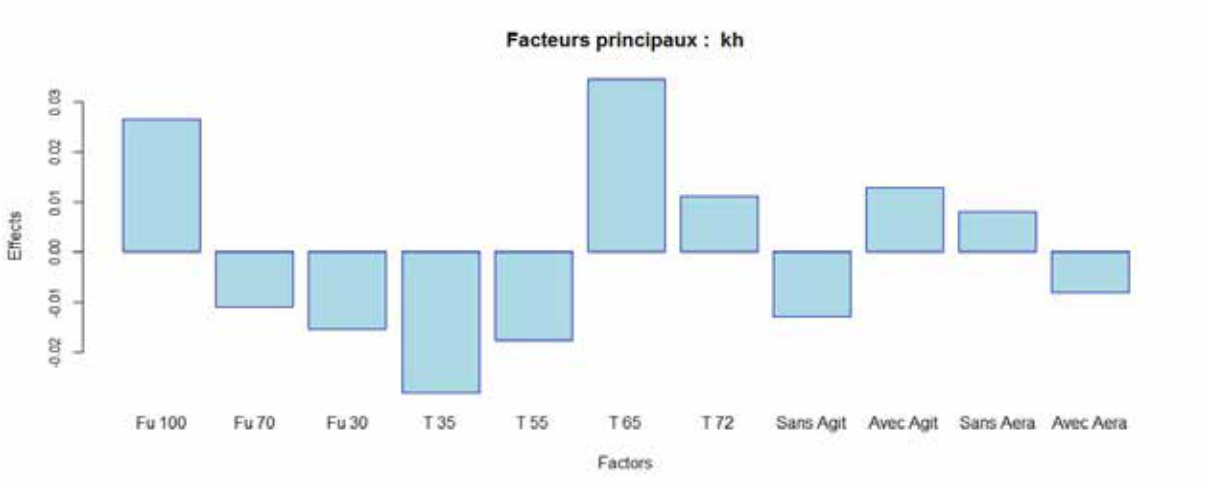


Figure 4.4 – Principaux effets sur le paramètre k_H

Conclusion partielle

Il ressort de cette analyse que les tendances observées dans la bibliographie en voie humide se retrouvent sur les substrats agricoles digérés en voie sèche : effet de la température sur la solubilisation.

Un substrat très chargé en ensilage (F30) limite la solubilisation. Il est délicat de déterminer la cause de cette limitation, mais les deux facteurs connus sont la modification de l'état de l'eau avec un milieu qui joue un rôle d'éponge, limitant fortement les transferts et favorisant donc l'accumulation locale de produits d'hydrolyse, et/ou un pH trop bas qui inhibe l'action biologique. Il est probable que ces deux actions conjuguées participent à cette dégradation de la performance.

A un autre extrême de la composition du substrat, l'inoculation par le substrat (F100) semble induire une cinétique favorable. Toutefois, dans le cadre d'un réacteur continu, cet apport important de microorganismes peut limiter le développement d'un microbiote résident adapté en induisant une forme de compétition. Par ailleurs, la composition de la ration d'un digesteur influence les conditions du secteur concerné, comme nous l'avons observé avec le pH par exemple. Aussi, l'effet de l'apport exclusif de fumier sur la cinétique d'hydrolyse semble peu pertinent dans un cadre plus large.

En revanche la corrélation entre température et solubilisation de la matière introduite est clairement présente. Si seules les modalités T35 et T72 ressortent du plan d'expérience, elles

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

vont dans le sens des observations recueillies dans la revue de littérature. Une température élevée favorise la solubilisation de la matière.

Enfin, les conditions expérimentales n'ont pas permis de mettre en évidence un quelconque effet de l'agitation ou de l'aération. Ceci est certainement lié aux faibles quantités utilisés dans les flacons (250 g) et au mode de mélange (agitation manuelle du flacon), peu à même de retranscrire les problématiques de mélange rencontrées sur des réacteurs de plus grandes dimensions.

4.1.6.3 Acidification : DCO_{Amax}

Si le cœur de cette expérience résidait dans l'analyse de la solubilisation et de sa cinétique, l'acidification est également une phase de la méthanisation qui se déroule dans le premier compartiment, immédiatement après la solubilisation.

Nous observons dans un premier temps que les valeurs moyennes relevées sont cohérentes avec celles issues de la solubilisation dans la mesure où elles leur sont légèrement inférieures (14,40 sur ce plan vs 16,45 $g_{DCO}.kg^{-1}$ relevé sur le plan D-optimal, Table 4.4), la matière devant être solubilisée avant d'être acidifiée.

La DCO acidifiée ne peut être analysée selon le plan D-optimal du fait de la p-value associée à la régression linéaire trop élevée (0,57 alors que le seuil a été fixé à 0,1). L'analyse peut toutefois se faire sur les plans complets suivants :

- Plan factoriel complet 1 : F100, Ag+/Aé+ ou Aé-/Ag-, T35 ou T72
- Plan factoriel complet 2 : F100, Ag+/Aé- ou Ag-/Aé+, T65 ou T55

Leur analyse apporte des informations quant à l'influence de la température et du paramètre combiné agitation/aération pour les échantillons comportant uniquement du fumier. Il s'agit d'une analyse qui apporte une information plus partielle. Un effet température est à nouveau visible.

4.1.6.4 Constante cinétique k_A

Concernant la constante cinétique d'acidification, l'analyse du plan D-optimal ne fait ressortir qu'une seule modalité : F30. Ceci est cohérent d'une part avec les résultats de la quantité de DCO acidifiée relevés précédemment mais également avec le pH induit par ce substrat. Le pH étant bas, la production d'acides est ralentie pour limiter l'acidité. Ceci est d'autant plus

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

logique qu'une forte proportion d'ensilage implique un apport en fumier plus faible, or c'est ce dernier qui peut assurer le rôle de tampon.

A l'issue de ces analyses sur l'acidification, il ressort d'une part que les tendances observées pour la solubilisation sont retrouvées, avec l'effet le plus important lié à la température, secondé par la composition de l'intrant.

Conclusion partielle

L'analyse de la DCO acidifiée a été bien moins informative que celle effectuée sur la DCO solubilisée. Ceci est lié en grande partie à une régression médiocre sur le paramètre DCO_{Amax}. La modalité observable la plus forte étant F30 qui limite la cinétique d'acidification, ce qui là encore corrobore les études existant en voie humide où l'acidification est régulée par la concentration en AGV et le pH. Un effet de la température sur le paramètre DCO_{Amax} a également été mis en évidence en comparant deux à deux les modalités T35/T72 et T55/T65 dans le cadre des plans factoriels complets.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

4.1.6.5 Observations complémentaires

Au-delà des observations prévues pour le plan d'expérience et leur exploitation, certaines observations particulières ont été faites.

Concernant l'acidification (DCO_{Amax}), des cas particuliers ont été relevés. Il s'agit des expériences constituant le plan fractionnaire suivant (tableau 4.5):

- Plan fractionnaire : F30 ou F70, T55 ou T65, Agitation/Aération -1/-1 ou 1/1

Ce plan fait varier trois paramètres pour quatre expériences seulement, ce qui rend fragile les conclusions qui en sont tirées. Lors de l'analyse de ce plan, l'étude des effets de la température et de l'intrant sont indépendantes, mais la modalité agitation/aération est aliasée à l'interaction entre la température et l'intrant. Or, le paramètre agitation/aération présentait très peu d'influence lors des analyses précédentes. Nous supposerons donc que s'il y a un effet inattendu, il sera lié à une interaction entre la température et l'intrant, et non à l'effet du couple agitation/aération.

Ce plan est centré sur une valeur moyenne proche de celle du plan D-optimal (15,0 vs 14,4 $g_{DCO}.kg^{-1}$). Le tableau 4.5 présente les résultats des conditions de ce plan, avec la DCO solubilisée et celle acidifiée. L'effet de la température sur la DCO solubilisée est visible puisque le couple (14,9 ; 12,7 en $g_{DCO}.kg^{-1}$) est inférieur au couple (17,1 ; 15,4 en $g_{DCO}.kg^{-1}$), de même que l'effet de la composition de l'intrant avec les valeurs des modalités F70 supérieures à celles des modalités F30. En revanche, concernant la DCO acidifiée un décrochage très important est observable pour la condition 3 (F30, T65, Ag-, Aé-). Il résulte de cette analyse que la composition du milieu (et l'acidité qu'elle peut induire) est un facteur très sensible à 65 °C alors qu'en-deçà de cette température (condition 15), l'effet est inverse.

En effet, la DCO acidifiée pour la condition 15 est relativement élevée (supérieure à la moyenne du plan fractionnaire concerné mais également à celle du plan D-optimal). Si une DCO acidifiée supérieure à la DCO solubilisée n'est pas impossible (puisqu'il s'agit d'évolutions par rapport à l'état initial et non de concentrations absolues, voir figure 4.2), il est surprenant que ceci soit observé dans des conditions *a priori* peu favorables, telle que l'acidité importante présente pour les échantillons ayant la modalité F30. Ceci est également visible sur la figure 4.5 où l'on voit la courbe d'acidification dépasser largement celle de solubilisation.

Il est important de noter que l'écart entre les deux courbes correspond à l'acidification d'une fraction de la DCOs présente initialement. Dans le cadre d'un réacteur continu, une telle

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

différence peut conduire à une acidification d'un secteur entier et une charge acide très importante dans les secteurs méthanogènes.

Tableau 4.5 - DCO solubilisée et acidifiée - plan fractionnaire des conditions 2,3,14 et 15.

Condition	Intrant	Température	Agitation/Aération	DCO_{Hmax} $g_{DCO}.kg^{-1}$	DCO_{Amax} en $g_{DCO}.kg^{-1}$
2	F70	T55	Ag-/Aé-	14,9	14,7
14	F70	T65	Ag+/Aé+	17,1	21,1
15	F30	T55	Ag+/Aé+	12,7	**19,1**
3	F30	T65	Ag-/Aé-	15,4	**4,8**

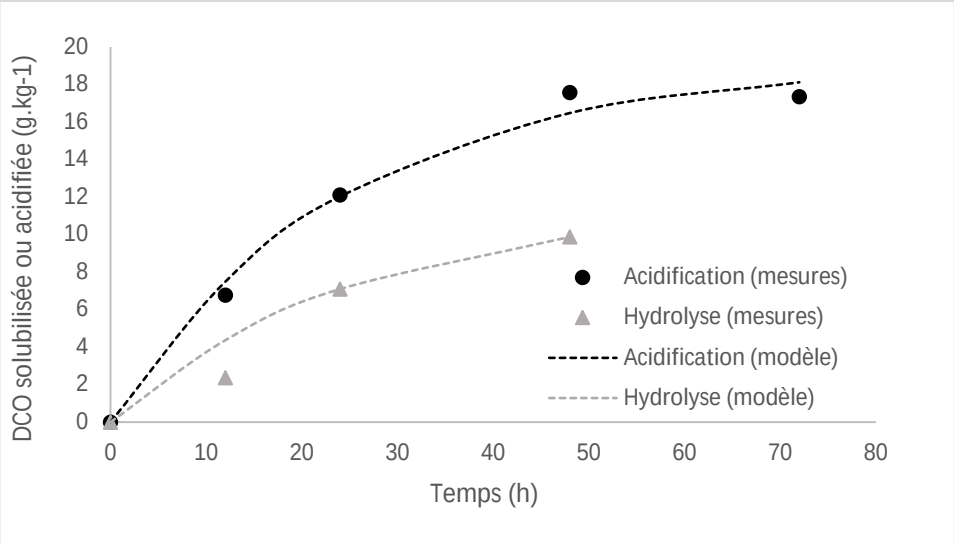


Figure 4.5 – Modélisation de la solubilisation et de l'acidification pour la condition 15 (F30, T55, Ag+, Aé+).

Ces résultats soulignent vraisemblablement la sensibilité du procédé au pH à haute température. L'inhibition constatée à 65 °C peut être causée par un pH trop bas qui limite l'activité biologique ou modifie la conformation tertiaire des enzymes, ainsi que par une accumulation des AGV localement, rendus inhibiteurs par la faible diffusion et la température élevée. Il s'agit d'une inhibition spécifique de l'acidogenèse et non de l'hydrolyse. A noter que cette inhibition est également présente à 72 °C comme le montre la faible performance de la condition F30-T72 (2,05 $g_{DCO}.kg^{-1}$) (condition 7 sur l'annexe).

Quant à la bonne performance du couple de paramètres F30/T55, elle est certainement à rapprocher de la production de biogaz qui est la plus élevée parmi les conditions ayant la modalité F30 comme ceci est observable sur la figure 4.6.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

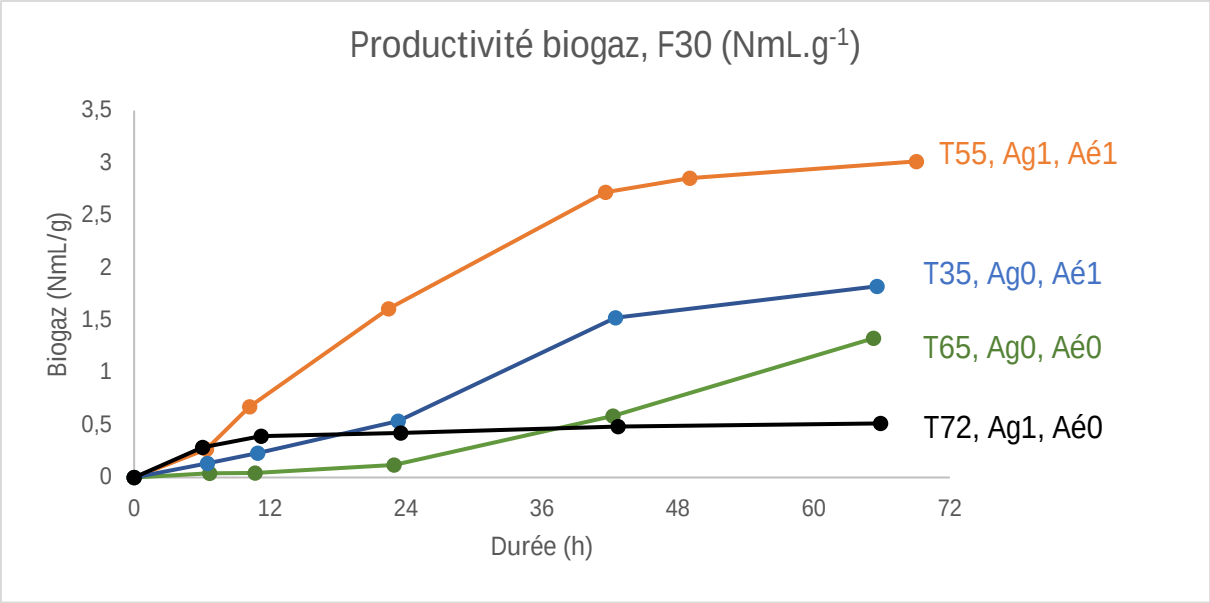


Figure 4.6 - Productivité biogaz rapportée à la quantité de matière (NmL.g^{-1}). Les conditions sont indiquées face aux faisceaux de courbes.

Cette production plus importante de biogaz a certainement permis une meilleure élimination des AGV présents, n'inhibant alors pas leur production.

Parmi les observations annexes, la production d'hydrogène est intéressante car elle permet d'une part aux hydrogénotrophes de produire du méthane et d'autre part, elle est un indicateur de l'acidogenèse des produits carbonés. Le tableau 4.6 indique les productions relevées pour les différentes conditions (détails des conditions dans le tableau 4.3). Nous notons que quelques conditions présentent une production largement supérieure à la moyenne. Il s'agit des conditions 9, 10 et 14, et dans une moindre mesure 12, 13 et 15. Ces conditions ont toutes en commun d'être aérées.

Tableau 4.5 - Production d'hydrogène

	Exp1	Exp16	Exp5	Exp12	Exp9	Exp8	Exp13	Exp4
H2 (NmL.g^{-1})	0,00	0,42	0,00	6,74	11,23	0,00	8,24	0,01

	Exp11	Exp15	Exp3	Exp7	Exp6	Exp2	Exp14	Exp10
H2 (NmL.g^{-1})	2,99	8,24	0,50	0,01	0,00	0,00	12,85	17,19

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

De ces résultats il est possible de penser que la production d'hydrogène est favorisée par une aération régulière. Cependant, il est vraisemblable qu'il s'agisse d'un biais expérimental. En effet, après aération, la composition théorique dans le ciel gazeux des flacons ne comporte plus d'hydrogène. Durant la phase de production suivante, il est vraisemblable que l'hydrogène contenu dans le milieu et ses nombreuses aspérités soit relargué dans le ciel augmentant ainsi fortement la production mesurée.

Toutefois les valeurs les plus élevées correspondent aux conditions modérément enrichies en ensilage (F70) et aux plus hautes températures (10 à 72 °C et 14 à 65 °C). La condition 2 est également à une température relativement élevée (55 °C) et avec un apport d'ensilage dans la ration (F70), mais a produit peu d'hydrogène. C'est en revanche la condition qui a produit le plus de méthane. Il est possible au regard des données expérimentales et des travaux rassemblés dans la bibliographie de penser qu'à 55 °C la méthanisation est active et qu'au-delà elle est réduite par la température croissante, induisant une accumulation d'hydrogène. Les conditions utilisant une proportion d'ensilage plus importante (F30) sont handicapées par leur pH trop bas qui grève l'hydrolyse.

Par ailleurs, les mêmes conditions ressortent lors de la mesure effectuée à 6h, soit avant qu'il y ait eu de dégazage et ainsi sans le biais évoqué ci-avant. Ce phénomène est absent à 35 °C, mais peut être intéressant pour l'intégration dans une unité industrielle. Une production d'hydrogène supplémentaire permet de doper la concentration en méthane dans le biogaz s'il est disponible dans les secteurs tardifs du procédé, ou augmente le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du biogaz, le PCI du méthane étant de 50 $MJ.kg^{-1}$, et celui de l'hydrogène de 120 $MJ.kg^{-1}$.

Concernant la production de méthane (Figure 4.7), bien que ce soit une question assez secondaire dans le cadre de l'analyse de l'hydrolyse, il n'est pas sans intérêt de savoir quelles conditions permettent la production de méthane. Les conditions où la quantité de méthane produite est la plus importante sont les conditions 2, 5, 14, 10 et 12, de la plus productive à la moins productive. Ceci correspond aux conditions avec l'intrant F70 ou F100 à 55 °C (conditions 2,5 et 12) et avec l'intrant F70 à 65 ou 72 °C (conditions 14 et 10). Ceci montre que la production précoce de méthane requiert d'une part une température relativement élevée (peu de production observée à 35 °C), et à partir de 65 °C un intrant comportant une fraction plus facilement digestible (l'ensilage) mais à des proportions raisonnables.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

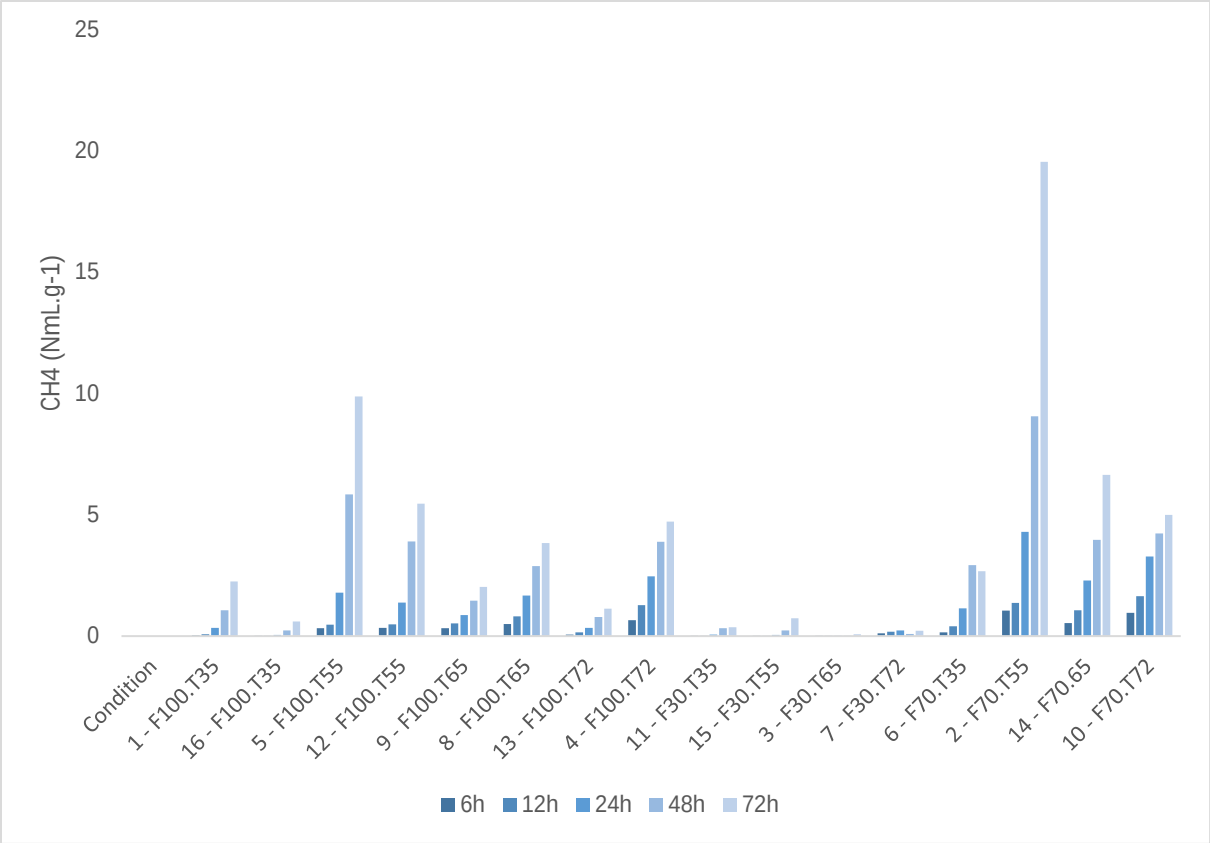


Figure 4.7 - Production cumulée en méthane. Chaque barre correspond à la production cumulée pour l'échantillon sacrifié. Les compositions de l'intrant et les températures sont indiquées avec le numéro de série.

Conclusion du plan d'expérience

La température a un effet prépondérant sur la solubilisation ; sur la quantité solubilisée essentiellement, mais aussi dans une moindre mesure sur la cinétique associée. L'acidification suit des tendances proches, exceptions faites des deux conditions mentionnées, l'une favorable (F30, T55, Ag+, Aé+), l'autre défavorable (F30, T65, Ag-, Aé-).

La composition de l'intrant est le deuxième facteur qui influe fortement la solubilisation. Une composition trop riche en ensilage induit un pH très bas et inhibe de façon importante l'hydrolyse et l'acidogenèse.

Le protocole expérimental étant déficient sur les aspects de mélange, peu d'informations sont apportées sur ce point.

En résumé, un apport modéré d'ensilage permet une meilleure solubilisation, de même qu'une température élevée. Cependant, un apport trop important d'ensilage est de nature à faire baisser le pH et bloquer le processus. De même une température supérieure à 65 °C peut accentuer cette sensibilité au pH.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2 Article : Le secteur d'hydrolyse des réacteurs phasés en température améliore la cinétique de production de méthane

Cet article présente des travaux portant sur l'action du secteur d'hydrolyse dans le cadre d'un système phasé en température, simulé ici à l'aide d'un réacteur agité discontinu pour l'hydrolyse, suivi de mesures de potentiels biométhanogènes. Afin de mieux comprendre les effets du compartiment d'hydrolyse sur l'évolution de la matière dans la suite du procédé, nous avons suivi en parallèle les performances de solubilisation et l'évolution du BMP, en étudiant spécifiquement les fractions liquide et particulaire des produits sortant de l'étape d'hydrolyse.

The hydrolytic stage in high solids Temperature Phased Anaerobic Digestion (TPAD) improves the kinetics of methane production.

M. Dooms[a,b], H. Benbelkacem[a] ,P. Buffière[a,2]

a: Univ Lyon, INSA-Lyon, DEEP Laboratory – Wastes Water Environment Pollutions, EA 7429, 9 rue de la physique, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

b: Arkolia Energies, 16 rue des vergers, F-34130 Mudaison, France

Abstract

The impact of temperature on the hydrolytic stage of a high solids temperature phased anaerobic digestion system was investigated. The substrate used was a mixture of cattle slurry and maize silage with variable ratios (100, 70 and 30 % VS coming from cattle slurry) but with a constant total solids content of 12.8 %. It was incubated during 48 h at 37, 55, 65 and 72 °C in order to simulate the hydrolytic stage of a TPAD. COD solubilization and BMP were measured at 0, 24 and 48 h.

The first effect of temperature was to improve the amount of solubilized COD. The effects of temperature on solubilization were in line with previously reported results, as higher

[1] *Corresponding author. Tel. : +33 4 72 43 84 78*

Email address : pierre.buffiere@insa-lyon.fr

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

temperatures brought fast higher COD turned into soluble form (1.6 times the initial CODs at 65 °C and 70 °C, compared to 1.3 at 35 °C and 55 °C).
Interestingly, the kinetics of methane production in post-hydrolysis BMPs was impacted by the hydrolysis time (no change observable before 24 h, but important ones after 48 h), but little difference appeared regarding the temperature. Little correlation was noticed between the amount of soluble COD and the BMP's kinetics, while the behavior of the particulate fraction of the sample was similar to the whole sample regarding this kinetics. Meanwhile, the value of the BMP was hardly changed by most of the tested pretreatments.

Keywords: High solids TPAD, Solubilization, Hydrolysis, BMP

1 - Introduction

The anaerobic digestion of agricultural wastes and especially animal dejections is of interest, since it provides an answer to the wastes management issue, while providing a local energy source as heat and electricity. Temperature phased anaerobic digesters (TPAD) have received a growing attention over the past 10 years. They are generally operated as two stage systems, whit a combination of a high temperature stage (for instance thermophilic) followed by a low temperature stage (for instance mesophilic). The high temperature stage is supposed to favor the solubilization rate of complex substrates, while the low temperature stage offers a stable operation for methane production (Sung & Santha 2003). The first sector is thus dedicated to the hydrolysis at temperatures ranging from 55 °C to 65 °C or even 70 °C (Ge *et al.,* 2010). This first reactor is the most critical one in terms of performance, since the hydrolysis is the limiting step of the global anaerobic digestion process of complex substrates.
Several studies focused on the triggers of this first step of the anaerobic digestion process, studying the inhibiting conditions (Cazier *et al.,* 2015), the most effective temperature (Orozco *et al.*, 2013; Veeken & Hamelers, 1999; Donoso-Bravo *et al.*, 2009) or the retention time (Demirel & Yenigun, 2004, Romero Aguilar *et al.*, 2013). However, all these studies did look at the hydrolysis *via* the solubilized chemical oxygen demand (COD). This is obviously a good way to look at the hydrolysis, since any increase in COD found in the aqueous fraction of the samples comes from a hydrolyzed particulate material. However, a fraction of the hydrolysis

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

cannot be studied this way: the reduction of the degree of complexity of the organic matter networks, since the fragments by primary hydrolysis may not be soluble.

Reducing the polymerization degree of macromolecules such as carbohydrates or protein networks is performed under the same conditions than solubilization, but can hardly be measured. It is worth noting that the reduction of the complexity of the tridimensional networks helps in improving the kinetics of an enzyme mediated reaction. With smaller molecules, the enzymes can reach their substrates more easily and therefore the following steps of the reaction are faster, as observed in other fields of research dealing with hydrolysis (Kong *et al.,* 1992). Then a lower complexity should bring a faster production of methane in downstream sector, dedicated to methanogenesis.

Orozco *et al.* (2013) performed such tests on grass silage (hydrolysis or not, followed by Biochemical Methane Potential - BMP - tests) and showed that hydrolysis helped in reaching higher BMP in 20 days on that substrate. The present work compares different conditions concerning the first sector (dedicated to hydrolysis), keeping the dry media under regular mixing. In order to investigate the hydrolysis deeper, each sample was analyzed for soluble COD, but also with a series of BMP tests. These BMP tests were performed not only on the raw sample, but also on its separated aqueous phase and its particulate fraction, thus providing valuable information when put together with the COD solubilization.

An expected consequence of the solubilization would be an increase in soluble COD correlated with an increase in the BMP kinetics of the aqueous fraction of the sample, while the BMP kinetics of the particulate fraction should decrease. The modification of the behavior of the raw sample that would not be explained by the solubilized COD would rather suggest structural changes in the particulate sample. Gathering solubilization, BMP and its kinetics provides new insights about the actual role of the hydrolysis in TPAD.

2 - Materials and Methods

2.1 - Feedstock

The feedstock used was composed of cattle slurry and maize silage. The characteristics of the substrates are provided on Table a. Three different mixing ratio between the two products were used. The first (CS100) was only cattle slurry (CS), sampled in a farm growing cattle near Lyon (France). This input was used to see the impact of the hydrolysis step on a substrate that

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

contains few readily fermentable compounds. The second one (CS70) was CS mixed with 30% maize silage (VS/VS), taken from the same farm. This input represented a typical load for an agricultural plant, treating cattle wastes such as CS, and including an easily fermentable fraction in order to boost the process and its performances. The last input (CS30) was CS mixed with 70% silage (VS/VS). This input was used to monitor what happened with a fast degradable substrate including a large proportion of fibers, and therefore low pH conditions. Water was added to CS70 and CS30 in order to keep the TS constant for the three tests at 12.8% (Table b).

Table a – Feedstock characteristics

	TS (%)	VS (%TS)	BMP ($mL_{CH4}.g_{VS}^{-1}$)
Cattle Slurry	12.8 (+/-0.5)	71.0 (+/-0.7)	266 (+/-11)
Maize Silage	26.7 (+/-0.4)	95.7 (+/-0.6)	285 (+/-6)

Table b – Substrate preparation used for the experiments (kg per batch, raw material). CS stands for Cattle Slurry, the following number being the percentage of CS in the mix in percentage of volatile solids (VS/VS).

(kg)	Cattle Slurry	Maize Silage	Water	TS
CS100	9	0	0	12.8%
CS70	6.9	1.0	1.1	12.8%
CS30	3.3	2.7	3.0	12.8%

2.2 - Reactor, sampling and analysis

The pretreatment was performed in a continuously mechanically stirred reactor, insulated and heated using a thermal blanket (Figure a). Anaerobic conditions were achieved by purging the reactor with N_2. The reactor was initially filled with 9 kg of substrate, and then brought at the desired temperature. Once the temperature was reached, the T_0 sample was taken. After 24 hours, the T_{24} sample was taken, and after 48 hours, the T_{48} sample was taken and the experiment stopped. After each sampling, the reactor was purged with N_2.

Each sample was then analyzed as described on Figure b. Water was added to the sample (1/1, w/w) in order to enable the extraction of the water soluble fraction. The sample was then gently stirred during 2 hours. Then it was centrifuged 15 minutes at 9000 g. The leachate and the centrifugation bottom were collected for further analysis.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés



Figure a – On the left, reactor used. On the right, the stirrer in the reactor with a concrete wall in the bottom figuring the average level of reactor content.

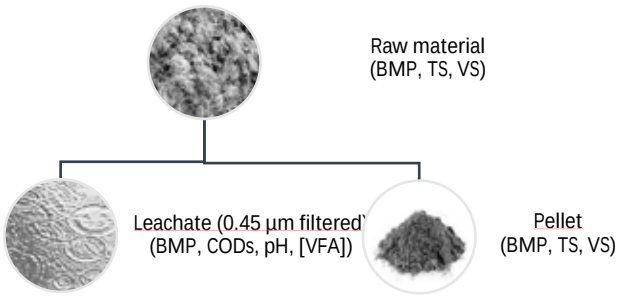


Figure b –Sample processing. The raw sample was collected and a part was analyzed for BMP test, TS and VS. Another fraction of that sample was leached. After centrifugation, the leachate was weighted, filtered to remove the largest particles and analyzed for BMP, soluble COD, pH and VFA concentration and composition. The pellet was also weighted and analyzed for BMP, TS and VS.

TS was measured placing the sample in an oven at 105 °C during 24 hours, then VS was measured after a 4 hours calcination in a 550 °C furnace. Soluble COD (*CODs*) was measured using Hach kits (15000 ppm range) on 0.45 µm filtered leachate according to the manufacturer's instructions. VFAs were measured by gas chromatography on a Shimadzu CG-FID using a 2-ethylbutyric acid as internal standard.

2.3 - BMP and calculations

Within each series, BMP were run at T_0, T_{24} and T_{48} on raw sample, leachate and centrifugation bottom as described in Figure 25. They were performed using the same inoculum and nutritive

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

media, prepared at the same time, in such a way that the conditions remained constant to enable direct comparisons within each series. BMP were performed in a climatic room kept at 37 °C. The methane production of the BMP tests was followed by manometry completed with Agilent micro GC-3000 for the gas composition analysis. All BMP were performed in triplicates according to the guidelines provided by the international working group on BMP measurements (Holliger et al. 2016).

The data were plotted, corrected by subtracting the blank methane production from the inoculum and then fitted to a first order model below using the Excel™ solver module with the least squares method. The values issued from these fittings were used for BMP value and reaction rate constant (*k*).

$$V_{CH4}(t) = BMP \,.\, (1 - e^{-k\,t})$$

Where $V_{CH4}(t)$ is the methane volume produced at time t (mL.g_{VS}^{-1}), BMP the biochemical methane potential (mLCH4.g_{VS}^{-1}, STP), *k* the reaction rate constant (d^{-1}) and t the time (*d*).

BMP assays were ran in order to investigate the correlation between solubilization and increase in BMP and/or BMP kinetics in different fractions of the sample. Therefore, beside the regular BMP of the raw sample, a BMP balance was made. This additional measurement provided what proportion of the BMP came from the soluble or from the particulate fraction. This distinction was also possible for kinetics.

The BMP of the raw sample is straight forward to understand. Concerning the BMP of the pellet, the actual material analyzed for that BMP was not 100 % particulate since some liquid was present, even after centrifuge. Therefore, TS of the pellet was measured, and we assumed that the aqueous phase was identical to the one analyzed in the leachate. Then, the contribution of the leachate to the pellet was withdrawn, in order to have the information about the BMP of the particulate fraction of the sample.

Concerning the BMP of the leachate, the addition of water enabled to gather the largest fraction of the soluble material. Since TS is quite hard to measure on liquids, the COD of the leachate was used to include the soluble fraction to the BMP balance. It was assumed that 1 g COD was 1.2 g VS. The global BMP balance is shown on Figure c.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

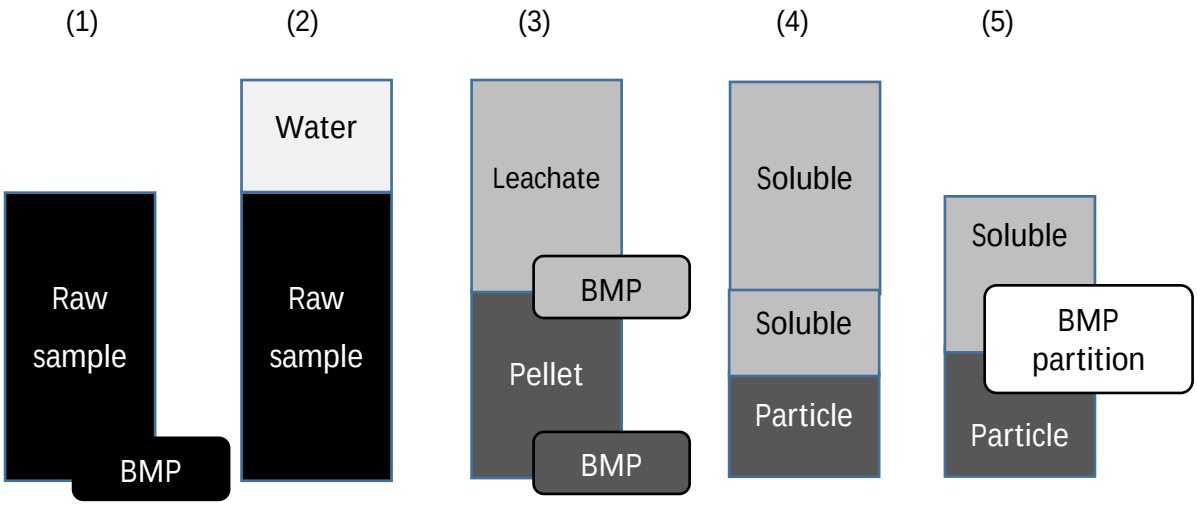


Figure c - BMP partition. A BMP test was made on the raw sample (1). Then a lixiviation was performed (2). BMP tests were done on the leachate and on the pellet (3). Using the %TS of the pellet, the BMP of the very particulate fraction of the pellet was calculated (4). Finally, these values were expressed as mL $CH_{4\,CNTP}$. g_{VS}^{-1} of the initial sample (5).

Since experiments were ran over a period of three months, the input changed and the initial BMP varied. Therefore the BMPs were always expressed as a percentage of the initial one (the BMP of the raw sample at T_0 is 100 % within each assay).

In the COD calculus, the amount of COD lost as biogas was not included since biogas throughput was not measured. However, though methane may be produced in early stages of a TPAD, its production is rather important in the latest stages (Boe & Angelidaki 2009).

2.4 - Runs

Eight runs were designed in order to exhibit the influence of temperature using a typical substrate (CS70) and the influence of the input (silage addition) at low and high temperatures. The duration of hydrolysis was also addressed, thanks to the T_{24} and T_{48} sampling. The conditions of the runs are displayed on figure d.

Each run was performed during 3 days, thus requiring 8 weeks to perform all experiments (apart from the BMP tests, lasting for a longer period).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

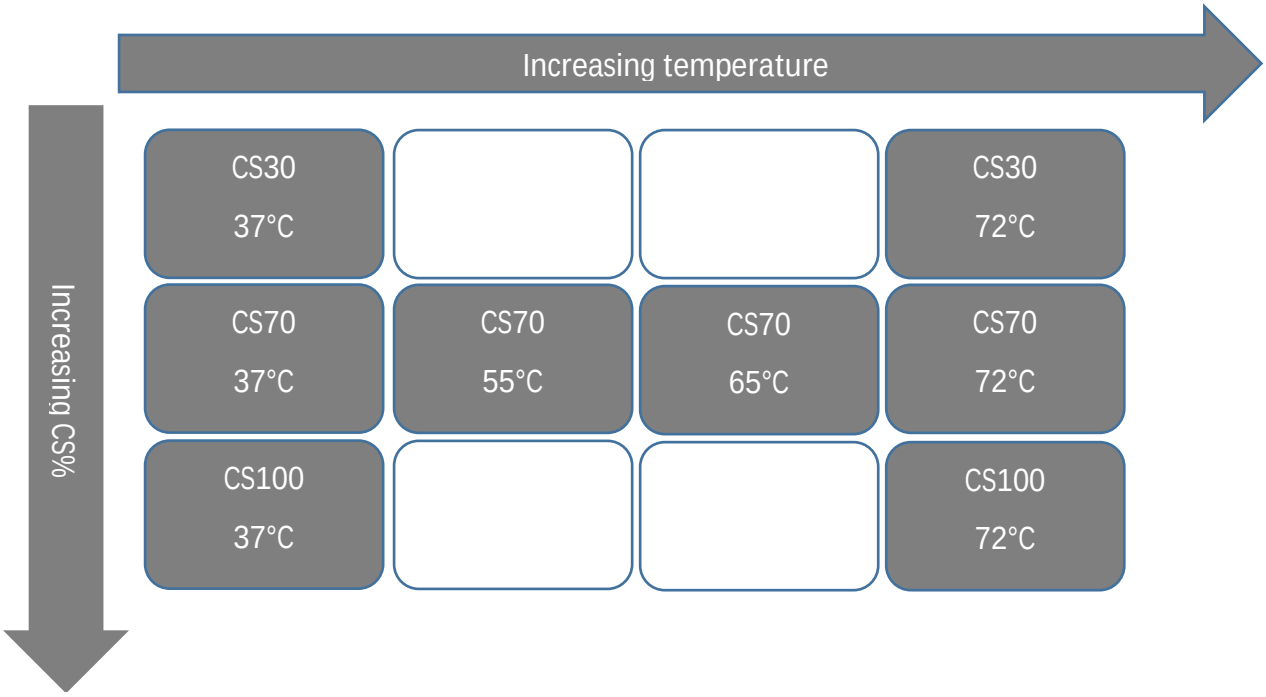


Figure d – Experimental runs performed. On the vertical axis, the amount of CS used in the mix. On the horizontal axis, the temperature.

2.5 - Principal Components Analysis (PCA

A PCA was performed using the XLStat package on Excel. This analysis enabled us to reduce the degree of complexity of the analysis and to identify the most important parameters in building the PCA axis. A few new axis were built out of the raw data. These axes were used for further analysis. While losing a fraction of the information, the dimension of data points was dramatically reduced.

The circle of correlations allowed to point out the correlations and decorrelations. This was of major interest in this work since one of its principal aim was to identify the influence of BMP partition on global BMP and its kinetic constant. Moreover, it enabled identifying the factors influencing or not the BMP and its kinetics, such as VFA, pH, or solubilized COD.

3 - Results

3.1 - BMP

The results are presented in Table c. These result present the methane production from the raw sample, and the proportion of the dissolved fraction (leachate) in the total methane production.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

*Table c – BMP values recorded for all conditions. The data marked with * means that the BMP was statistically different from the value at T_0.*

Input	Temp (°C)	BMP	T0	T24	T48
CS100	37	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	240	252	264
		leachate (% of the raw BMP)	14%	18%	19%
CS70	37	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	316	310	272
		leachate (% of the raw BMP)	11%	13%	17%
CS30	37	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	243	256	283 *
		leachate (% of the raw BMP)	10%	13%	28%
CS70	55	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	273	265	250
		leachate (% of the raw BMP)	12%	16%	15%
CS70	65	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	249	209	204
		leachate (% of the raw BMP)	11%	14%	17%
CS100	72	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	188	188	248 *
		leachate (% of the raw BMP)	10%	11%	16%
CS70	72	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	172	188	267 *
		leachate (% of the raw BMP)	13%	16%	23%
CS30	72	raw ($mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$)	328	278	272
		leachate (% of the raw BMP)	6%	8%	13%

The raw BMP are statistically (α=5 %) not better for any condition after 24 hours, and after 48 hours, only three of the samples (CS30 – 37 °C, CS70 – 72 °C and CS100 – 72 °C) showed a significant improvement. The highest pretreatment temperature (72 °C) increased the methane production for CS70 and CS100, but not with CS30. This could be linked with the fact that maize silage is an easily degradable substrate and improving the methane potential of an input which is already biodegradable is difficult. The improvement in the CS30-37 °C was surprising, since the temperature was quite low and the substrate of low quality.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2 - COD Solubilization

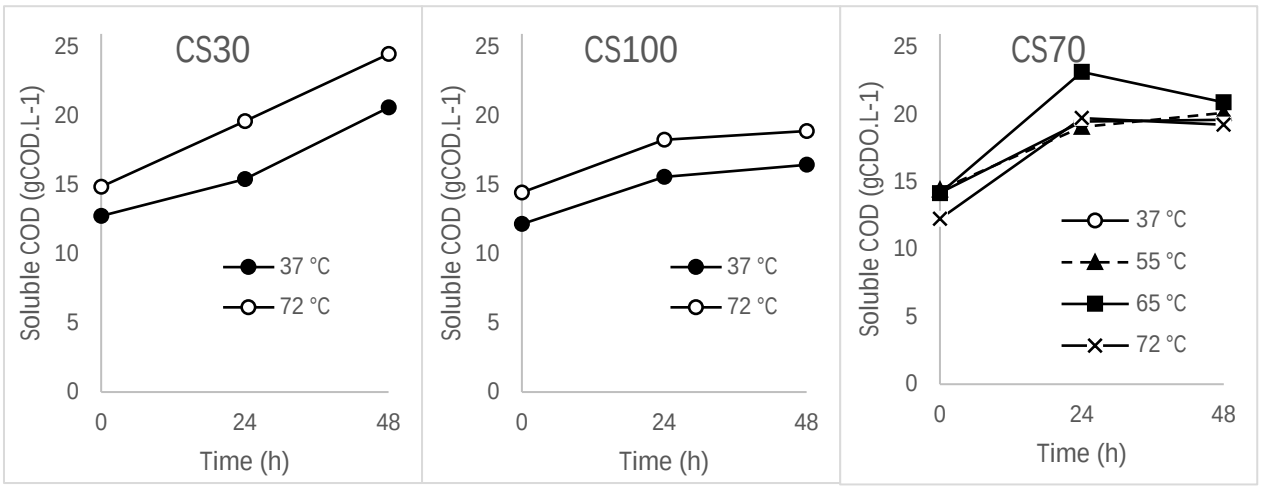


Figure e – Solubilized COD over time sorted by input.

The soluble COD concentration increased during the hydrolysis stage. This is displayed on Figure e, where soluble COD is expressed over time for each condition. Three different behaviors are observed. The soluble COD increased continuously with the samples containing a large fraction of silage (CS30). Without silage addition (CS100), the increase was smaller. When a moderate addition of silage is made, a plateau is reached after 24 hours.

These results show that keeping the retention time longer than 1 day did not improve COD solubilization unless a large proportion of silage was used (CS30). Interestingly, with a typical substrate (CS70) only temperatures of 65 °C or higher did favor higher concentration in soluble COD, while higher temperature (72 °C) didn't brought any additional improvement.

It has to be noticed that for all tested conditions, the extent of soluble COD ranged between 12 and 25 g/L (based on the water content of the sample). This represents between 7% and 20% of the total COD of the initial sample, and in all cases less than 28% of the total BMP. Solubilization is thus not the only relevant indicator to account for when investigating the hydrolytic step of a TPAD.

3.3 - Methane production kinetics in downstream BMP tests

Methane production kinetics of the input is of major importance in industrial plants. Improving this kinetics enables to shorten the retention time and therefore build smaller reactors or treat more input and recover more energy in a fixed scale plant.

The evolution of the kinetics of methane production in one condition (CS70 – 37 °C) is presented on figure f. We can see that the final value of the methane production didn't

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

change, but was reached faster in the T_{48} sample compared to the T_0 and T_{24} samples. The slope at the origin was notably stronger. A similar behavior was observed for most of the experiments performed.

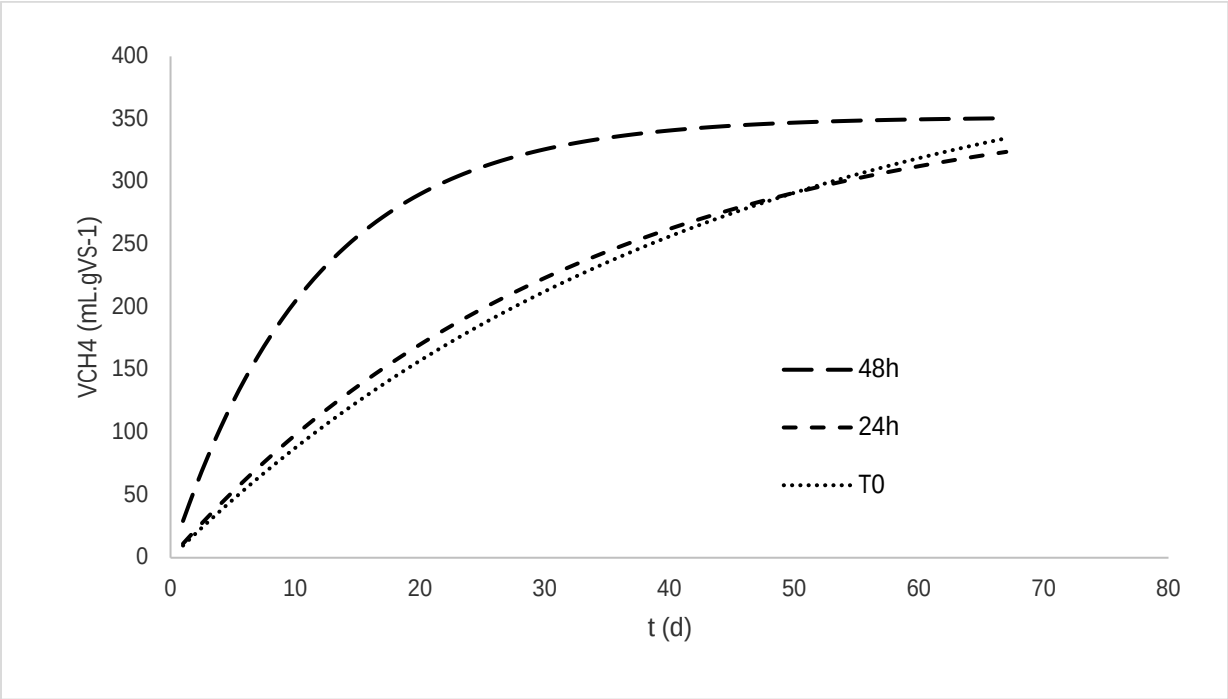


Figure f - Comparison of methane production curves of T_0, T_{24} and T_{48} samples of the CS70, 37 °C condition.

Table d displays the evolution of the 1st order kinetics constant *k* for all tested conditions in the raw sample and the pellet. The kinetic shift (relative to the increase of the kinetics) was only present after 48 hours in most samples, while no significant difference was observed after 24 hours. This was unexpected when looking only at the solubilization results (Figure 4), since most of the solubilization occurred within the first 24 hours. The kinetics did not improve as soluble COD did after 24 hours, but did after 48 hours in most samples.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Table d – First-order kinetic constants of raw and pellet samples for each condition. α =5% vs T_0 sample.

Input	Temp (°C)	*k* (d^{-1})	T0	T24	T48
CS100	37	raw	0,053	0,063	0,082 *
		pellet	0,032	0,038	0,066 *
CS70	37	raw	0,027	0,031	0,098 *
		pellet	0,023	0,025	0,101 *
CS30	37	raw	0,072	0,085	0,158 *
		pellet	0,068	0,064	0,087
CS70	55	raw	0,098	0,097	0,074 *
		pellet	0,074	0,068	0,053 *
CS70	65	raw	0,067	0,084	0,097 *
		pellet	0,058	0,052	0,087 *
CS100	72	raw	0,066	0,058	0,087 *
		pellet	0,039	0,047	0,053 *
CS70	72	raw	0,072	0,071	0,086
		pellet	0,068	0,055 *	0,088
CS30	72	raw	0,030	0,040	0,084 *
		pellet	0,026	0,023	0,073 *

In one single case (55°C) a decrease of *k* was observed. This may be explained by the possible biogas production during the 48h pretreatment, lowering the BMP and its easily degradable fraction. This biogas production in early stage has been shown to be important at 55 °C, minor at 37 °C and very low at 65 °C or higher (Ge *et al.,* 2011a). These results suggest that the improvement of the kinetics was not associated to the increase of the extent of COD solubilization, due to the observed lag between the two phenomena.

Then, the kinetics of the BMP of the particulate fraction recovered after the leaching test and the centrifugation was assessed. As explained in the section "BMP and calculation", some COD was present in the aqueous fraction of the centrifugation pellet. However, the contribution of this liquid fraction to the global BMP is quite low (14% +/-4 %), and the kinetics may be considered as equivalent to the one of the particulate fraction of the sample. Both BMP values and kinetic constants were obtained and then processed in a principal components analysis (PCA) along with main process parameters.

3.4 - PCA analysis

Each data point can be displayed on an 8 dimensions' space, where each of the 8 data collected represents a dimension: first order kinetics of the sample (k_{raw}), the pellet (k_{pellet}) and the leachate (k_{leach}), their respective BMP values ($mL_{CH4}.g_{VS}^{-1}$), the soluble COD ($g_{COD}.L^{-1}$)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

and the total VFA concentration (as $g_{COD}.L^{-1}$). However, working in an 8 dimensions' space is somehow complex.

The PCA analysis enabled us to reduce the data dimension from 8 to 2, by building new axes out of the existing data, while keeping a large fraction of the information. Two axis were built out of these data keeping 59 % of the information. An extra axis brought a little more information but was mainly built using VFA concentration, thus bringing hardly any more correlation.

The circle of correlations obtained with the PCA analysis is displayed on figure g. Associated linear correlation coefficients table is displayed on table e. Expected but quite weak correlations appeared between the BMP of the leachate and the raw sample kinetics (linear correlation coefficient: 0,742) and its pellet's one (linear correlation coefficient: 0,606). This relation is linked with the rapidly degradable fraction of the sample, present as soluble material. That correlation corresponds to the expected and known action of the hydrolysis sector: solubilizing particulate matter. The concentration of organic material became higher in the leachate, increasing its BMP and improving the kinetics of the sample containing this leachate since soluble material is faster turned into methane than particles. Interestingly, the correlation is stronger in the raw sample than in the pellet, since the raw sample contains more liquid than the pellet.

Table e - Linear correlation coefficients

Variables	pH	BMP raw	BMP particle	BMP leach.	k raw	k pellet	k leach.	COD 0.45µ	VFA
pH	**1**	0,170	0,208	-0,056	-0,258	-0,262	0,281	-0,380	0,175
BMP raw		**1**	**0,958**	**0,480**	0,186	0,157	0,232	-0,168	-0,136
BMP particle			**1**	0,209	-0,035	-0,022	0,158	-0,287	-0,203
BMP leach.				**1**	**0,742**	**0,606**	0,306	0,307	0,158
k raw					**1**	**0,832**	0,396	0,306	-0,103
k pellet						**1**	**0,445**	0,252	-0,010
k leach.							**1**	-0,230	-0,164
COD 0.45µ								**1**	0,053
VFA									**1**

Values in bold are different from 0 with a significance level alpha=0,05

However, these correlations are weaker than the one measured between raw sample k_{raw} and its pellet's *k*-value (linear correlation coefficient: 0,958). The correlation between k_{pellet} and k_{raw} appeared clearly and was not expected. This strong correlation shows that the increase

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

of the kinetics observed after a period in a hydrolysis sector is not specifically linked with the solubilization: it is more likely associated to the modification of the kinetics of methane production from the particulate fraction of the sample. A probable explanation is that this improvement is related to the hydrolysis of the complex structure of the sample, improving its bio-accessibility without necessarily turn particulate COD into soluble COD, the produced fragments still being large enough to be considered as particles.

Interestingly, there is a nice decorrelation between *k* values (raw and pellet) and their corresponding BMP (raw and pellet), 0,186 and -0,022, respectively. The BMP value were not increased by the improved kinetics.

However, the most surprising result is that no correlation (nor decorrelation) was found between VFA concentrations and leachate parameters (nor BMP, k, pH, or soluble COD), since VFA was far away from the correlation's circle. This absence of relationship between VFA and the other observed phenomena might indicate that these phenomena were rather linked with hydrolysis and not acidification.

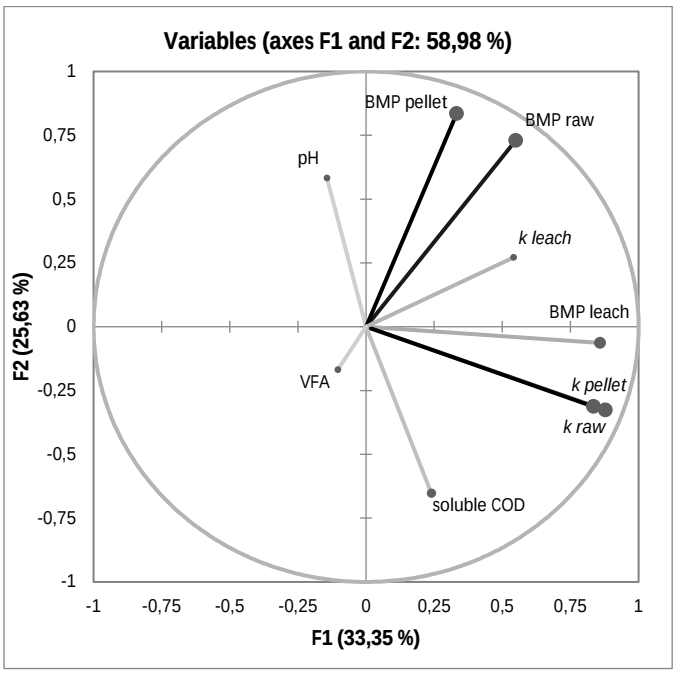


Figure g - PCA analysis. Variables close to the circle are the most significant (black lines). Close variables are correlated, a 90° angle between two variables indicates a decorrelation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

4 - Discussion

The first days in a temperature phased dry anaerobic digester, usually called “hydrolysis sector”, seemed to have a more complex and important impact than only turning particulate matter into soluble compounds, as suggested by most works using mainly that measurable parameter.

The presented results showed that concerning the solubilization, only the first 24 hours brought improvements, unless a large proportion of silage is added (bringing a large source of compounds to solute and digest). Whatever the temperatures and the (moderate) silage proportion, COD was solubilized within 24 hours and then the solubilization apparently stopped. A short retention time was also used in the work by Ge *et al.* (2011), where the solubilization was found to depend on temperature rather than on retention time. In their experiments, few differences were noticeable between 1, 2 and 4 days. The absence of clear effect of temperature was however surprising in our work.

The hydrolysis is often shown as a limiting step in AD: Donoso-Bravo *et al*. (2009) showed that individual kinetics of solubilization and acidogenesis of simple substrates were not relevant of what happens with complex substrates, where the hydrolysis becomes the limiting step. Solubilization is the measurable part of the hydrolysis through the increase of soluble COD concentration and biogas production. Several compounds can be analyzed and provide relevant information concerning solubilization (Cazier et al. 2015), but the activity present during hydrolysis may also affect the structure of the particles, therefore increasing the bioavailability of the substrate, which is hardly quantifiable.

Concomitantly, a strong increase was reached in kinetics of the methane production of the sample in BMP test between 24 and 48 hours. This improvement was strongly related to the particulate fraction’s kinetics and to a lesser extend to the BMP of the soluble fraction. The common confusion between hydrolysis and solubilization hides an important phenomenon, hardly measurable: the improvement of bioavailability. The results presented here showed that the hydrolysis is rather about improving bioavailability and kinetics than only solubilization, but it’s worth noting that the BMP tests can’t be extrapolated to full scale plants, since methane converting conditions are quite different. Moreover, the increase in BMP after hydrolysis observed by Orozco *et al.* (2013) hasn’t been observed here.

This shows that solubilization has a significant part in the process, but its contribution to the global anaerobic digestion process and especially to the first stage appeared to be widely

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

overestimated, probably due to the difficult measurement of hydrolysis excluding solubilization. The use of the nomenclature "*pretreatment"* could highlight the fact that not only the solubilization is of importance during hydrolysis in a dry TPAD, but also the change in the structure of the input. Pretreatment are usually performed before the input enters the reactor in order to enhance its digestibility or improve its digestions kinetics.

In our experiments however, the changes occurring in the particulate fraction remained unclear, as well as the causes of these changes. Further investigations would be necessary in order to try to characterize the structure and the complexity of the particulate organic matter during these first 2 days of pretreatment.

5 - Conclusions

- The effect of temperature and hydrolysis time was investigated on a mixture of cattle slurry and maize silage.
- Most COD solubilization occurred in the first 24h (except with the mixture containing high silage content).
- No noticeable increase of the BMP was observed.
- After 48h hydrolysis stage at various temperature, the kinetics of methane production assessed by downstream BMP noticeably increased. This was not the case after 24h. Little correlation was found between the extent of COD solubilization and the increase of methane production kinetics.
- In dry TPAD, the first days of digestion have an effect rather related to the particulate matter accessibility and not only to its solubilization.

6 - Acknowledgements

We want to acknowledge all the technical team involved in this project: Hervé Perier-Camby, Nathalie Dumont, David Lebouil, Richard Poncet, and Ruben Teixeira-Franco. We also thank Arkolia Energies who funded this project in collaboration with the DEEP – INSA Lyon within a CIFRE agreement (#2013/0429) supported by the ANRT.

7 - References

Voir chapitre de thèse Références bibliographiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusions de l'article

Un phénomène surprenant a été mis en évidence concernant les cinétiques de production de méthane lors des tests BMP, avec une augmentation importante de celles-ci après une période de 48 h d'hydrolyse.

Ce découplage dans le temps de la solubilisation et de l'amélioration de la cinétique nous force à distinguer hydrolyse et solubilisation, la seconde n'étant que la phase terminale et visible de la première. Par ailleurs, ceci pointe un rôle plus important et plus difficilement mesurable pour le secteur d'hydrolyse d'un réacteur phasé en température, à savoir un catabolisme de la matrice complexe que constituent les substrats agricoles. Cette hypothèse a été appuyée par une analyse ACP qui montre que la cinétique de production de méthane pour le substrat brut est davantage corrélée à la cinétique de la fraction particulaire de l'échantillon (le culot obtenu après lixiviation et centrifugation) qu'à la quantité de DCO solubilisée.

En conclusion, il semble que l'hydrolyse soit importante pour améliorer la cinétique de production de méthane dans les secteurs aval, et qu'elle requière un temps de séjour minimal de l'ordre de 48 h, quand bien même la solubilisation semble moins importante entre 24 h et 48 h. A noter enfin qu'aucune amélioration sensible du BMP n'a été apportée par l'hydrolyse préalable des substrats.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

L'action du compartiment d'hydrolyse a été étudiée dans un premier temps au moyen d'un plan d'expérience, puis dans un second temps au cours d'un essai original étudiant en parallèle la solubilisation de la matière dans le compartiment d'hydrolyse et la vitesse de dégradation des différentes fractions du substrat hydrolysé en BMP.

Le plan d'expérience a permis d'identifier les principaux facteurs qui influencent la solubilisation de la matière organique et son acidification.

Nous y retrouvons la température, qui est un facteur défavorable à la solubilisation en mésophilie (35 °C) et de plus en plus favorable à mesure que la température augmente, y compris jusque 72 °C. L'acidification semble être influencée de façon analogue par la température, avec toutefois une diminution de la performance entre 65 °C et 72 °C.

Le pH, modulé expérimentalement par l'ajout variable d'ensilage, a démontré un rôle limitant la solubilisation lorsque les valeurs descendent en dessous de 6. Ceci est particulièrement notable pour les températures supérieures ou égales à 65 °C, où l'acidification devient plus importante que la solubilisation. Ceci représente un risque important dans le cadre d'un réacteur industriel.

L'essai combinant suivi de la solubilisation et tests BMP a permis d'apporter une précision importante quant au rôle du compartiment d'hydrolyse. S'il est courant de confondre hydrolyse et solubilisation dans le cadre de la méthanisation, il apparaît que cette approximation sémantique ne correspond pas à la réalité biologique.

En effet, le traitement statistique des données a permis de mettre en évidence un découplage entre la solubilisation de la matière et l'amélioration de la cinétique du BMP du substrat hydrolysé. Cette amélioration de la cinétique d'un substrat agricole suite à une hydrolyse est davantage liée à une altération de sa structure particulaire, ou tout du moins, à une amélioration de sa bio-accessibilité qu'à la solubilisation mesurée. Un temps de séjour de 48 h (en mode batch) est nécessaire à l'observation de ce phénomène, du reste peu influencé par la température ou le pH (via le substrat).

Le secteur d'hydrolyse est donc une première étape du processus de méthanisation qui ne saurait être fidèlement résumé à sa performance en matière de solubilisation. Certes cette action demeure importante mais elle ne constitue pas l'essentiel de l'action de ce compartiment, fort justement nommé compartiment d'hydrolyse et non compartiment de solubilisation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

5 Fonctionnement en continu de réacteurs phasés en température

L'hydrolyse ayant été appréhendée dans le chapitre précédent en mode discontinu, il est désormais temps de s'intéresser au fonctionnement en continu. Après avoir détaillé les modalités expérimentales, nous détaillerons en premier lieu les observations réalisées sur l'hydrolyse en continu, puis nous nous intéresserons au fonctionnement et à la performance de lignes intégrant hydrolyse et méthanogenèse afin de simuler le fonctionnement d'un réacteur Arkométha. Nous terminerons par quelques résultats issus de tests effectués sur divers pilotes de laboratoire.

5.1 Réacteurs, séries de secteurs

5.1.1 Réacteurs

Dans les parties 5.2 à 5.5 nous étudierons le fonctionnement de mini réacteurs ou de séries de mini réacteurs dans différents contextes (temps de séjour, température, intrant).
Les mini réacteurs sont des réacteurs en verre à double paroi. Leur capacité utile est de 1,5L, avec un volume de ciel d'environ 200 mL. Ils sont maintenus en température à l'aide d'une circulation d'eau dans la double paroi. Afin de favoriser le maintien en température, les réacteurs sont ceints de mousse isolante pour que les calories soient transférées au contenu du réacteur et non à l'air ambiant. Une photo d'un réacteur nu est présentée sur la figure 5.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

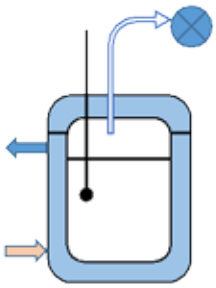


Figure 5.1 - Mini réacteur utilisé comme secteur au sein des séries

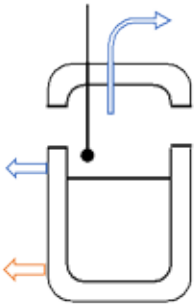
Chaque réacteur est fermé à l'aide d'un joint torique et dispose sur son couvercle d'un septum et d'entrées/sorties dotées de valves anti-retour, ainsi que d'un thermocouple. L'herméticité ainsi obtenue permet la mesure de la quantité de biogaz produite grâce à des compteurs de gaz Ritter mGC (un par réacteur). Ceci permet également le maintien de l'atmosphère anaérobie (purge à l'azote après chaque ouverture). Le septum permet de mesurer la composition du biogaz dans le ciel du réacteur.

L'alimentation de chaque réacteur suit la séquence détaillée sur la figure 5.2. La masse à alimenter est calculée en fonction du temps de séjour de chaque réacteur. La charge organique appliquée dépend donc directement du temps de séjour du secteur. Par ailleurs, les réacteurs fonctionnant en continu et leur opération n'étant possible que les jours ouvrés, un facteur 7/5 est appliqué à toutes les masses prélevées et alimentées afin de lisser l'apport de la semaine du lundi au vendredi.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

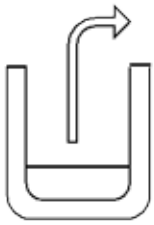


Phase n°1 : Vérification de la température
Relevé du compteur



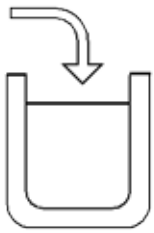
Phase n°2 : Ouverture du couvercle, déconnexion du compteur
Vidange double paroi

Pesée du réacteur + contenu (M_1)



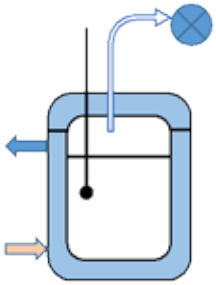
Phase n°3 : Homogénéisation manuelle
Soutirage (pour analyse et/ou réacteur suivant)

Pesée du réacteur + contenu (M_2)



Phase n°4 : Alimentation (qsp M_0)
Homogénéisation manuelle

Pesée du réacteur + contenu (M_0)



Phase n°5 : Fermeture du réacteur
Purge à l'azote (2L)
Remise sous circulation d'eau chaude
Remise à zéro du compteur

Figure 5.2 - Procédure d'alimentation. La masse nominale du réacteur (tare + contenu) est M_0. La valeur M_0-M_1 indique la quantité de matière transformée en biogaz, la valeur M_0-M_2 correspond à la masse alimentée quotidiennement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

5.1.2 Séries de réacteurs

Afin de simuler la sectorisation propre aux systèmes phasés en température et *a fortiori* à l'Arkometha, ces réacteurs sont placés en série. Chaque mini-réacteur avait donc son temps de séjour propre, sa masse nominale propre, et sa température propre. Nous parlerons de secteurs pour désigner un mini-réacteur au sein d'une série. La notion de réacteur se réfèrera au réacteur composé par l'ensemble des secteurs en série.

L'alimentation se déroule toujours selon la procédure décrite sur la figure 5.2, à la différence près que le secteur *n* est alimenté par le digestat du secteur *n-1* et que le digestat du secteur *n* alimente le secteur *n+1* (Figure 5.3). La séquence d'alimentation débute par le dernier secteur de la série.

Afin de compenser les pertes dans le biogaz et pour permettre le prélèvement d'échantillons, les masses nominales varient d'un secteur à l'autre. Elles restent toutefois constantes dans le temps. Ainsi une série pourra être composée de quatre secteurs comme illustré sur la figure 28, chacun ayant son temps de séjour et sa masse nominale propre. Une telle configuration permet d'opérer la série en continu comme un seul réacteur (une seule entrée, une seule sortie) tout en offrant la possibilité de prélever entre chaque secteur ainsi créé.

Pour poursuivre cette approche d'un seul réacteur constitué de secteurs en série, il est possible de raisonner en termes de performances de la série, en rapportant les données de chaque secteur à sa masse et son temps de séjour. A titre d'illustration, la productivité en méthane du réacteur décrit sur la figure 5.3 serait :

$$R_{CH4} = \sum_{i=1}^{4} Y_{CH4\ Secteur\ i} \times TSH_i \ / \ TSH_{total}$$

Dans cette équation, R_{CH4} est la productivité en méthane ramenée à la masse du réacteur ($mL_{CH4}.kg^{-1}.j^{-1}$).

Cette formule est applicable à l'ensemble des données extensives des secteurs. La méthodologie des bilans DCO décrite au paragraphe 3.2.4 est également applicable.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

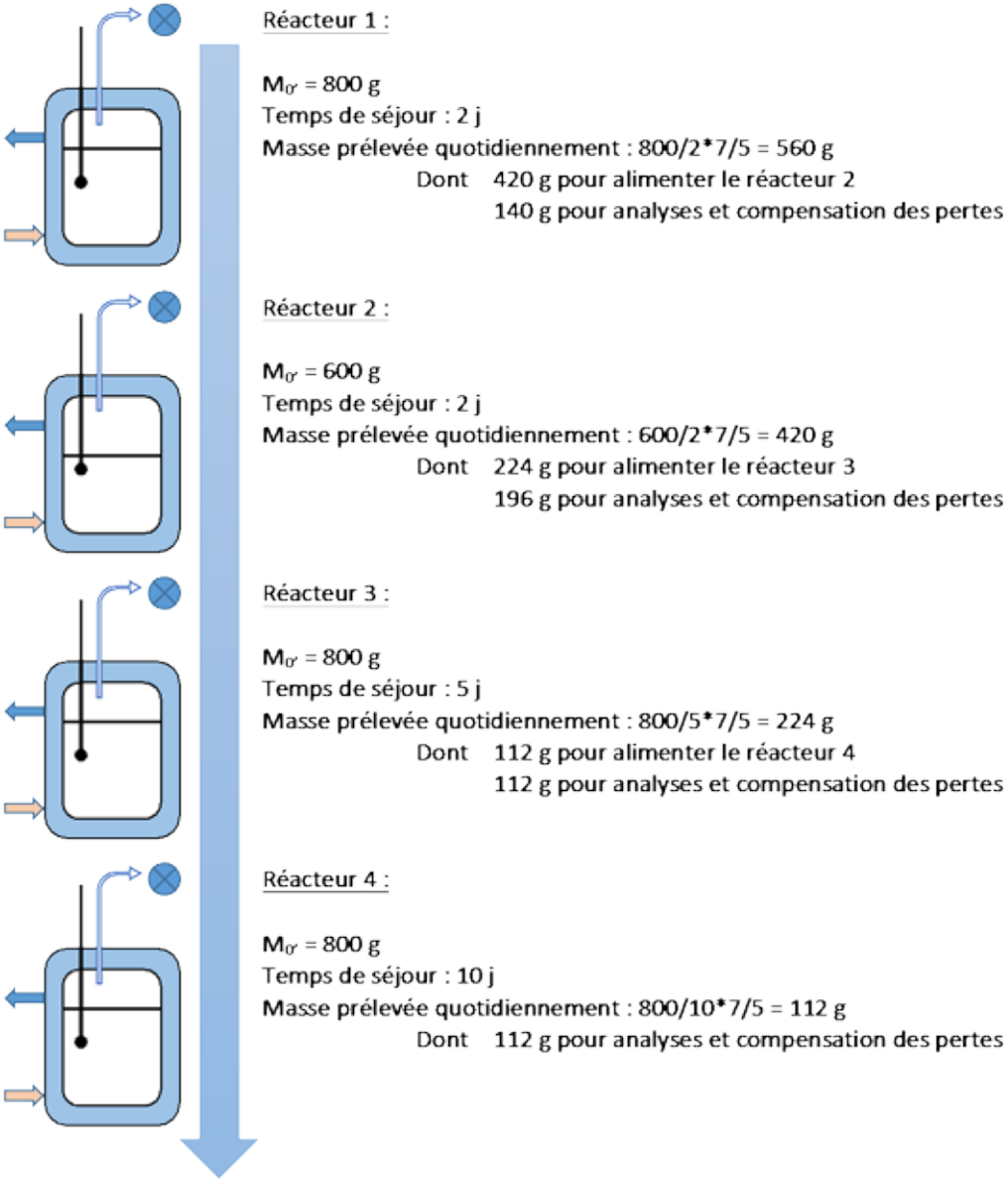


Figure 5.3 - Série de mini-réacteurs. La masse $M_{0'}$ propre à chaque réacteur correspond à sa charge utile.

5.2 Secteurs d'hydrolyse

L'hydrolyse a été étudiée en détails précédemment mais seulement en mode discontinu. Suite à ces essais, plusieurs questions sont posées. En premier lieu le temps de séjour, qui est un paramètre essentiel dans le dimensionnement d'une unité complète. Nous avons observé précédemment qu'un temps de séjour de l'ordre de 24 h peut permettre une solubilisation de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

la matière, tandis qu'un temps de séjour rallongé apporte peu en matière de solubilisation mais améliore la cinétique de dégradation dans la suite du procédé.

Le second paramètre relevé lors des essais préliminaires est la température. Il est apparu clairement que la température joue un rôle important dans la solubilisation de la matière organique et que des différences importantes en termes de comportement apparaissaient avec l'augmentation de la température. Compte tenu de l'apport microbiologique des substrats agricoles et de l'importance des dynamiques microbiennes dans le cadre de réacteurs continus, il sera intéressant d'observer si cette différence de comportement subsiste et dans quelle mesure.

Par ailleurs, la composition de l'intrant peut varier dans une unité industrielle et nous avons essayé d'observer l'influence de cette composition sur la performance du compartiment d'hydrolyse.

5.2.1 Essais et substrats

Dans un premier temps l'effet de la température seule a été testé. Avec un temps de séjour relativement long (4 j), nous avons effectué une hydrolyse sur un substrat constitué uniquement de fumier (essai 1). Par la suite, l'effet d'une réduction du temps de séjour a été testé sur un substrat similaire avec un fumier enrichi en paille. En conservant les différentes températures, un temps de séjour de 4 j et de 3 j ont été testés (essai 2).

Ensuite, nous avons poursuivi les investigations en réduisant le temps de séjour à 2 j et en ajoutant à ce secteur d'hydrolyse un second secteur d'hydrolyse de 2 j également. Nous avons ainsi obtenu un temps de séjour de 4 j dont l'évolution de l'activité était visible entre les deux premiers jours et les deux suivants. Pour cet essai, la température de 37 °C dont la médiocre performance était établie a été abandonnée (essai 3).

Enfin nous avons testé – toujours dans une configuration à deux secteurs en série – un substrat plus acide à 65 °C (favorise l'accumulation d'AGV) pour comprendre au mieux comment évolue l'activité dans ce contexte stressant.

L'ensemble des conditions testées est résumé dans les tableaux 5.1 et 5.2. Pour les essais 1 à 3, le fumier utilisé provient de l'exploitation de bovins à viande de M. Alois Klein, éleveur à Pomeys (69). Le fumier a été récupéré en bout de racloir et était âgé au moment du prélèvement de 1 à 3 jours. La paille provenait d'un stock disponible sur site. Pour l'essai 4, les composants de l'intrant provenaient de l'exploitation de bovins allaitants de M. Tholet,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

exploitant à La Mûre (69). Le lisier a été pompé à l'aide d'une tonne à lisier dans la fosse surplombée par un caillebotis, le fumier a été prélevé sur une zone de stabulation nettoyée 2 j avant le prélèvement. L'ensilage d'herbe utilisé était conservé dans un silo horizontal.

Tableau 5.1 - Conditions expérimentales, essais 1 et 2 (temps de séjour et température)

Essai	Intrant	MS (%)	MV (%)	Temps de séjour (j)	Température (°C)
1	Fumier bovin	15	78	4	37 ; 55 ; 65
2	Fumier bovin + paille	17	68	4 ; 3	37 ; 55 ; 65

Tableau 5.2 - Conditions expérimentales, essais 3 et 4 (séparation de réacteur)

Essai	Intrant	MS (%)	MV (%)	Temps de séjour (j)	Température (°C)
3	Fumier bovin + paille	17	68	2 ; 2+2	55 ; 65
4	Fumier, lisier + ensilage d'herbe	12	74	2 ; 2+2	65

5.2.2 Mesures

L'analyse de la performance s'appuie sur le suivi des paramètres usuels (production de biogaz, pH, concentrations en AGV) et sur le suivi de la DCO solubilisée et acidifiée, à l'instar de ce qui a été mentionné au paragraphe 4.1.3.

Pour étudier ces performances, nous attendons que les réacteurs soient en état stable. En effet, la stabilité d'un réacteur (production de biogaz, pH et concentrations en AGV stables dans le temps) est essentielle dans l'étude d'un procédé continu. Si l'on étudie un état transitoire, les calculs de flux sont caducs car inconstants. La stabilité atteinte, nous pouvons définir les flux de matière suivants, calculés sur une période donnée (une semaine) :

$$DCO_H = DCO_{gaz} + DCO_{s-out} \times m_{out} - DCO_{s-in} \times m_{in}$$

$$DCO_A = DCO_{gaz} + DCO_{AGV-out} \times m_{out} - DCO_{AGV-in} \times m_{in}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

$$DCO_P = DCO_{part-in} \times m_{in}$$

DCO$_H$, *DCO$_A$* et *DCO$_P$* sont la DCO solubilisée, acidifiée et particulaire, respectivement. Elles sont exprimées en $g_{DCO}.kg_{Réacteur}^{-1}.j^{-1}$. DCO_{gaz} correspond à la DCO transformée en biogaz et est également en $g_{DCO}.kg_{Réacteur}^{-1}.j^{-1}$. Les masses m_{in} et m_{out} correspondent aux entrées et sorties des réacteurs rapportées à la masse utile. Elles sont donc exprimées en $g.kg_{Réacteur}^{-1}.j^{-1}$. DCO_S et DCO_{AGV} correspondent respectivement aux concentrations en DCO et en AGV mesurées dans le filtrat à 0,45 µm du contenu du réacteur, exprimées en $g_{DCO}.kg^{-1}.j^{-1}$.

Les rapports de ces flux permettent de définir des rendements de solubilisation et d'acidification :

$$Y_H = \frac{DCO_H}{DCO_P}$$

$$Y_A = \frac{DCO_A}{DCO_P}$$

Y_H étant le rendement de solubilisation et Y_A le rendement d'acidification.

5.2.3 Résultats

Nous analyserons les résultats des quatre essais en parallèle afin de mettre en évidence pour chaque paramètre l'influence des conditions testées (température, temps de séjour, séparation du temps de séjour et évolution de l'activité au fil du procédé).

A noter également, les données de certaines conditions (essai 1 températures 55 °C et 65 °C et essai 4) sont doublées. Ceci est lié au fait que nous avons conduit l'expérimentation en double pour renforcer la portée des données obtenues.

5.2.3.1 Biogaz : quantité et composition

Les résultats sont présentés sur la figure 5.4. Nous observons pour les essais 1 et 2 que le fonctionnement à 37 °C engendre une production de biogaz faible (0,55 $L.kg^{-1}.j^{-1}$). De même sur les essais 1 à 3, il apparaît que la production de biogaz est nettement plus importante à 55 °C qu'à 65 °C.

Ceci est particulièrement visible sur l'essai 3 où à 55 °C la production croît entre le premier secteur d'hydrolyse et le second (2,7 et 5,4 $L.kg^{-1}.j^{-1}$, respectivement), alors qu'à 65 °C la production est basse dès le premier secteur et le reste (0,9 et 0,6 $L.kg^{-1}.j^{-1}$, respectivement). Cette dynamique de faible production à 65 °C est également présente dans l'essai 4 où de façon répétable la production est relativement conséquente dans les deux premiers jours (2,3

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

et 2,1 $L.kg^{-1}.j^{-1}$ pour chacun des réplicas) puis diminue fortement dans les deux jours suivants (0,5 et 0,5 $L.kg^{-1}.j^{-1}$ pour chacun des réplicas).

Cette décroissance de la productivité entre le premier et le second secteur hydrolytique à 65 °C peut s'expliquer par l'apport important de fumier quotidiennement, ce qui apporte un ensemble de microorganismes capables de maintenir cette production malgré les conditions défavorables. Dans le second secteur en revanche, l'apport de matière est issu du premier secteur et la charge microbiologique a été altérée par les deux jours passés à 65 °C. Ceci appuie l'idée qu'un microbiote résident (par opposition au microbiote transitoire apporté par l'intrant) à 65 °C produit peu de biogaz.

Par ailleurs, l'effet du temps de séjour est peu marqué. En effet, les valeurs relevées à 55 °C pour les temps de séjour de 4, 3 ou 2 jours sont très proches : 2,6, 2,4 et 2,7 $L.kg^{-1}.j^{-1}$ respectivement. A 65 °C il y a une plus grande variabilité entre les essais, mais l'effet température demeure largement dominant devant l'effet temps de séjour.

En résumé concernant la production de biogaz, la température joue un rôle majeur, avec une production faible à 37 °C, importante à 55 °C, et limitée par la température à 65 °C. La séparation en deux secteurs nous indique qu'à 55 °C l'activité de production de biogaz se met en place progressivement, tandis qu'elle diminue à 65 °C. L'influence du temps de séjour est faible entre 4 et 2 j.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

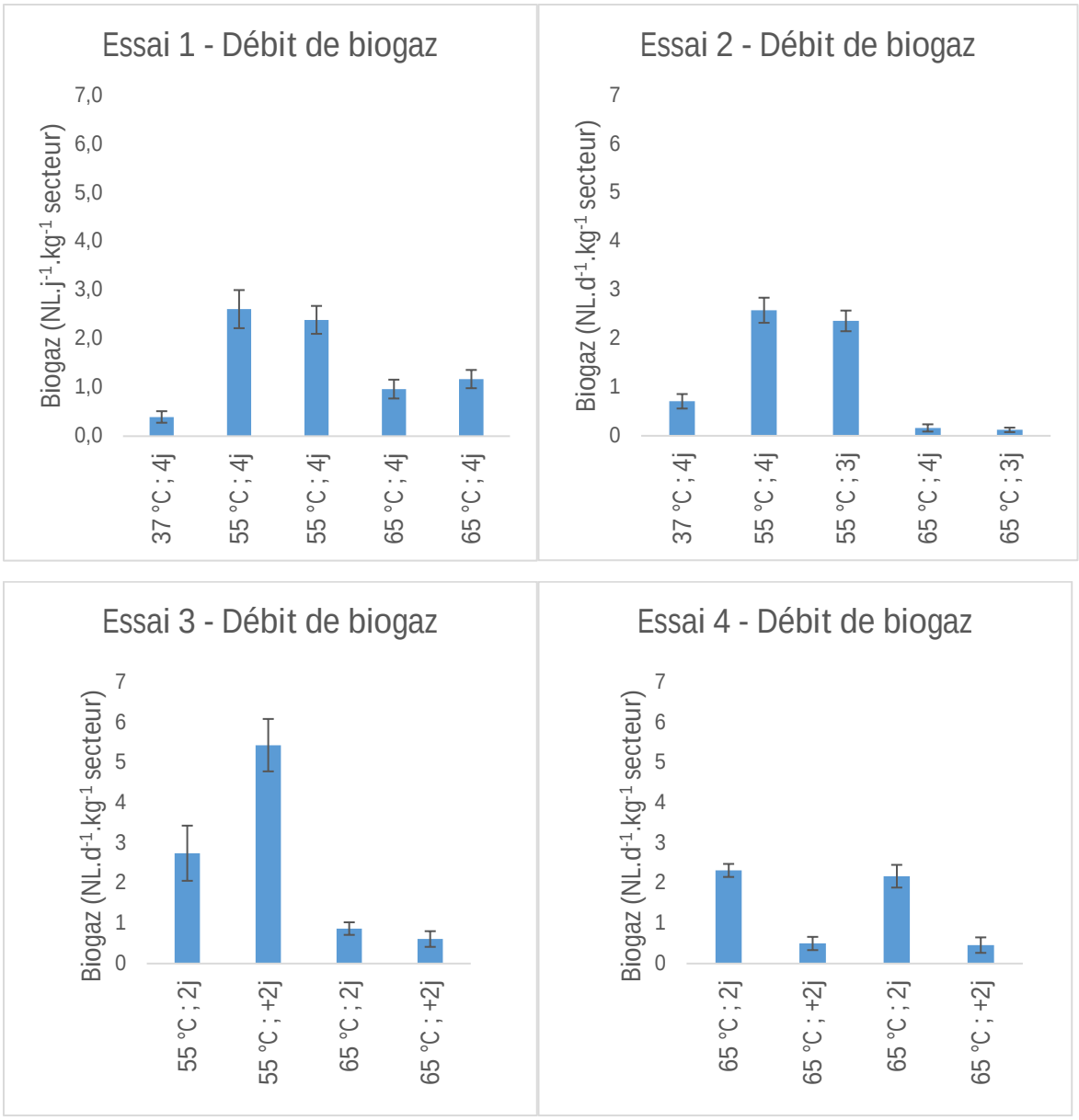


Figure 5.4 - Débits de biogaz. Pour les essais 3 et 4 (secteurs en série), les débits sont donnés par secteur. Les secteurs « 2j » sont les premiers et les secteurs « +2j » ceux qui suivent.

Nous avons observé que le biogaz variait en quantité, mais sa composition change également. Là encore, l'effet de la température est important. Ceci est très visible sur la figure 5.5 présentant la composition du biogaz pour l'essai 3.

Comme supposé à la lecture des débits, le biogaz produit à 55 °C est un gaz typique d'une hydrolyse dans le premier secteur, avec une majorité de CO_2 et une fraction d'H_2, et devient un biogaz plus proche de ce qui est observé en méthanisation avec 58% de CH_4 et 41% de CO_2 dans le second secteur. Le gaz produit à 65 °C en revanche présente un tout autre profil : 2,5% d'H_2, 89% de CO_2 et 4% de CH_4 dans le premier secteur, puis 82% de CO_2 et 17% de CH_4 dans le second.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

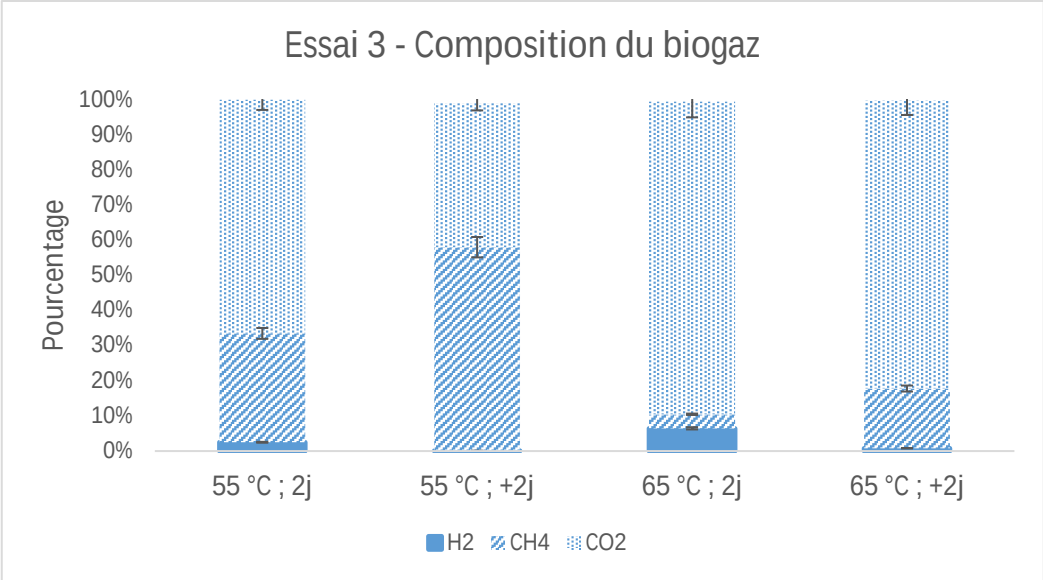


Figure 5.5 - Composition du biogaz (essai 3). Les "2j" correspondent aux premiers secteurs d'hydrolyse, les "+2j" aux secteurs suivants.

La présence d'hydrogène en forte quantité témoigne d'une activité d'acidification de la matière, probablement liée à l'apport de paille ou d'ensilage (cette production d'hydrogène est nulle en l'absence de paille et d'ensilage). La production de méthane à 55 °C offre une voie d'élimination de cet hydrogène (d'où une concentration plus faible, y compris dans le premier secteur), alors qu'à 65 °C, la température empêche cette production et limite donc la baisse de cette concentration.

Le passage de 55 °C à 65 °C apporte donc un réel changement de la nature de l'activité, avec une ségrégation de l'activité méthanogène obtenue à 65 °C, tandis qu'une production de méthane est présente de façon importante à 55 °C dès le second secteur d'hydrolyse.

5.2.3.2 AGV

Le premier secteur étant un secteur dédié à l'hydrolyse de la matière organique, un des objectifs est d'avoir en sortie une charge en DCO_S et en AGV importante. Le profil des AGV produits est également important dans la mesure où un acide à chaîne très courte comme l'acide acétique peut être métabolisé rapidement, tandis que des acides plus lourds comme l'acide propionique, butyrique ou valérique sont plus longs à convertir en biogaz. Les concentrations mesurées dans les réacteurs et les intrants associés sont présentées sur la figure 5.6.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

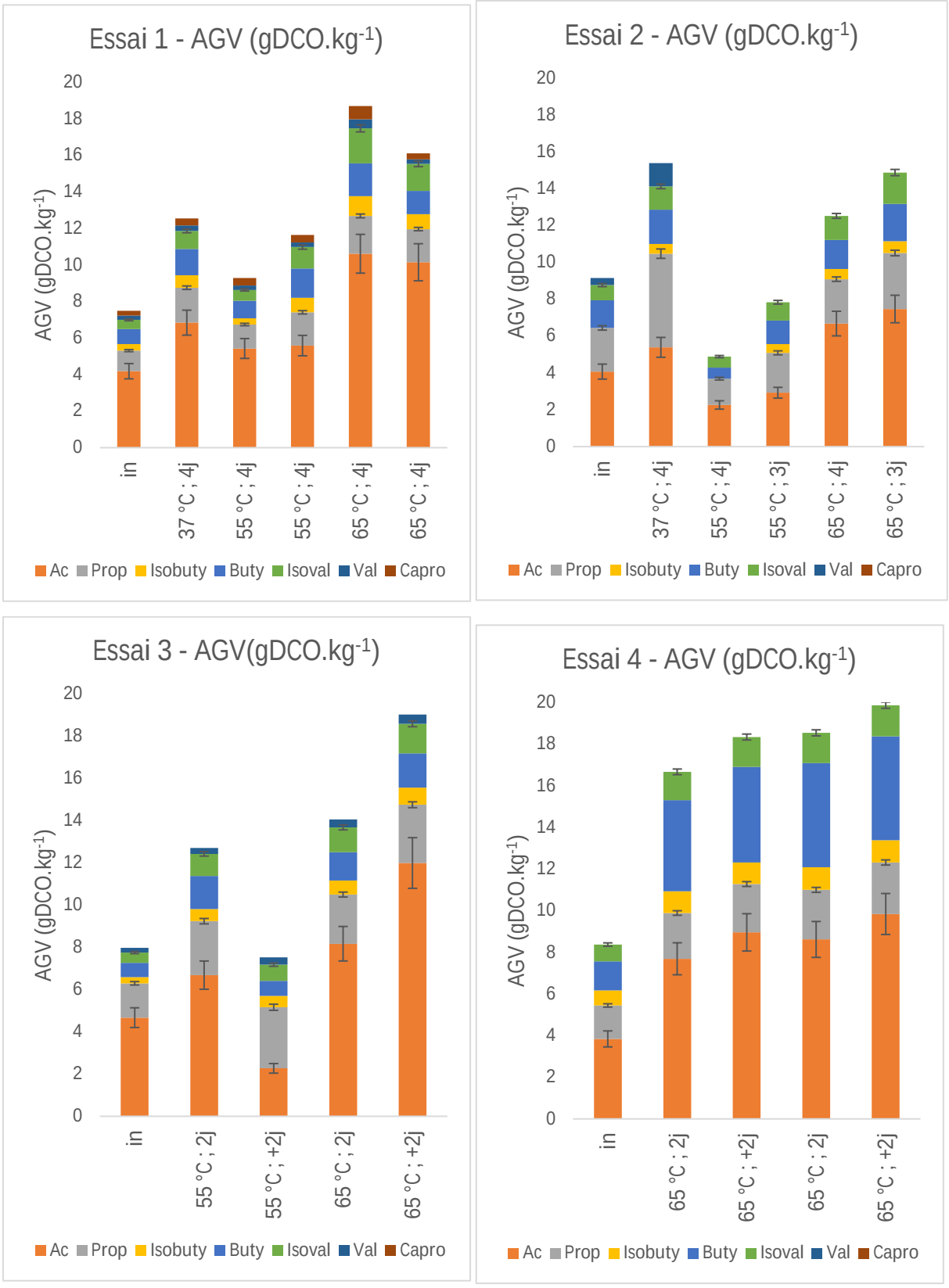


Figure 5.6 – Concentrations en AGV relevées dans les intrants et les réacteurs des essais d'hydrolyse en continu.

Pour la plupart des conditions testées, la quantité d'AGV augmente entre l'intrant et les divers secteurs d'hydrolyse. Ceci témoigne d'une activité hydrolytique et acidogène. Cependant, sur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

les secteurs à 55 °C de l'essai 2, cette augmentation n'apparaît pas. Ceci est lié à la production de biogaz et en particulier de méthane observée : les AGV sont convertis en biogaz dès le secteur d'hydrolyse. Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'à mesure que le temps de séjour est réduit, la concentration en AGV augmente. Avec un intrant différent sur l'essai 3, la concentration augmente fortement entre l'intrant et le premier secteur, dont le temps de séjour est faible (de même que la production de biogaz), puis diminue entre ce premier secteur et le suivant. Cela témoigne d'une mise en place d'une activité méthanogène dans ce second secteur.

Sur les graphiques de l'essai 2 (figure 5.6), nous observons qu'à 37 °C, une quantité relativement importante d'AGV est présente, dont moins de la moitié sous forme d'acide acétique. La quantité est intéressante, mais ce profil est peu favorable pour la suite du procédé. L'hydrolyse à 37 °C produit un hydrolysat peu intéressant du point de vue des AGV qu'il contient.

Concernant les mini-réacteurs à 55 °C et 65 °C de l'essai 3, les informations sont très intéressantes. Nous avons vu que concernant la production de biogaz, le temps de séjour influait peu, alors que nous notons ici une augmentation de la concentration des AGV pour les temps de séjour plus courts. L'effet de la température reste toutefois présent avec *a priori* un hydrolysat plus intéressant à 65 °C qu'à 55 °C (plus d'acide acétique et plus d'AGV au total).

Cette meilleure performance à 65 °C qu'à 55 °C semble appuyée par les données de l'essai 3, où l'augmentation entre l'intrant et le premier secteur est similaire entre les deux conditions, mais où la concentration en AGV baisse fortement à 55 °C alors qu'elle augmente légèrement à 65 °C. En outre la proportion d'acide acétique est très supérieure à 65 °C comparativement à 55 °C.

L'essai 4 confirme la forte augmentation observée à 65 °C dans le premier secteur (2 j), avec les concentrations les plus élevées, toutes séries confondues. L'apport des deux jours supplémentaire est moins évident.

Ces résultats impactent également le pH de l'hydrolysat. Sur l'essai 3 où la comparaison directe est possible entre les deux températures, nous avons mesuré le pH de l'intrant à 7,7. A 55 °C, le pH reste relativement stable dans le premier secteur où il est mesuré à 7,8, puis monte à 8,3 dans le second secteur, témoignant là encore d'une minéralisation de la matière organique induite par la production de méthane. En revanche à 65 °C, le même intrant descend à la neutralité dans le premier secteur avec un pH mesuré à 6,9, et devient

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

légèrement acide dans le second secteur avec un pH mesuré à 5,9. Si ce pH est encore trop haut pour expliquer la faible activité hydrolytique et méthanogène, il peut être intéressant dans une optique de conservation de l'azote. En effet, le pKa du couple NH_4^+/NH_3 se situe à 9.4 à 20 °C mais descend en dessous de 8,5 au-delà de 50 °C. Ainsi, aux températures rencontrées dans le compartiment de méthanisation, un pH demeurant en dessous de 8 apporte une certaine garantie quant à la conservation de l'azote.

5.2.3.3 Rendements de solubilisation et d'acidification

Les données mesurées précédemment donnent des informations différentes, avec une production de biogaz plus importante à 55 °C qu'à 37 °C, une concentration en AGV élevée à 37 °C (malgré un profil peu intéressant) et à 65 °C. La mise en commun de ces données comme expliqué au paragraphe 5.2.2 permettent de rassembler ces informations afin de mettre en perspective l'ensemble des données.

Tableau 5.3 – Rendements de solubilisation Y_H, en pourcentage de la COD particulaire entrante

T°	37 °C	55 °C				65 °C			
TSH	4 j	2 j	3 j	4 j	(2)+2 j	2 j	3 j	4 j	(2)+2j
Essai 1	3%	-	-	16 %	-	-	-	11 %	-
Essai 2	6%	-	10 %	12 %	-	-	6 %	5 %	-
Essai 3	-	13 %	-	-	8 %	5 %	-	-	4 %
Essai 4	-	-	-	-	-	12 %	-	-	3 %

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 5.4 – Rendements d'acidification Y_A, en pourcentage de la COD particulaire entrante

T°	37°C	55°C				65°C			
TSH	4 j	2 j	3 j	4 j	(2)+2j	2 j	3 j	4 j	(2)+2j
Essai 1	4 %	-	-	15 %	-	-	-	11 %	-
Essai 2	8 %	-	8 %	10 %	-	-	5 %	3 %	-
Essai 3	-	6 %	-	-	8 %	6 %	-	-	3 %
Essai 4	-	-	-	-	-	11 %	-	-	2 %

Les tableaux 5.3 et 5.4 permettent de mettre en évidence la performance de solubilisation et d'acidification des différentes conditions testées. Les valeurs entre la solubilisation et l'acidification sont très proches, ce qui montre bien que dans nos conditions expérimentales la solubilisation est bien le facteur limitant et non l'acidification.

Les rendements les plus importants sont observés dans les réacteurs fonctionnant à 55 °C. Les performances à 65 °C sont moins bonnes. Une quantité de matière plus importante est solubilisée, acidifiée (et transformée en biogaz) à 55 °C qu'à 65 °C. Les performances à 37 °C sont au mieux aussi bonnes qu'à 65 °C.

Nous retrouvons sur ce tableau le peu d'effet du temps de séjour comparativement à l'effet de la température, la variation induite par le temps de séjour sur le rendement étant de 1 à 2 points, tandis que l'effet de la température est de 4 à 7 points.

Un résultat également observé précédemment est la diminution importante de l'activité entre les deux secteurs lorsqu'ils sont mis en série. La majeure partie de l'activité de solubilisation et de l'acidification semble en effet se produire dans le premier secteur.

Dans l'essai 3, la bonne performance du premier secteur d'hydrolyse à 65 °C est étonnante. Il est probable que s'agissant de rendement, la MS plus basse ait augmenté la valeur du rendement. Faute d'avoir conduit en parallèle la même expérimentation à 55 °C, il est difficile de se prononcer sur cette valeur plus élevée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Ces essais en continu ont pu montrer que, conformément aux observations précédentes, la température joue un rôle primordial, devant le temps de séjour. La séparation des réacteurs en deux secteurs fait ressortir une différence importante d'activité.

- A 55 °C, le premier secteur produit une quantité modérée de biogaz, avec une proportion relativement faible de méthane, tout en conservant des rendements de solubilisation et d'acidification satisfaisants. Dans le second secteur, une activité méthanogène importante est en place, avec un débit de biogaz plus important encore, une proportion de méthane typique d'un biogaz de méthanogenèse et une consommation des AGV présents. Ceci peut être expliqué par une mise en place progressive d'un microbiote adapté dans le second secteur, alors que le premier est trop peu stable car soumis aux charges microbiologiques de l'intrant quotidiennement.
- A 65 °C, l'activité est très différente. La production de biogaz est très faible dès le premier secteur et le reste dans le second. La composition du biogaz comprend en outre très peu de méthane, soulignant la difficulté d'avoir une activité méthanogène à cette température. L'accumulation d'hydrogène témoigne de l'activité acidogène du premier secteur et de l'impossibilité pour le microbiote en place de le convertir en méthane via la voie hydrogénotrophe. En revanche, une activité de solubilisation et d'acidification sont bien présentes, comme en témoignent les concentrations en AGV, parmi les plus hautes mesurées sur ces essais. L'apport du second secteur est en revanche moins net, dans la mesure où peu de gaz y est produit, peu de matière y est solubilisée, ni acidifiée.

La comparaison des rendements de solubilisation et d'acidification intégrant la production d'AGV et celle de biogaz montre bien une décroissance de l'activité entre le premier et le second secteur à 65 °C et une légère augmentation à 55 °C. Si le temps de séjour a un effet modeste sur ces rendements, la température là encore a un effet avec une performance meilleure à 55 °C qu'à 65 °C. Les performances à 37 °C sont semblables à celles observées à 65 °C, avec toutefois un profil d'AGV moins favorable.

En outre, le recours à une hydrolyse à 65 °C apporte l'avantage d'une ségrégation des activités, permettant d'isoler l'activité hydrolytique de l'activité méthanogène. Ceci peut être

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

intéressant dans une optique de conservation de l'azote dans la mesure où cette ségrégation induit une accumulation d'AGV en sortie d'hydrolyse et donc un pH plus bas qui favorisera la forme NH_4^+ au dépens de la forme $NH_{3(g)}$, limitant ainsi les pertes gazeuses.

5.3 Article : Digestion en voie sèche phasée en température de substrats agricoles, étude de séries de plusieurs réacteurs.

Cet article présente le cœur des travaux effectués sur les séries de mini-réacteurs en tant que séries complètes simulant un réacteur séquencé. L'originalité, outre la voie sèche et les substrats agricoles utilisés (fumier et ensilage), réside dans l'emploi de nombreux secteurs en série et sans aucune recirculation. Nous avons en effet utilisé des séries de 4 à 5 réacteurs. Ceci a permis une meilleure compréhension de l'évolution de l'activité au fil de la série et un travail singulier sur la réduction du temps de séjour en phase méthanogène.

Différentes combinaisons de températures ont été testées. L'hydrolyse a toujours été réalisée à 65 °C dans deux secteurs en série afin de maximiser la DCO soluble et la charge acide en entrée de secteur méthanogène. La méthanisation a été testée à 55 °C et 37 °C. La combinaison 65 °C / 37 °C a présenté une performance très légèrement en retrait mais une vitesse de production de méthane et de dégradation des AGV dans les deux secteurs méthanogènes en série radicalement différentes. A 55 °C, la production de méthane et la réduction de la concentration d'AGV sont importantes dès le premier secteur méthanogène, alors qu'à 37 °C, il faut attendre le second secteur pour que cette activité se développe de manière satisfaisante. Ceci résulte en une concentration en AGV plus importante en sortie de secteur méthanogène à 37 °C.

Outre la perte nette d'AGV évacués dans le digestat et moins bien valorisés (bien que des post-digesteurs soient présents sur les unités industrielles), ceci induit un risque d'acidification des secteurs méthanogènes et à terme le blocage du réacteur.

Après cet essai concernant le choix des températures effectué sur 4 secteurs, nous avons essayé de décortiquer la dynamique de production de méthane dans les secteurs méthanogènes. Une série a donc été testée avec toujours les mêmes conditions d'hydrolyse (65 °C, 2 secteurs de 2j chacun) et trois secteurs méthanogènes à 55 °C dont le temps de séjour a été distribué en trois fois cinq jours. Il résulte de cet essai que l'apport marginal du dernier

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

secteur est plus faible que son coût en termes de temps de séjour. En d'autres termes, la rentabilité des cinq derniers jours de temps de séjour est faible comparée aux dix jours précédents.

High solid temperature phased anaerobic digestion from agricultural wastes: putting several reactors in sequence.

M. Dooms[a,b], H. Benbelkacem[a] ,P. Buffière[a,3]

a: Univ Lyon, INSA-Lyon, DEEP Laboratory – Wastes Water Environment Pollutions, EA 7429, 9 rue de la physique, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

b: Arkolia Energies, 16 rue des vergers, F-34130 Mudaison, France

Abstract

High solid anaerobic digestion of agricultural wastes (manure mixed with grass silage) was tested on continuous temperature phased anaerobic digester (TPAD) at lab-scale. A hyperthermophilic hydrolysis of 4 days was followed by a 15 days methanogenesis. The TPAD was divided into 4 or 5 sectors (tanks in series) without recycling: 2 sectors for hydrolysis (2 days HRT each) and 2or 3 sectors of methanogenesis (5 + 10 or 3x5 days HRT). Two different combinations of temperatures (65 °C – 37 °C and 65 °C – 55 °C) were investigated in order to assess the process efficiency.

For all tested conditions, the TPAD system operated steadily with a methane productivity of 235 +/-3 $mLCH4_{STP}.g_{VS}^{-1}$. Using four or five reactors in series allowed to identify that during the two first days of hydrolysis, the hydrolysis yield and acidification yield were much higher (22 % and 13 %, respectively) than during the next two days (2 % and 2 % respectively). Moreover, concerning methanogenesis it appeared that the retention time may be shortened by 5 days while inducing a little loss in methane production (11%). In the methanogenic sectors, the uptake of volatile fatty acids (VFA) and the methane production were higher at 55°C than 37°C. The results suggest that the hydrolytic sector could be limited at 2 days HRT, while the methanogenic sector would support a 10 days HRT for the investigated feedstocks used.

Keywords

[1] *Corresponding author. Tel. : +33 4 72 43 84 78*

Email address : pierre.buffiere@insa-lyon.fr

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

High solids TPAD; Hyperthermophilic hydrolysis; Retention Time.

1. Introduction

Anaerobic digestion (AD) of agricultural wastes is a sustainable process allowing not only to lower the emissions of greenhouse gases and odors from livestock wastes, but also to turn part of it into a valuable energy source, namely biogas. Though used for decades, AD has still room for process improvement. Among these improvements, high-solids AD (also called dry AD) and temperature phased AD (TPAD) are promising ways (Buffiere *et al.*, 2009).

TPAD usually relies on two sectors, of which the first one is dedicated to hydrolysis with a short retention time and the second one to methanogenesis with a longer retention time. It is called temperature phased since hydrolysis is favored by higher temperatures, while methanogenesis requires lower temperatures (Ge *et al.*, 2011a; Lv *et al.,* 2010).

Han *et al.* (1997) showed on primary sludges that TPAD enables similar performances as one-step reactors while cutting by half the retention time. Since then, several work focused on sludge confirmed the advantages of such a technology on these substrates. Recently, Fernandez-Rodriguez *et al.* (2016) had similar results on organic fraction of solid municipal wastes, with a 35 to 45 % increase in methane productivity compared to single-reactor systems with similar retention time (about 15 days). On the other hand, Wu *et al.* (2015) found no improvement in methane productivity with a longer retention time (30 days) on oily food wastes. These studies show that TPAD brings improvements with short retention times. The application of this technology for agricultural wastes are however less documented than sludge. Lv *et al.* (2013) showed the advantages of using a TPAD for treating manure and the crucial role of microorganisms selection by chemo-physical conditions.

Concerning the high solid AD, agriculture substrates may have relatively high total solid (TS), thus being adapted for such plants. Dry reactors operate with higher TS content and require less water addition than conventional reactors. The volume of dry AD reactors is lowered keeping good performances. Sung & Santha (2003) showed that TPAD system is applicable to dairy cattle wastes and pointed out that the TS content may inhibit the reaction when over 11%, but hardly does below. The combination used was 55 °C in hydrolysis (4 d) and 35 °C in methanogenesis (10 d), and with 10% TS the methane recovery was 215 $mL.g_{VS}^{-1}$.

The compartmentation of the methanogenic sector has been studied by Boe & Angelidaki (2009) and Kaparaju *et al.* (2009) at 55 °C. They tried several partitions of the retention time,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

splitting methanogenesis in two CSTR reactors. The ratios tested were: 90/10, 80/20,70/30, 50/50, 30/70, 13/87, indicating the percentage of retention time spent in each methanogenic sector, respectively. It was found that splitting brings improvement. The setups 90/10 and 80/20 brought 11 % increase in methane production compared with single-step reactor, while 70/30 and 50/50 brought between 13 and 18 % increase. However, the HRT ratio 30/70 induced instability, while 13/87 brought no more improvement in biogas production and a lowering in methane content. It appears that splitting is an advantage even in late stages of AD, when keeping the first methanogenic sector long enough.

Interestingly, and due to the pasty consistency of the medium and the limited diffusion (Bollon *et al.*, 2013), a large reactor can be considered as several smaller reactors working in series with limited back mixing. This can be turned out into an advantage, since triggering stirring parameters may enable to fake splits and adjust the substrate to micro-organisms ratio of each sub-reactor. That, while promising perspective for industrial plants management, requires a good understanding of the behavior of each sub-sector.

With the retention time, one of the parameters to trigger is the temperature. Ge *et al.* (2010) showed that a thermophilic hydrolytic stage prior to mesophilic digestion of primary sludge rose VS destruction from 44 % to 54 % compared to a similar scheme with a working temperature kept at 37 °C. This is explained by a higher hydrolysis rate. Similar observations were made by Ge *et al.* (2011) on waste activated sludge, where highest temperatures (up to 65 °C) brought the highest solubilization extent, while keeping methane production low. Beyond the raw hydrolytic rate, the VFA profile is also impacted. Verrier *et al.* (1987) showed that higher temperatures increased the acetate concentration and reduced the propionate's one, thus improving the overall performance of the system.

Other works have studied the specific effect of temperature above 55°C in this sector, from 55 °C (Bouallagui *et al.*, 2004), to 65 °C (Pervin *et al.*, 2013) and over (Lee *et al*., 2009; Wu *et al*., 2016). The difference induced by this 10 °C difference were confirmed to be far beyond only thermodynamic improvement of kinetics. A strong biological shift appears in the microbial populations as suggested by the lower methane production and the VFA profile modification. A 65 °C temperature brings the highest solubilized COD while keeping the methane production low.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Concerning temperature during methanogenesis, usual temperatures are 37 °C or 55 °C. A 55 °C hydrolysis is followed by a 37 °C methanogenesis, while 55 °C methanogenesis is rather for one step AD or TPAD with hyperthermophilic hydrolysis.

Relying on this information and their industrial experience, Arkolia Energies patented a TPAD reactor (ArkoMetha™) that can be analyzed as a succession of four to five sectors, since this technology works with high solid input. The temperature of the hydrolysis sectors is 65 °C since it brings better hydrolysis, while the methanogenic part can be at 37 °C to 55 °C. Two sectors are dedicated to hydrolysis; two to three sectors to methanogenesis.

This study simulates the behavior of such a plant by using serial reactors. The aim is to optimize the retention time and find the best combination of temperatures for the treatment of agriculture substrates.

2. Material and methods

2.1 Experimental setup

Three different runs were performed using 4 or 5 reactors in series, called sectors in the rest of this work. The total retention time in the line was 19 days for all runs. The two first sectors of each series were dedicated to hydrolysis, with a temperature of 65 °C and a shorter retention time (2 days per sector), while the following ones were for methanogenesis, with a lower temperature (37 °C or 55 °C depending on the runs) and longer retention time (5 to 10 days depending on the sectors). This configuration simulates the operation of a TPAD. The experimental setup of the tree runs is displayed on Figure i.

Each sector was a 1 L glass vessel with a water jacket for temperature control. A Ritter Milli-gas counters (MGC®) was used to measure the biogas produced by each sector. A septum on the top of each reactor enabled gas sampling in order to assess the gas composition using a microGC 3000 (Agilent). A Pt100 temperature probe was placed in each reactor to monitor the temperature at ±2 °C of the desired value.

The reactor content ranged between 400 g and 800 g depending on the reactors. Reactors were fed, stirred and purged with N_2 once a day. The feed loads were calculated according to the retention time of each reactor.

The first sector of each series was fed using the inlet described hereafter (Table i). Every sector but the first ones were fed using only the digestate of the previous sector, and then mixed

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

with their own remaining content. The feeding of each series was started with the last sector of each series, thus avoiding back mixing, as aimed in the industrial reactors.

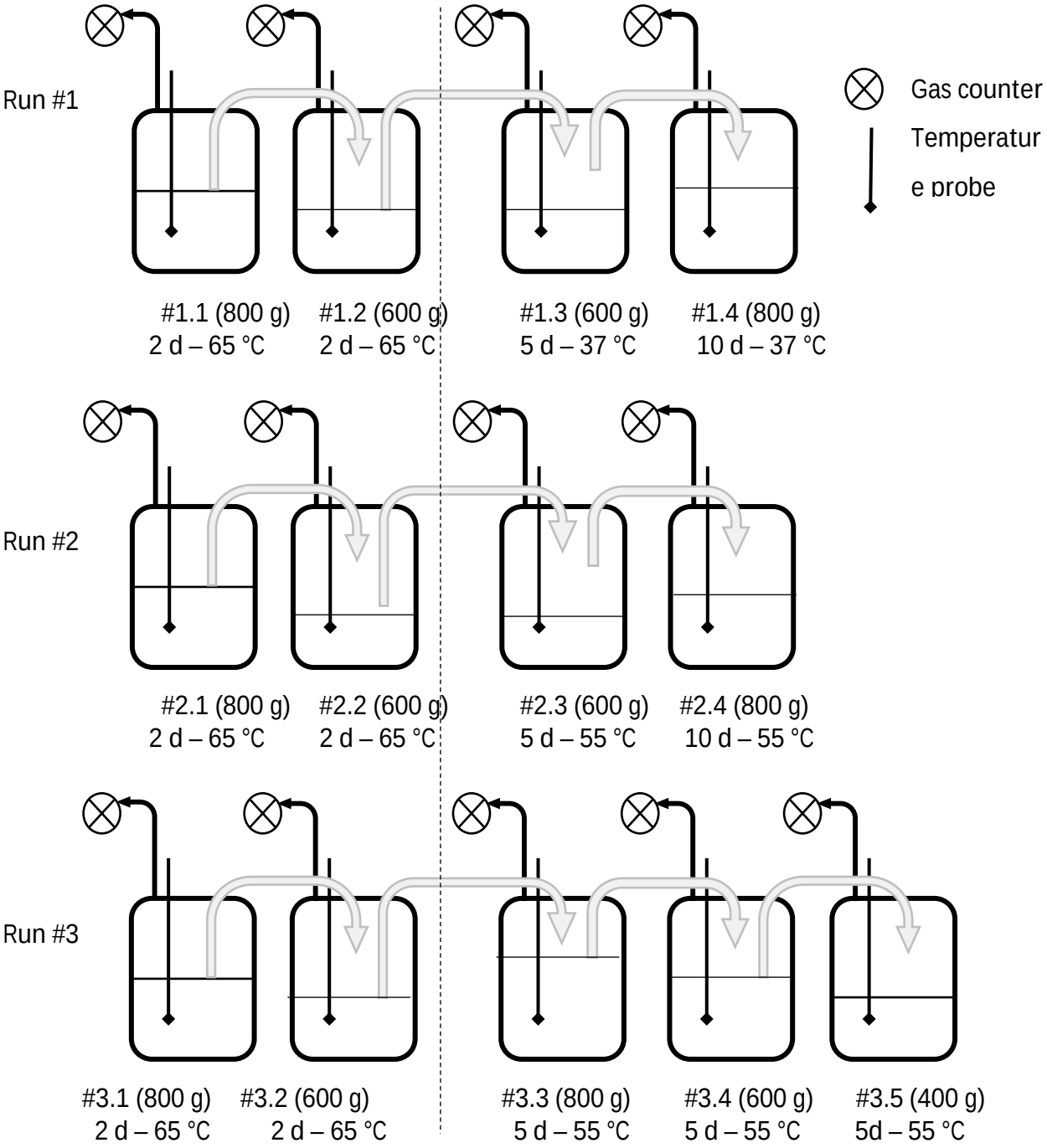


Figure i: Experimental setup. Each sector is named after its run number and its position in the run. The first sectors (on the left) are dedicated to hydrolysis, while the ones on the right are for methanogenesis.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2 Feedstock and operations

Runs were fed with a mixture including cattle slurry, manure and grass silage, as presented on Table 1. Runs #1 and #2 were fed with the same batch (runs in parallel), while run #3 was fed with another batch of the same mixture.

Cattle manure, slurries and grass silage were sampled from farms located near Lyon (France). The feedstock was then crushed down to approximately 2cm and vigorously mixed in order to provide a homogeneous inlet for each pair of runs. All compounds of the input were stored separately at +4 °C, and mixed together once a week for feedings.

Table i: Feedstock characteristics

Runs	Substrate	TS	VS	Proportion	pH
#1 #2	Cattle Manure	37.0 %	60.0 %	10 %	
	Cattle Slurry	7.2 %	76.0 %	69 %	
	Grass Silage	27.0 %	91.0 %	21 %	
	Water	0.0 %	0.0 %	*qs*	
	Mixture	12.4 %	74.3 %	-	6.4
#3	Cattle Manure	23.4 %	84.8 %	10 %	
	Cattle Slurry	8.9 %	75.5 %	69 %	
	Grass Silage	26.5 %	87.1 %	21 %	
	Water	0.0 %	0.0 %	*qs*	
	Mixture	12.0 %	79.7 %	-	6.8

Runs #1 and #2 lasted 12 to 15 weeks. Runs #3 lasted only 6 weeks, but was operated in the continuity of the run #2 (same temperatures); only the input batch and the methanogenic retention time distribution were changed. Each run underwent a steady-state period of 2 to 4 weeks for analysis.

Concerning the methanogenic part of the series, the scheme for runs #1 and #2 was 5 days + 10 days. This setup aimed at challenging the first methanogenic sector and its resilience to potential high VFA loads coming from the hydrolysis compartments. In addition, it provided a quieter methane conversion in the 10 days HRT sector. On the other hand, runs #3 has been operated with methanogenesis distributed along three sectors with 5 days retention time each. Under this configuration, the aim was to characterize the methane conversion activity along the reactor, in the perspective of reducing the overall HRT if possible.

2.3 Analysis and calculations

The content of each reactor was sampled twice a week during the operating period. The samples were analyzed as follows: TS (105 °C, 48 h) and VS (550 °C, 4 h) on raw material;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

soluble Chemical Oxygen Demand (CODs) on 0.45 µm filtrate using a Hach kit using spectrophotometry (2 h mineralization, 135 °C), and Volatile Fatty Acids (VFA) on phosphoric-acidified 0.45 µm filtrate using a Shimadzu GC equipped with a FID.

Based on the measures listed above, the mass balance of each reactor was assessed during the 2 to 4 weeks of steady-state operation. From the averaged values obtained, the following calculations were defined:

Hydrolysed COD: the rate of hydrolysed COD was calculated as the amount of COD converted from particulate COD into soluble COD. This value corresponds to the output rate of the soluble COD (including the COD related to VFA), plus the amount of COD released in the biogas (as methane CH_4 or hydrogen H_2). Indeed, it was postulated that the biogas produced came from the conversion of soluble COD only. From these terms the amount of soluble COD entering the reactor must be withdrawn (equation 1). All the terms are expressed as $gCOD.kg^{-1}.d^{-1}$ (grams of COD per kg unit mass of reactor and per day). Note that equation 1 is only valid under steady-state conditions.

$$COD_{Hydrolyzed} = COD_{soluble\ out} + COD_{biogas\ out} - COD_{soluble\ in} \quad (1)$$

Acidified COD: similarly to the hydrolysed rate, the acidified COD rate corresponds to the COD converted into VFA. It is calculated as the rate of COD-VFA produced, plus the COD produced in the biogas, minus the COD coming from VFA entering each reactor (equation 2, only valid in steady-state).

$$COD_{Acidified} = COD_{VFA\ out} + COD_{biogas\ out} - COD_{VFA\ in} \quad (2)$$

Based on these calculations, it is possible to quantify the efficiency of each sector of the TPAD system according to their yields:

- The hydrolysis yield Y_H, calculated as the ratio between the hydrolysis rate and the input rate of particulate COD (Equation 3);
- The acidification yield Y_A calculated as the ratio between the acidified COD rate and the input rate of particulate COD (Equation 4);

$$Y_H = COD_{Hydrolyzed} / COD_{Particulate} \quad (3)$$

$$Y_A = COD_{Acidified} / COD_{Particulate} \quad (4)$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

3. Results

3.1 Methane production

The methane productions of the different runs are presented on Figure ii. The methane production is expressed in $mL_{STP}.kg_{reactor}.d^{-1}$. This unit refers to the whole reactor size (the full line composed of 4 or 5 sectors). The mass unit is more convenient because the volume of a given mass of reactor may vary according to slight accumulation of biogas in the interstices. This unit enables an easy understanding of the production and contribution of each reactor to the global series along the process, according to the individual retention time and organic load in each sector. Consequently, each bar in the graph represents the overall methane production for a given run. In each bar, the contribution of each sector is identified.

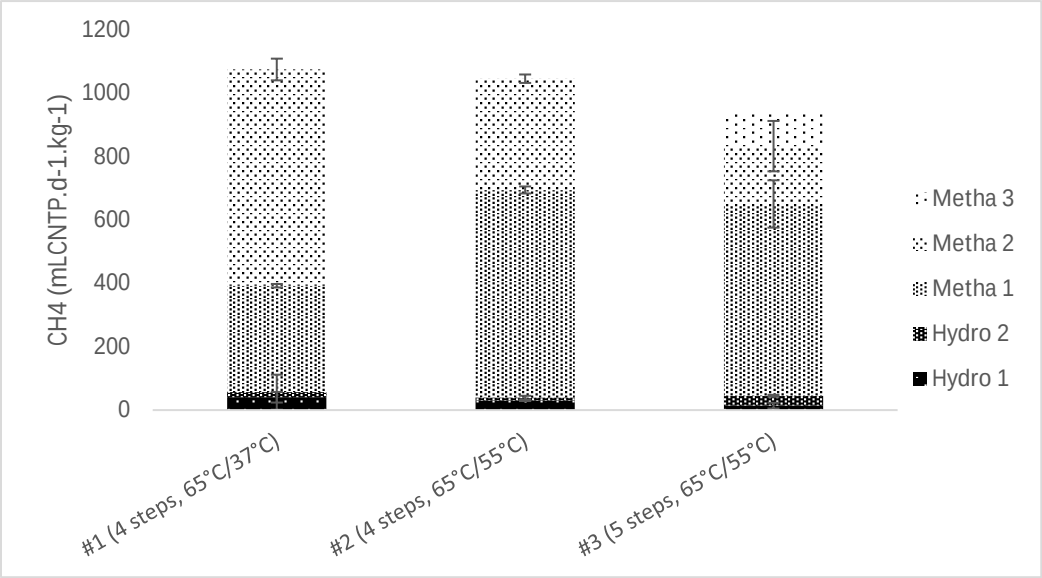


Figure ii: Methane production of the three runs.

These results shows that putting several reactors in sequence with a total retention time of 19 days without recycling nor inoculation is possible when using manure as substrate. The methane productivity is presented in table 2. It is 235 +/- 3 $mL.g_{VS}^{-1}$, which is similar to previous results of serial reactors treating cattle wastes (Hartmann *et al.*, 2000; Boe & Angelidaki, 2009; Kaparaju *et al.*, 2009).

Concerning the methanogenic stage, in run #1 the first methanogenic sector (#1.3) had a lower productivity (89 $mL.kg^{-1}.d^{-1}$) than other reactors fed with 65°C hydrolyzed input (on average 142 and 160 $mL.kg^{-1}.d^{-1}$ in #2.3 and #3.3, respectively). This may be linked with the high VFA content in this case (see Fig. 3).

In runs #2 and #3, the largest part of the methane (61%) was produced in the first methanogenic stage, while the production decreased in the last sectors of the process. This

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

was especially noticeable in runs #3, where the last 5 days brought on average only 11 % of the total methane, all the more since its specific hydraulic retention time represent 26 % of the total retention time of all sectors.

3.2 Volatile Fatty Acids (VFAs)

The VFA concentrations in each run are presented on Figure iii. A common observed feature was the increase of the concentrations in the first sector compared to the input for all runs.

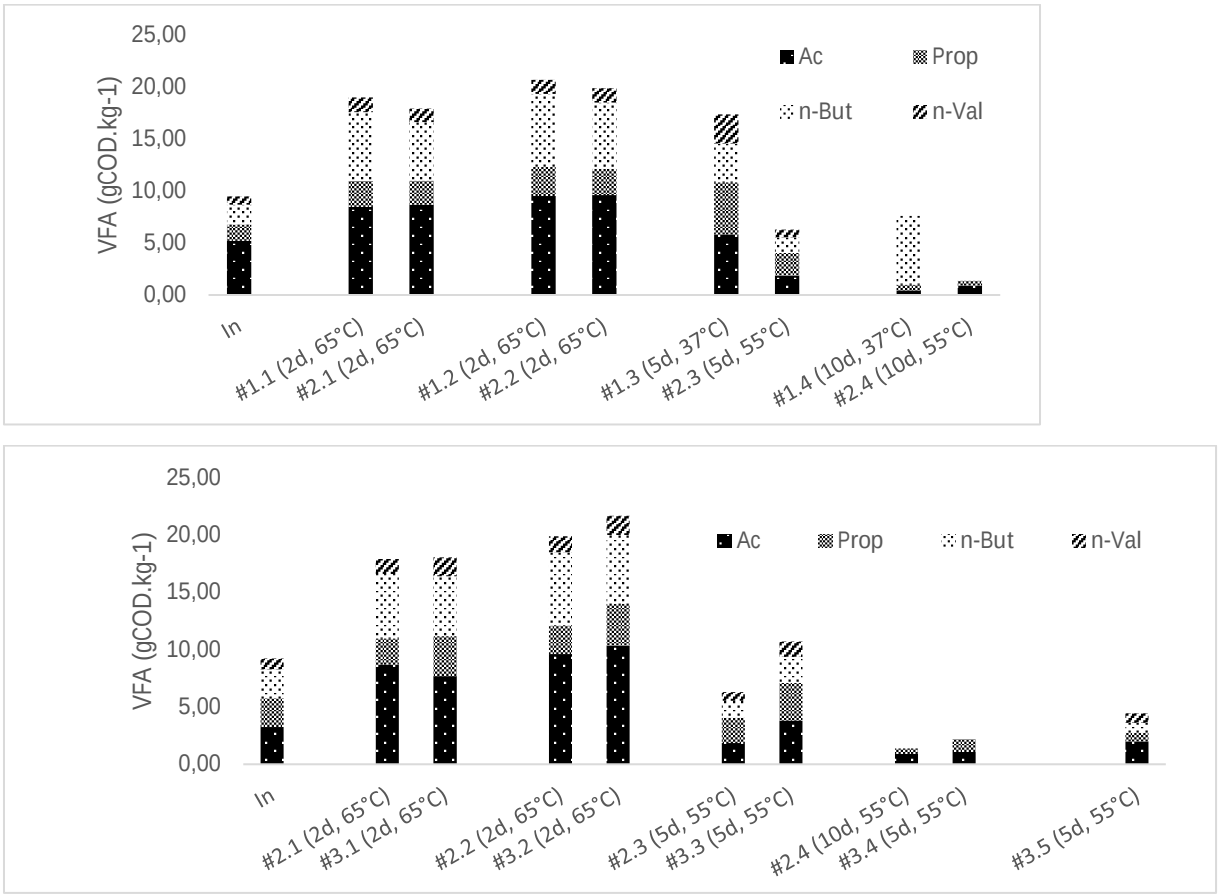


Figure iii: VFA profiles measured in each sector.

It is worth noting that the methane production was low in the second sectors for all 65 °C operated reactors (on average 19 +/- 11 $mL.kg^{-1}.d^{-1}$) as shown on Table 2. In the same time, the VFA content remained high but did not increase (Figure 3). This result shows that the acidogenic activity mostly occurred in the first sector during the two first days. This feature was confirmed by the calculation of Y_A, giving values ranging between 1 % and 3 % in all second stages with a working temperature of 65 °C, while first stage acidogenic yield ranged between 8 % and 14 % (Table ii).

Regarding the whole process, the accumulation of VFA, together with a low biogas production in the first sectors, corresponds to the segregation of activities expected in a TPAD. As a

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

consequence, the VFA concentrations entering the first methanogenic sector (sector 3) were relatively high.

The relative abundance of butyric acid can be explained by the presence in the silage of lactic acid (not measured here) and spores of fermentative bacteria able to transform lactic acid into butyric acid (*Clostridium butyricum, tyrobutyricum*). The clostridial activity was possibly restored when the pH became higher (around neutrality or little acidity) compared to silage conditions where pH was about 4.5, and then started producing butyric acid (Paragon *et al*., 2004). Butyric acid is slowly degraded compared to acetic acid, which explains that it was still found in the last sectors in run #1.4 (methanogenesis at 37 °C).

Table ii: Yields, production and productivity of each sector and lines. Y_H and Y_A refer to the results of the equations 3 and 4, respectively. Methane production is expressed per kilogram of whole line's content, while methane productivity is related to the VS introduced in the lines.

		.1	.2	.3	.4	.5	total
#1	Y_H	22%	2%	7%	12%	-	
	Y_A	14%	1%	9%	18%	-	
	CH_4 ($mL.d^{-1}.kg^{-1}$)	41	16	336	683	-	1076
	% of total production	4%	1%	31%	63%	-	
	% of total HRT	11%	11%	26%	53%		
	CH_4 productivity ($mL.g_{VS}^{-1}$)						238
#2	Y_H	21%	2%	13%	11%	-	
	Y_A	13%	1%	14%	10%	-	
	CH_4 ($mL.d^{-1}.kg^{-1}$)	30	10	656	352	-	1047
	% of total production	3%	1%	63%	34%	-	
	% of total HRT	11%	11%	26%	53%		
	CH_4 productivity ($mL.g_{VS}^{-1}$)						232
#3	Y_H	23%	3%	12%	2%	7%	
	Y_A	12%	3%	14%	1%	4%	
	CH_4 ($mL.d^{-1}.kg^{-1}$)	14	31	606	183	101	935
	% of total production	2%	3%	65%	20%	11%	
	% of total HRT	11%	11%	26%	26%	26%	
	CH_4 productivity ($mL.g_{VS}^{-1}$)						186

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

4. Discussion

COD balances were established in order to compare the behavior of each configuration. These data are shown on figure iv and v. On each graph, 2 runs are compared according to the distribution of the COD with regards to the incoming feedstock (referred to as “in” in the first bar graph). The COD is distributed among 4 parts: the particulate phase, the soluble phase (without VFA), the VFA and the COD recovered in the biogas.

4.1 Influence of temperature

The effect of temperature can be seen by comparing runs #1 and #2.

In run #1 and #2, the 2 firsts sectors operated at 65 °C in both runs and the only difference was the operating temperature of the methanogenic sectors (37 °C in run #5 and 55 °C in run #6). These runs were ran in parallel.

The first sectors were characterized by a low methane production (methane production ranging between 1 % and 4 % of the total production in reactors #1.1, #1.2, #2.1, #2.2), and by an important hydrolytic activity in first sectors (hydrolytic yields: 22 % in #1.1, 21 % in #2.1) and VFA production (on average 20 $g_{COD}.kg^{-1}$, compared to 9.5 $g_{COD}.kg^{-1}$ in the input).

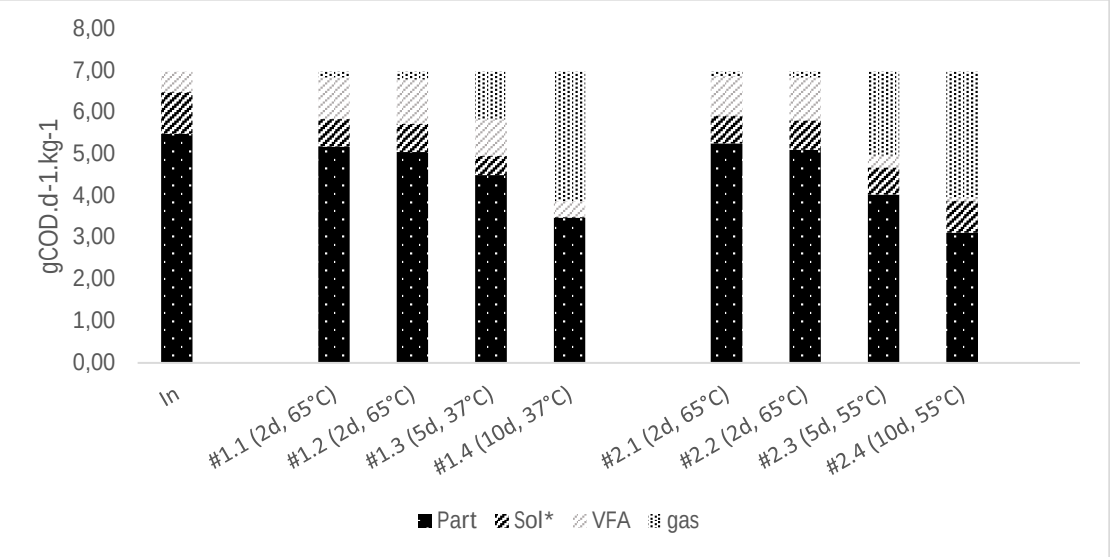


Figure iv: COD balance (runs #1 and #2).

The overall performances in the two runs were similar (238 $mL_{CH4}.g_{VS}^{-1}$ for run #1, 232 $mL_{CH4}.g_{VS}^{-1}$ for run #2), even if differences were noticed when looking at the individual behavior of each sector in the methanogenic part of the TPAD systems. At 37 °C, the methane conversion was slow (31 % of the total methane were produced in #1.3), and VFA were still present in the digestate (7.6 $g_{COD}.kg^{-1}$ out of #1.4). On the other hand, at 55 °C, VFA are quickly

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

turned into methane (63 % of the total methane were produced in #2.3), while only a little soluble COD (with a total VFA content of 1.4 $g_{COD}.kg^{-1}$) remained present in the end.

These observations show how risky it is to operate high-solid reactors in the configuration used in the run #1. Indeed, the accumulation of VFA may lead to a global process unbalance. This was also reported by Kaparaju *et al.*, (2009) at 55 °C where first methanogenic sector with short retention time was instable due to VFA accumulation at shorter retention time.

As mentioned in the introduction section, diffusion at the micro scale and mixing in the macro scale are strong concerns in high solid AD. Metabolites accumulation are highly probable since the diffusion is poor. The local VFA load impacts the local kinetics of methane conversion, and, with few possibilities of mixing due to the plug-flow effect, the problem may become systemic and propagates through the whole reactor.

4.2 Retention time

4.2.1 Hydrolysis sectors

In all runs, there was a clearly observable shutdown of activity in the second sectors. The hydrolytic and acidogenic activities occurred mostly during the two first days at 65 °C, while the additional acidogenic sector (11 % of HRT and reactor's volume) did not bring significant improvements on the measured yields (Table 2, on average 3 % for Y_H, and 2 % in Y_A), nor on methane production (Table 2, on average 2 % of the global production). This results raised the question of the interest of having a second acidogenic sector in the whole process. However, experiments with only one 2-days HRT sector followed by methanogenic sectors were not investigated in the present work.

4.2.2 Methanogenesis sectors

Our system has been designed as a succession of sectors. This feature has been used to find the best retention time for methanogenesis. In series #3, the methanogenic part is composed of 3 sectors with 5 days retention time each (Figure i).

The COD balance is presented on Figure v with a comparison with the run #2 (similar feed, different batch). The dynamics of methane conversion gave useful information about the contribution of each reactor to the global methane production and the time (and space) it requires to do so (Table ii). In run #3, the contribution of each methanogenic sector to the total methane decreased along the process: in sectors #3.3, #3.4 and #3.5, they were 65 %, 20 % and 11 %.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

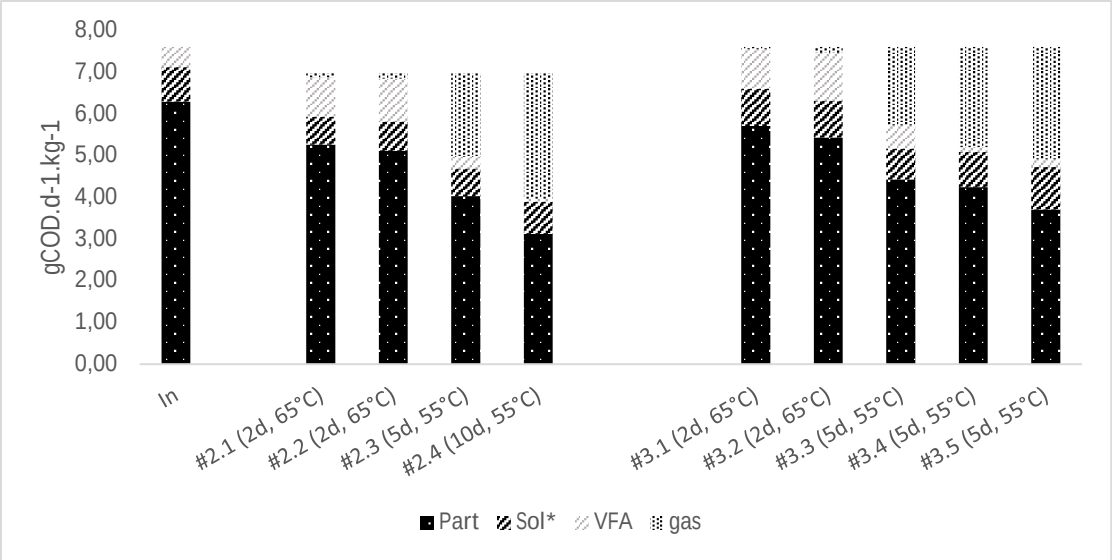


Figure v: COD balance (runs #2 and #3).

These results showed that the contribution of the last sector to the total methane production was only 11 %. Since these sectors represent 26% of the total HRT, their contribution to the methane production was low compared to the previous sectors. This result is somehow surprising, since previous work told us that late split bring improvements (Boe & Angelidaki, 2009; Kaparaju *et al.*, 2009).

5. Conclusion

- A multistage high-solids temperature phased anaerobic digestion was validated for treating cattle manure in co-digestion with grass silage without the need of any recycling or external inoculation with 19 days HRT.
- HRT could be reduced from 4 days to 2 days without observable changes in hydrolytic or acidification yields.
- Methane production and VFA consumption were faster at 55 °C than 37 °C in the methanogenic stage. Therefore, the combination 65 °C (hydrolysis) followed by 55 °C (methanogenesis) was the most promising.

Acknowledgements

The project has been supported by Arkolia Energies, ADEME, with the help of the ANRT through a CIFRE agreement (#2013/0429). The technical team helped a lot in conducting the day after day operation of reactors and in performing analysis: Nathalie Dumont, Hervé Perier-Camby, David Lebouil, Richard Poncet and Vincent Noblot.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

References

Voir chapitre de thèse Références bibliographiques.

Conclusions de l'article

Une preuve de concept a été apportée pour la digestion de substrats agricoles en voie sèche multi-étape avec un temps de séjour de 19 j. La performance obtenue (de 186 à 238 $mL_{CH4}.g_{MV}^{-1}$) semble pouvoir être obtenue en réduisant encore le temps de séjour, en particulier sur la partie méthanisation.

Concernant l'hydrolyse, le rendement de solubilisation et d'acidification évoluent très peu après 2 j. L'apport du second secteur hydrolytique n'apparaît pas évident.

La combinaison hydrolyse à 65 °C et méthanisation à 55 °C semble apporter le mode de fonctionnement le plus stable.

5.4 Observations complémentaires

Dans cette partie, nous présentons des résultats issus d'essais complémentaires sur des séries de réacteur. Les modalités de ces essais sont présentées sur le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 - Conditions expérimentales, observations annexes

Essai	Intrant	R1 : Secteur d'hydrolyse 1	R2 : Secteur d'hydrolyse 2	R3 : Secteur méthanogène 1	R4 : Secteur méthanogène 2	R5 : Secteur méthanogène 3
A	Fumier bovin + paille (17%MS, 18%MV)	TSH : 2 j Temp : 65 °C	TSH : 2 j Temp : 65 °C	TSH : 5 j Temp : 37 °C	TSH : 5 j Temp : 37 °C	TSH : 5 j Temp : 37 °C
B	Fumier bovin + paille (17%MS, 18%MV)	TSH : 2 j Temp : 65 °C	TSH : 2 j Temp : 65 °C	TSH : 5 j Temp : 55 °C	TSH : 5 j Temp : 55 °C	TSH : 5j Temp : 55° C
C	Fumier, lisier + ensilage d'herbe (12%MS, 74%MV)	TSH : 2 j Temp : 65 °C	TSH : 2 j Temp : 65 °C	TSH : 5 j Temp : 37 °C	TSH : 10 j Temp : 37 °C	-

Les deux premières séries sont étudiées sous l'aspect de la conservation de l'azote et le lien avec le pH. Nous avons évoqué précédemment que le digestat présente un intérêt agricole

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

par la valeur fertilisante apportée entre autres par sa teneur en azote minéral (sous forme NH_4^+). Par ailleurs la minéralisation et la préservation de l'azote au fil du procédé dépendent du pH et de la température. Cette dépendance se fait à deux niveaux : d'une part lors de l'hydrolyse conduisant à la solubilisation des composés peptidiques et la libération d'ions ammonium et d'autre part sur l'équilibre entre les formes NH_4^+ et $NH_{3(g)}$, régi essentiellement par la constante d'équilibre pKa associée au couple.

Les graphiques présentés sur la figure 5.7 montrent en parallèle l'évolution du pH et de la concentration en ammonium pour les séries A et B.

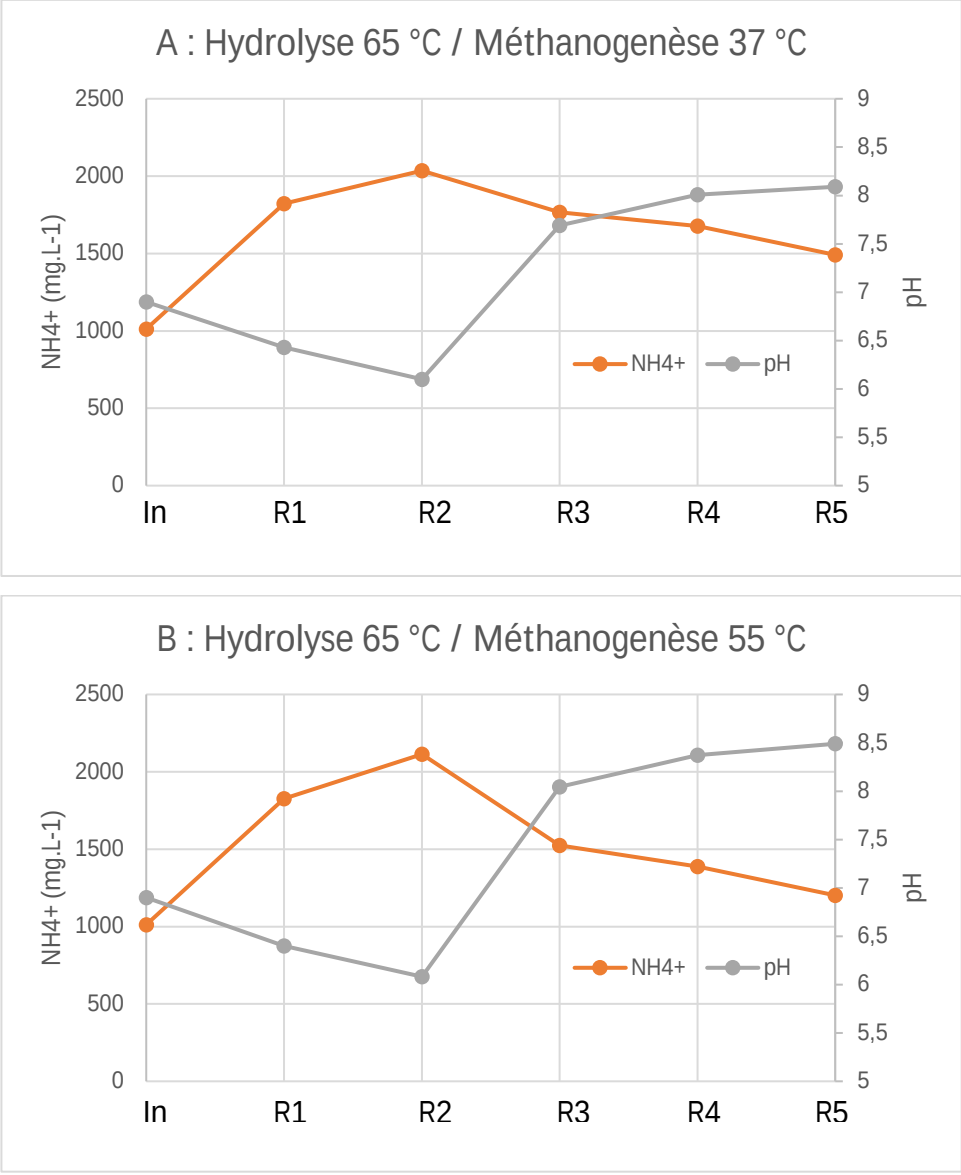


Figure 5.7 - Evolution de la concentration en NH_4^+ et du pH au cours des secteurs du procédé. In désigne l'intrant et les appellations R1 à R5 désignent les secteurs successifs des séries.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Nous observons sur cette figure que l'action de l'hydrolyse est là encore très reproductible, avec des valeurs pour la série A et la série B très proches. Par ailleurs, la dynamique est également analogue avec une augmentation importante de la concentration en azote minéralisé entre l'intrant et les secteurs R1 et R2, puis une baisse progressive dans les secteurs suivants. Aussi, le pH diminue entre l'intrant et les secteurs R1 puis R2, et remonte fortement entre R2 et R3 puis doucement jusqu'au secteur R5.

Ainsi, la température en méthanisation n'influe pas sur la dynamique ni les ordres de grandeur du pH ou de la concentration en azote minéral. Toutefois, des différences sont présentes avec un pH moyen dans les secteurs de méthanisation à 37 °C de 7,9 tandis que ce pH moyen à 55 °C est mesuré à 8,3. En outre, le pKa du couple NH_4^+/NH_3 est à 8,9 à 37 °C mais descend à 8,5 à 50 °C. Ainsi le risque de perte d'azote à 55 °C est bien plus élevé que ne peut le laisser penser la seule lecture du pH. En effet, les valeurs mesurées expérimentalement montrent bien que la quantité présente après la méthanisation à 55 °C est inférieure à celle recueillie pour la méthanisation à 37 °C.

Lors de la mise en œuvre de l'essai C, un incident a été observé sur la série utilisant une hydrolyse à 65 °C et une méthanogenèse à 37 °C. Une accumulation d'AGV s'est produite dans le premier secteur méthanogène (R3), induisant une baisse du pH. Ceci est particulièrement visible sur les figures 5.8 et 5.9.

Cette accumulation et cette baisse de pH ont eu pour effet de réduire la production de méthane, se propageant à tous les secteurs méthanogènes. Une action corrective a été prise, en diluant le contenu du réacteur R5 avec de la boue de STEP jeûnée. Cette mesure est aisée à prendre au laboratoire, mais beaucoup plus difficile à mettre en œuvre au plan industriel. Toutefois, il est intéressant de remarquer qu'après cette mesure corrective, le réacteur a atteint un état stable en quelques semaines, en conservant des concentrations en AGV supérieures à 10 $g_{DCO}.kg^{-1}$. Ceci montre la résilience des systèmes de méthanisation.

Il ressort de ces 3 essais que la conservation de l'azote est meilleure avec un phasage en température 65 °C/37 °C mais que cette combinaison implique un risque d'accumulation d'AGV, de baisse du pH et *in fine* de blocage du réacteur et des secteurs suivant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

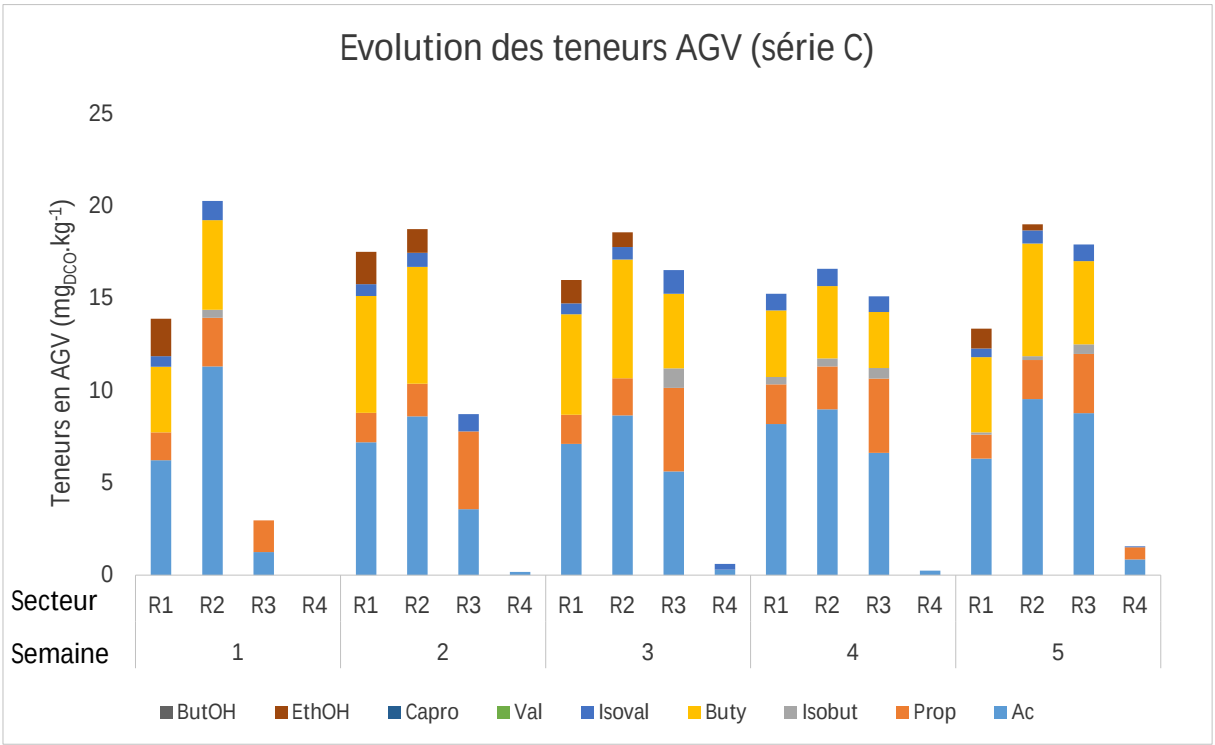


Figure 5.8 - Concentration en AGV sur cinq semaines. Les données sont présentées par secteur et groupées par semaine.

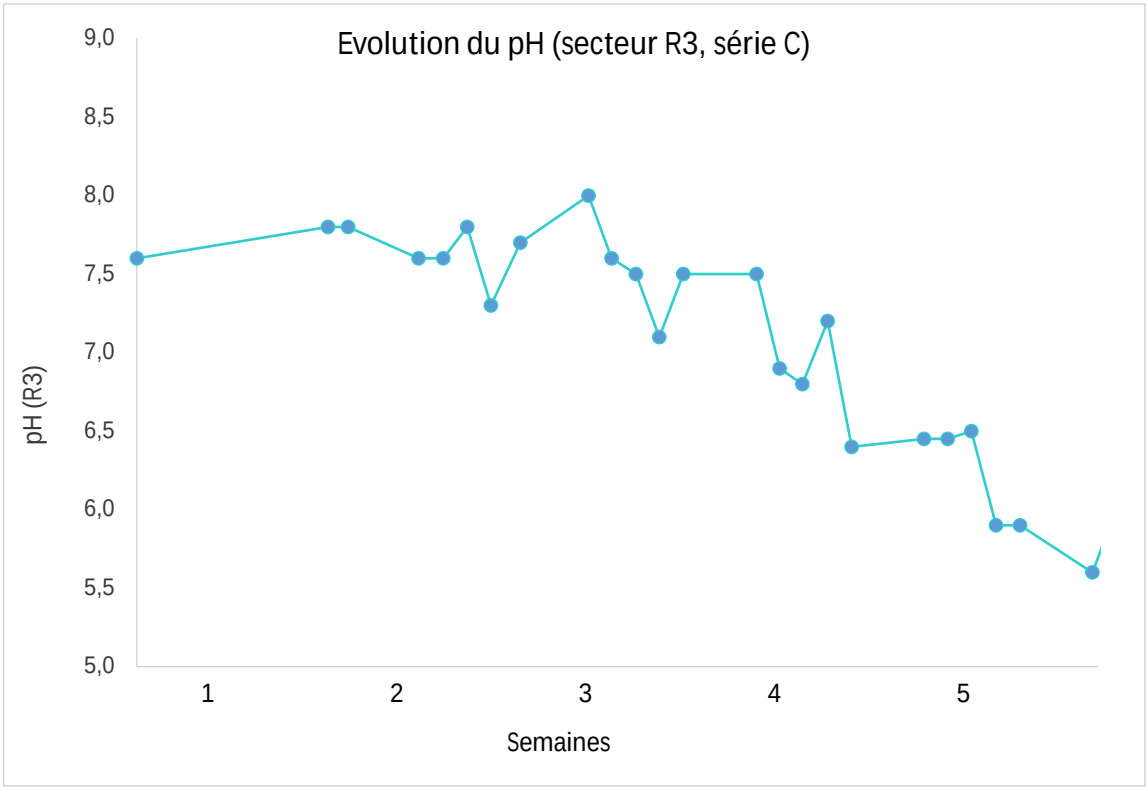


Figure 5.9 - Evolution du pH sur cinq semaines.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

5.5 Comparaison procédé séquencé/mono étape

Le recours à des séries de mini-réacteurs nous a également permis de comparer le procédé étudié à un réacteur simulant des conditions plus classiques. Nous avons donc conduit en parallèle deux séries de mini-réacteurs et deux réacteurs témoins, chacun à une température. Ces réacteurs sont strictement identiques à ceux utilisés pour les séries et sont opérés dans les mêmes conditions, avec le même intrant et par le même opérateur.

A nouveau, les résultats présentés ici sont issus des expériences définies au paragraphe 5.2.1. Il s'agit des essais 3 et 4. Les caractéristiques des dispositifs expérimentaux sont définies dans le tableau 5.6. L'essai 3 est réalisé avec un mélange fumier + paille. L'essai 4 est réalisé avec un mélange fumier + lisier + ensilage. Dans chaque essai, deux séries de réacteurs sont testées avec un phasage en température 65 °C/55 °C et 65 °C/37 °C, ainsi que 2 réacteurs à une étape (37 °C et 55 °C).

Tableau 5.6 - conditions expérimentales des essais utilisés pour la comparaison séries vs monoétape

Essai	Essai 3		Essai 4	
Substrat	Fumier + paille (17 %MS ; 68 %MV)		Fumier + lisier + ensilage (12 %MS ; 74 %MV)	
Charge	6,1 $g_{MV}.kg^{-1}.j^{-1}$		4,7 $g_{MV}.kg^{-1}.j^{-1}$	
TSH total	19 j		19 j	
Répartition TSH Hydrolyse Méthanogenèse	 2+2 j 5+10 j	 - 19 j	 2+2j 5+5+5 j	 - 19 j
Températures testées (hydrolyse/métha)	65 °C / 55 °C 65 °C / 37 °C	- / 37 °C - / 55 °C	65 °C / 55 °C 65 °C / 37 °C	- / 37 °C - / 55 °C

Nous avons ainsi 4 séries de mini-réacteurs :

- $S3_{55}$ pour la série issue de l'essai 3 avec la méthanogenèse à 55 °C,
- $S3_{37}$ pour celle issue de l'essai 3 avec la méthanogenèse à 37 °C,
- $S4_{55}$ pour la série issue de l'essai 4 avec la méthanogenèse à 55 °C, et
- $S4_{37}$ pour celle issue de l'essai 4 avec la méthanogenèse à 37 °C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

En parallèle de ces séries, nous retrouvons les réacteurs témoins :

- $T3_{55}$ pour le réacteur conduit au sein de l'essai 3 à 55 °C,
- $T3_{37}$ pour celui conduit au sein de l'essai 3 à 37 °C,
- $T4_{55}$ pour le réacteur conduit au sein de l'essai 4 à 55 °C, et
- $T4_{37}$ pour celui conduit au sein de l'essai 4 à 37 °C.

S'agissant ici de comparer les performances, la quantité de méthane produite par gramme de MV introduite est le meilleur indicateur. Afin de ramener les résultats à une unité comparable, les débits en méthane des séries sont exprimées par kilogramme de réacteur, comme défini à l'équation au paragraphe 5.1.2. Ces valeurs sont ensuite rapportées à la MV introduite. Les résultats sont présentés sur la figure 5.10.

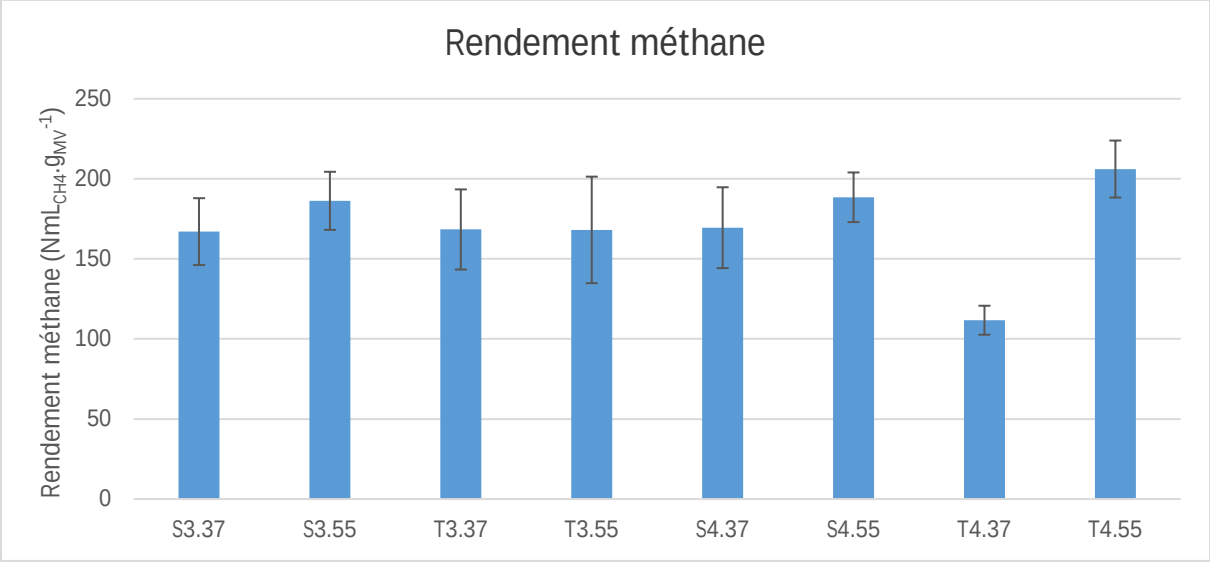


Figure 5.9 - Rendement en méthane des séries et des témoins. Les valeurs sont des moyennes prises sur 6 semaines.

Nous observons sur ce graphique que les rendements sont peu différents, excepté pour le témoin à 37 °C $T4_{37}$. Il est étonnant que la différence entre $T4_{37}$ et $T4_{55}$ ne soit pas présente entre $T3_{37}$ et $T3_{55}$. La nature de l'intrant est certainement un facteur important, l'ensilage apporté dans l'essai 4 étant absent de l'essai 3.

Néanmoins, cette expérimentation ne permet pas de mettre en avant un quelconque bénéfice des procédés séquencés comparativement aux réacteurs témoins. Compte tenu des bénéfices supposés des procédés séquencés (amélioration de la cinétique en méthanogenèse, solubilisation accrue), il est probable que le temps de séjour choisi ait été trop long et gomme les gains observés lors des chapitres précédents.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Concernant l'intérêt de l'hydrolyse, un calcul intéressant à faire sur ces séries est le calcul de débit de méthane des premiers secteurs méthanogènes de chaque condition. Un débit supérieur dans les premiers secteurs méthanogènes comparativement aux réacteurs témoins indiquerait que l'hydrolyse joue bel et bien son rôle d'accélérateur de la production de biogaz dans les secteurs aval. Les données sont représentées graphiquement sur la figure 5.10. Les débits de biogaz sont exprimés par kilogramme de réacteur.

Une précision supplémentaire permettrait de préciser l'observation faite au chapitre 4.2 quant au rôle précis du secteur d'hydrolyse (solubilisation et modification de la fraction particulaire du substrat) : la contribution de la DCO soluble au méthane produit. Ainsi, sur la figure 5.10 nous avons indiqué la fraction du biogaz produit qui a pu l'être uniquement en convertissant la DCO_S entrante en méthane (à raison de 350 mL de méthane par gramme de DCO apporté). Le restant étant produit suite à une hydrolyse *de novo* de la matière particulaire entrante.

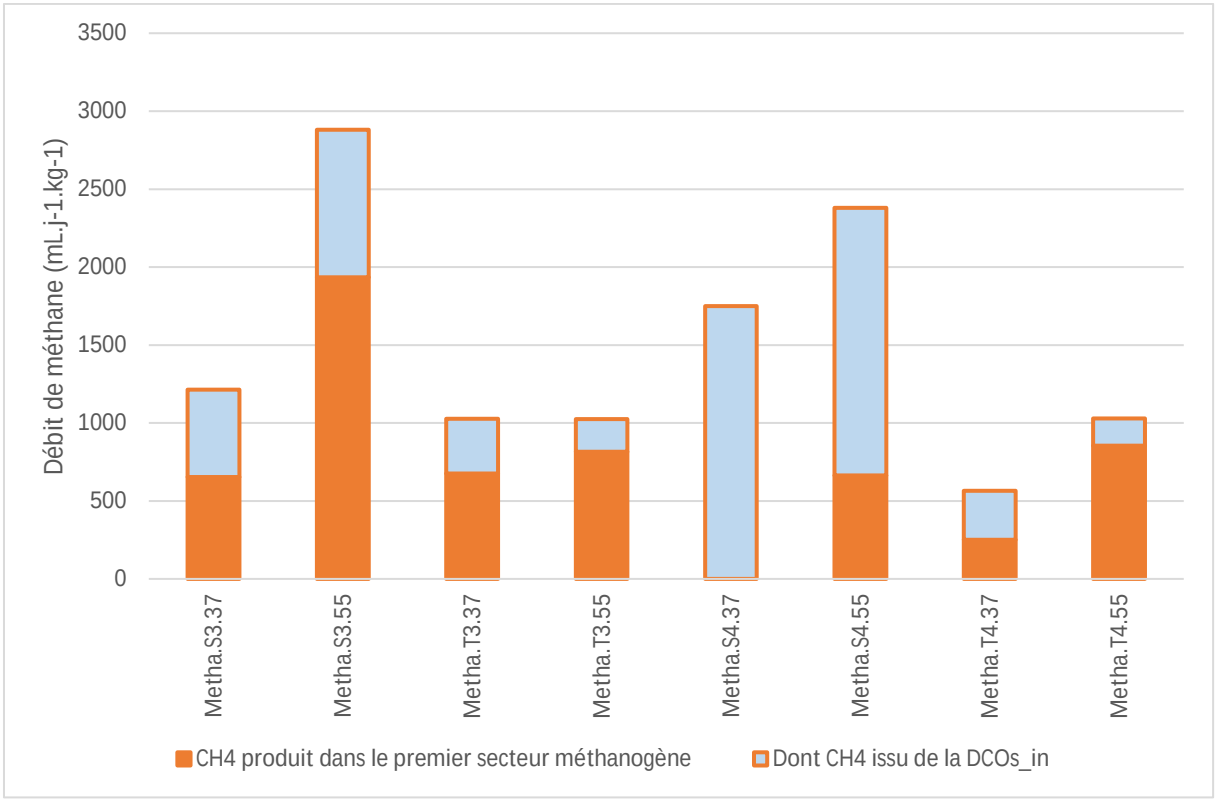


Figure 5.10 - Débits de méthane des premiers secteurs méthanogène de chaque série ou témoin. Le total constitue la production effective de chaque secteur, la partie grisée représentant la quantité pouvant être issue de la DCOs et la partie orange pleine présentant la partie nécessairement issue de la DCO particulaire entrante.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Plusieurs observations sont intéressantes à faire sur ce graphique. Premièrement, le débit des premiers secteurs suivant l'hydrolyse est globalement plus élevé que ceux des réacteurs témoins associés. Ceci témoigne de l'utilité de l'hydrolyse effectuée dans un secteur dédié.
Deuxièmement, le méthane produit dans les réacteurs témoins l'est en grande partie à partir de matière entrée sous forme particulaire. Ceci indique que l'activité hydrolytique est primordiale dans ces secteurs. Leur rendement est probablement grevé par une hydrolyse peu efficace.
Troisièmement, la part de biogaz produit à partir de matière particulaire est très importante pour les réacteurs les plus chauds dont l'intrant a subi une hydrolyse préalable. Ceci corrobore l'observation effectuée dans le chapitre sur l'hydrolyse. Nous noterons toutefois que sur le réacteur Metha.$S4_{froid}$ cette hydrolyse préalable a été accompagnée d'une solubilisation telle qu'elle peut expliquer à elle seule la totalité du débit de méthane de ce réacteur.
En conclusion, ces expériences n'ont pas été à même de démontrer un intérêt mesurable des technologies séquencées comparativement à un réacteur infiniment mélangé. La principale raison est sans doute la faible portion fermentescible des intrants étudiés. Toutefois, l'analyse spécifique de la production de méthane en début de phase méthanogène appuie l'importance de l'hydrolyse en permettant un débit de méthane très important de façon précoce. Cette amélioration ne peut pas être expliquée par la seule solubilisation pour au moins une des conditions (Metha.$S3_{55}$). Ceci ouvre des perspectives intéressantes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

5.6 Pilotes

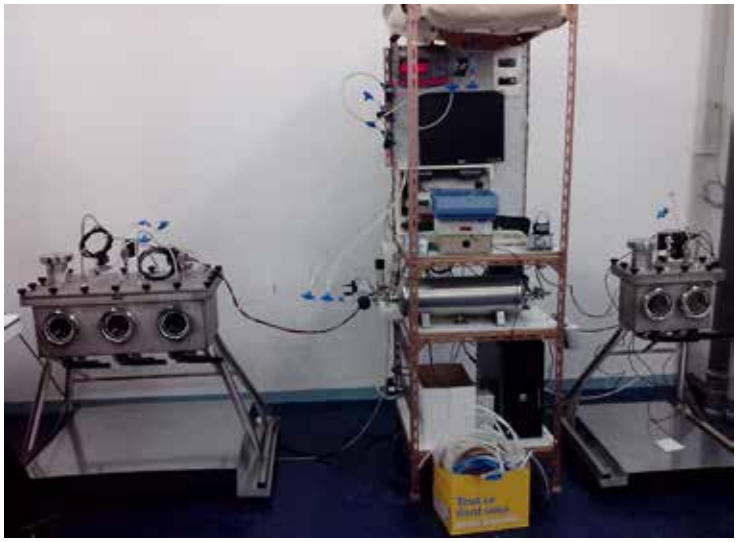
Plusieurs pilotes ont été utilisés pour simuler un réacteur industriel. Si les séries de mini-réacteurs offrent une flexibilité sans pareille, ils n'en demeurent pas moins qu'une approximation du mode de fonctionnement du système Arkometha. Deux des facteurs principaux qui font défaut aux séries étudiées dans les paragraphes précédents sont l'agitation pneumatique (et les multiples paramètres qui en découlent, fréquence et intensité pour ne citer que les principaux) et la présence d'un continuum visqueux au sein de chaque compartiment (hydrolyse ou méthanogenèse).

De nombreux écueils ont empêché l'exploitation souhaitée des pilotes. Aussi, les quelques résultats présentés apportent une nouvelle preuve de concept pour ce type de fonctionnement, mais l'étude des activités spécifiques de dégradation au fil du procédé a dû être ajournée.

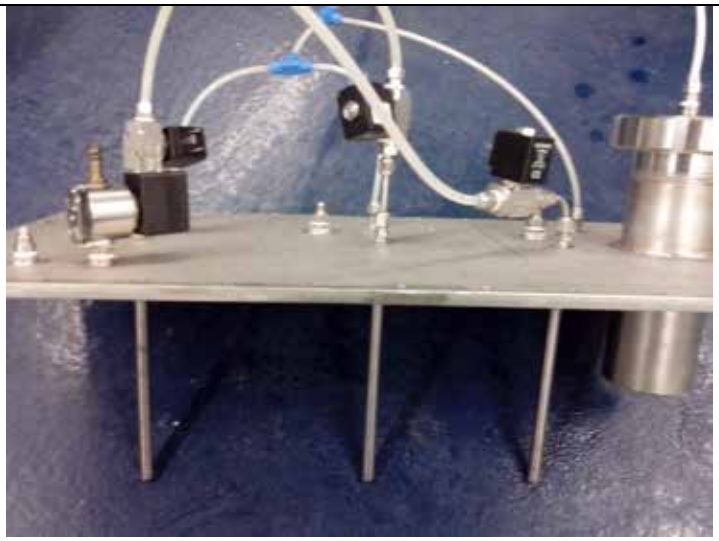
5.6.1 Présentation des pilotes

Deux versions du pilote se sont succédées. Nous les nommerons V1 et V2. Le tableau 5.7 présente des photographies des deux versions du pilote.

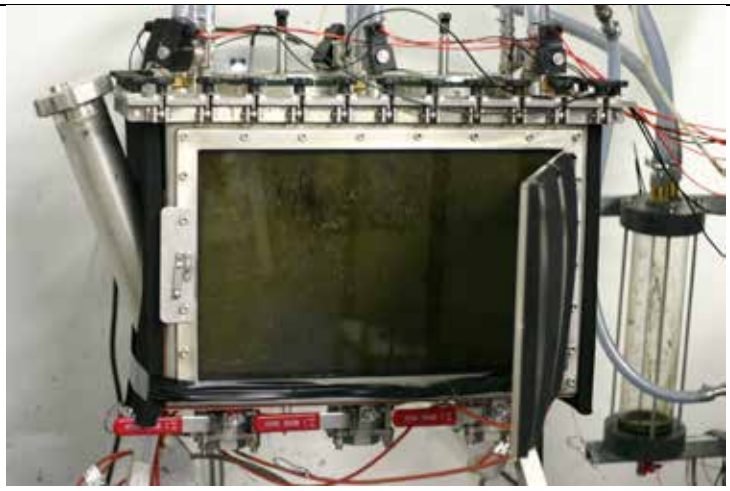
Tableau 5.7 - Photographies de présentation des pilotes.

	Implantation du pilote V1. Sur la droite le réacteur à deux hublots est celui dédié à l'hydrolyse. Le plus grand, à gauche officie pour la méthanogenèse. Les réacteurs sont sur balance pour permettre le suivi de leurs masses (8,5 kg et 30 kg pour l'hydrolyse et la méthanogenèse, respectivement). L'ensemble est contrôlé par la console centrale.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

	Détail du couvercle d'un des réacteurs. Sur la droite, une large colonne plonge dans la matière pour permettre l'alimentation sans briser l'anaérobie. Les plus petits conduits sont les cheminées d'injection du biogaz pour l'agitation pneumatique.
	Ouverture du réacteur de méthanogenèse. Nous pouvons distinguer une zone plus claire sur la partie centrale. Elle correspond à la partie agitée ; la partie plus sombre étant peu touchée par les injections..

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

	Implantation du pilote V2. Le réacteur d'hydrolyse est celui de droite sur la photo. De nombreux changements sont présents par rapport à la V1 : Alimentation par le côté, ceci permet d'éviter une zone morte qui entourait la bouche d'alimentation sur la V1. Conduits d'évacuation du biogaz élargis, et hauteur de matière accrue, pour faciliter la détente du biogaz injecté et la mise en mouvement de la matière. Gazomètre plus volumineux pour pouvoir ajuster plus largement le volume injecté par agitation.
	Autre nouveauté de la V2, de larges vitres latérales pour pouvoir observer le mélange. Sur la droite, un pot de condensation pour récupérer les condensats (et un peu de digestat) pour préserver les compteurs et offrir un volume de détente supplémentaire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

 	Pour chacun des deux pilotes, un appareillage de contrôle et de mesure est en place. Il s'agit pour les mesures de compteurs (photo ci-contre, en haut) en ligne avec un logiciel d'acquisition, de thermocouples et de balances. Concernant le contrôle, un automate pilote le compresseur (en photo ci-contre, en bas) et un jeu d'électrovannes pour comprimer et injecter le biogaz dans les secteurs à agiter.

Ces pilotes ont été opérés sur de longues périodes quotidiennement. A l'instar de la procédure présentée pour les mini-réacteurs dans le paragraphe 5.1.2, le pilote est alimenté chaque jour. La matière prélevée dans le réacteur d'hydrolyse est introduite dans le réacteur de méthanisation. Les temps de séjour respectifs de ces deux secteurs sont 4 j et 15 j, pour un temps de séjour total de 19 j.

5.6.2 Résultats en fonctionnement continu

Les substrats et leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 5.8. La température d'hydrolyse est de 65 °C et celle de méthanogenèse de 37 °C. Les temps de séjour respectifs sont 4 j et 15 j.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 5.8 – Conditions opérationnelles des pilotes

Essai	Pilote V1	Pilote V2
Substrat	Fumier + paille (17 %MS ; 68 %MV)	Fumier + lisier + ensilage (12 %MS ; 74 %MV)
Charge	6,1 $g_{MV}.kg^{-1}.j^{-1}$	4,7 $g_{MV}.kg^{-1}.j^{-1}$
TSH total	19 j	19 j
Répartition TSH Hydrolyse Méthanogenèse	 4j 15j	 4j 15j
Températures (hydrolyse/métha)	65 °C / 37 °C	65 °C / 37 °C et 65 °C / 55 °C

Les courbes de production de biogaz du pilote V1 en régime stabilisé sont présentées sur la figure 5.12.

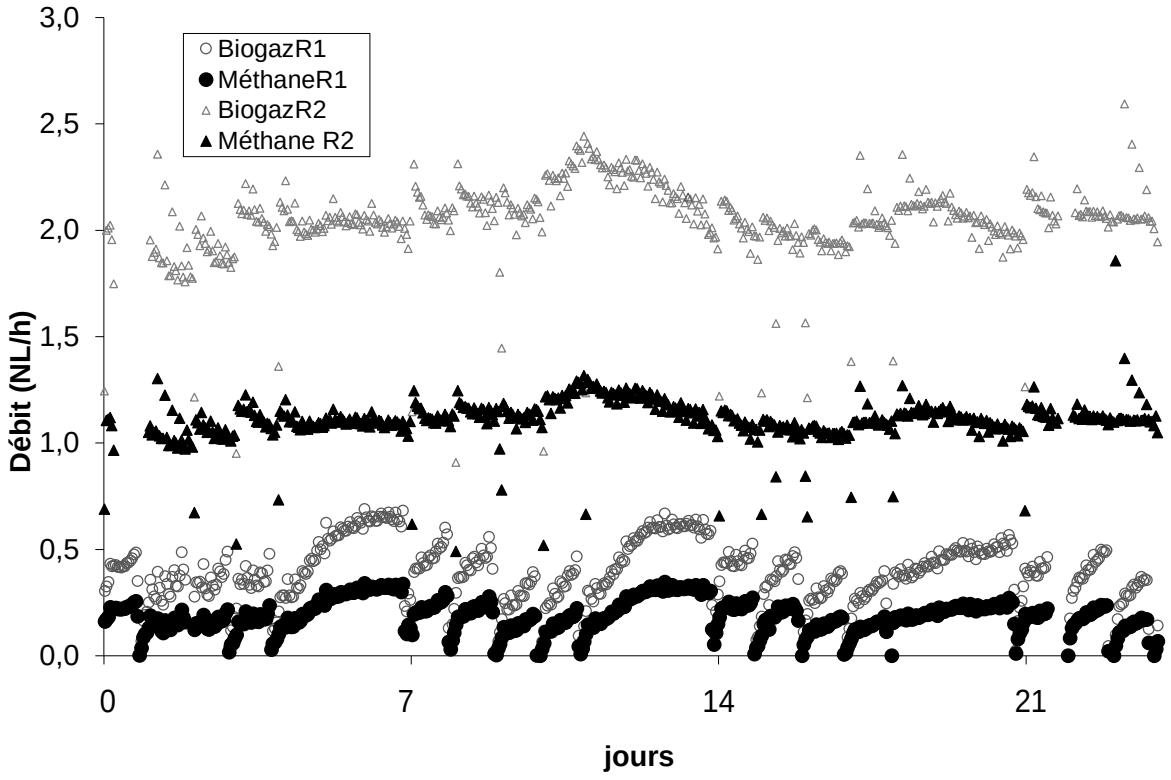


Figure 5.11 – Débits horaires de biogaz et de méthane par réacteur sur une période stabilisée. R1 est le réacteur d'hydrolyse et R2 celui de méthanogenèse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Les courbes représentées sur la figure 5.11 montrent une certaine stabilité sur R2 et une variation plus importante sur R1. Ceci s'explique par le fait que R1 a un temps de séjour plus court et donc une charge d'alimentation quotidienne plus importante. Ceci induit des variations marquées par le rythme des semaines. Les lundis étant aux jours 0, 7, 14 et 21, la période de fin de semaine est remarquable par son absence de rupture dans le débit comme cela est constaté les autres jours.

Les valeurs moyennes en méthane sont de 4,7 $L.j^{-1}$ sur R1 et de 26,8 $L.j^{-1}$ sur R2. Rapportées aux masses contenues par chaque réacteur, cela nous donne des débits de 0,55 $L.j^{-1}.kg^{-1}$ pour R1 et 0,89 $L.j^{-1}.kg^{-1}$ pour R2. Ces valeurs sont légèrement en deçà de celles relevées au paragraphe 5.3 mais l'ordre de grandeur reste identique. Compte tenu des difficultés rencontrées dans l'opération de ce pilote, ce résultat est satisfaisant. En effet il montre qu'il est possible d'obtenir de telles performances en voie épaisse sans avoir besoin de recyclage du digestat. En outre, les difficultés de brassage de la matière ont induit des zones mortes sur les côtés du réacteur, réduisant de fait le temps de séjour réel car le volume utile du réacteur était diminué sans que les masses alimentées ne puissent être ajustées.

Un dernier phénomène reste à relever avant de lister les obstacles rencontrés pour une exploitation plus poussée de ces pilotes. Le débit de biogaz à 65 °C est très supérieur à ceux observés dans les mini-réacteurs, et la composition du biogaz fait apparaître autour de 50 % de méthane. Cette composition détonne également comparée aux résultats obtenus sur les mini-réacteurs. Cette différence de comportement peut être liée au fait que faute de brassage suffisant, une hétérogénéité thermique était présente au sein du réacteur. Ainsi, bien que la consigne soit à une température de 65 °C, il est probable que des zones du réacteur aient été à une température légèrement inférieure, rendant possible l'activité de production de méthane.

Il est par ailleurs intéressant de noter qu'aucune accumulation massive d'AGV ni aucune baisse de pH n'a été observée dans le réacteur R2 malgré la combinaison de températures 65 °C / 37 °C. En effet, cette combinaison avait été utilisée pour les mini-réacteurs et avait conduit à un déséquilibre du réacteur puis son blocage (cf paragraphe 5.4). Ceci peut être lié à cette température peu homogène dans R1, ayant permis une dégradation précoce des AGV évitant leur accumulation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

5.6.3 Obstacles rencontrés

Habituellement, le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote puis à l'échelle industrielle inquiète à juste titre chercheurs et industriels. Nous avons ici rencontré la problématique inverse. L'échelle laboratoire fonctionnait de façon satisfaisante (mini-réacteurs en série), avec les approximations qu'elle engendre toutefois (absence d'agitation régulière, séparation physique des secteurs, volumes peu importants). De même l'unité industrielle de démonstration de Napagèse (Parisot, 81) fonctionnait (et fonctionne toujours) bien, avec le système d'agitation pneumatique breveté fonctionnant de façon satisfaisante.
Cependant, à l'échelle pilote, il a été beaucoup plus difficile de mettre en mouvement la matière à l'aide de biogaz compressé. Diverses approches ont été testées, avec une durée d'injection allant de 4 s à plus de 10 s, une pression d'injection allant de 2 à 5 bars, des tailles de cheminées différentes et une hauteur de matière doublée d'un pilote à l'autre. Aucune n'a permis d'obtenir l'agitation souhaitée lorsque la matière était à plus de 11 % de MS. Il est intéressant de noter le décalage avec l'unité industrielle où un taux de MS inférieur à 17 % perturbe l'agitation, avec un mélange avec les secteurs voisins.
Nous avons donc conduit ces deux pilotes avec un mode d'agitation dégradé et pu obtenir quelques informations quant à la performance et à la stabilité d'un tel réacteur en voie sèche phasé en température et sans recyclage du digestat. Toutefois, devant un tel décalage entre le pilote et la réalité industrielle et de telles difficultés à obtenir un état stable maîtrisé, il a été décidé d'abandonner les pilotes pour les analyses prévues.

Conclusion des essais en mode continu

Ces essais ont permis d'apporter de nombreuses informations. D'une part concernant l'hydrolyse, nous avons pu observer que la température joue un rôle important et qu'un temps de séjour supérieur à 2 jours apportait peu de bénéfices quant à l'hydrolyse et l'acidification du substrat. L'effet de la température impacte les performances et change drastiquement le comportement du secteur. Si les performances sont meilleures à 55 °C, ceci se fait au dépens de la séparation des activités recherchées avec les réacteurs phasés en température. A contrario, une hydrolyse à 65 °C permet une solubilisation et une acidification certes moins performantes mais présente une production de biogaz restreinte. Le pilote nous a toutefois

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

renseigné quant à la sensibilité à la température de ce changement. Il est probable qu'il intervienne à quelques degrés à peine en dessous de 65 °C, sans attendre que la température atteigne 55 °C.

L'intégration effectuée dans le pilote et les mini-réacteurs en série ont permis d'identifier les combinaisons de températures idéales et celles à risque. En dehors du blocage acide constaté sur l'une des séries, l'ensemble des réacteurs testés a montré un fonctionnement performant et stable sans qu'il y ait besoin de recycler le digestat.

Le travail effectué sur le temps de séjour ouvre la porte à une optimisation encore améliorée, avec une réduction possible à la fois sur le secteur d'hydrolyse et sur celui de méthanogenèse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

6 Conclusion et perspectives

Rappelons ici les questions qui ont guidé ces travaux de recherche et apportons leur des éléments de réponse:

> Les phénomènes observés sur l'hydrolyse en voie humide dans le cadre des TPAD sont-ils similaires en voie épaisse ? En particulier les paramètres majeurs du procédé sont-ils identiques et identiquement hiérarchisés (température, temps de séjour, qualité de l'intrant) ?

L'étude de l'hydrolyse a permis à travers diverses expériences de montrer que les facteurs observés en voie humide sont retrouvés en voie épaisse. En particulier l'influence de la température et à travers elle de l'activité microbiologique qui change fortement à 65 °C comparativement à 55 °C. L'effet du temps de séjour est observable mais il est nettement réduit devant l'effet de la température.

La nature de l'intrant a moins été étudiée. Toutefois, nous avons relevé qu'un apport trop important d'ensilage peut induire un pH très bas (<6) qui peut limiter la performance de l'hydrolyse comme observé dans le cadre du plan d'expérience. En outre, l'apport microbiologique du fumier ou du lisier apporté comme intrant influe sur l'activité des premiers secteurs.

> L'hydrolyse étant la phase limitante du procédé, quelles sont les performances d'une hydrolyse en voie épaisse (cinétique, efficacité) ?

L'étude cinétique a été tronquée par les problèmes rencontrés sur le pilote. Malgré cela, l'hydrolyse a pu être caractérisée grâce à l'étude des rendements d'hydrolyse et d'acidification étudiés dans de nombreux contextes. Il ressort de ces expériences qu'une hydrolyse à 55 °C apporte les meilleures performances. Toutefois, une hydrolyse à 65 °C, bien que moins performante au regard des deux indicateurs mentionnés permet de générer un flux d'AGV intéressant. Elle induit en effet une ségrégation des activités remarquable, avec très peu de méthane produit et un pH qui reste bas.

Une observation majeure de ce travail sur l'hydrolyse a été par ailleurs de préciser le rôle du secteur d'hydrolyse, qui semble dépasser largement les seules solubilisation et acidification.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Ainsi notre approche analytique est certainement incomplète. Il n'est en effet aujourd'hui pas possible à notre connaissance de caractériser simplement le degré de complexité d'un réseau tel que ceux rencontrés dans nos substrats. Cette mesure serait d'un intérêt particulier puisqu'elle permettrait de caractériser l'hydrolyse à la fois sur l'aspect de solubilisation comme cela est classiquement fait actuellement, mais également sur l'activité hydrolytique non solubilisante dont l'intérêt a été démontré ici.

> Dans le cadre d'un procédé complet, quel couple de températures offre les meilleures performances sans compromettre la stabilité du système ou la valorisation agronomique du digestat ? Et toujours dans l'optimisation du système dans la recherche de la meilleure efficience, le temps de séjour global peut-il être réduit sans trop affecter la productivité du réacteur ?

Cette question a été adressée spécifiquement avec des essais de différents couples. Il en ressort que l'hydrolyse à 55 °C semble plus performante qu'à 65 °C et 37 °C, et que la méthanogenèse à 55 °C est plus performante qu'à 37 °C. Toutefois, nous n'avons pas testé la condition hydrolyse à 55 °C suivie de méthanogenèse à 55 °C. Si cette configuration peut sembler incongrue au regard de l'appellation « *Temperature Phased Anaerobic Digestion* », elle n'en reste pas moins intéressante compte tenu des résultats observés durant ce travail. Cette configuration a d'ailleurs été mise en place sur le site industriel démonstrateur de Napagèse (Tarn) après une phase avec un phasage 65 °C / 55 °C.

Du reste, le fait d'avoir des secteurs dédiés permet la mise en place d'un microbiote résident rapidement comme cela a été suggéré lors de l'analyse de l'activité hydrolytique en deux secteurs successifs à 55 °C.

De même, un travail spécifique a été conduit pour adresser la question du temps de séjour. Il en ressort que l'hydrolyse semble pouvoir être réduite à moins de 4 j, et qu'une réduction du temps passé en méthanogenèse de 15 j à 10 j n'induit qu'une perte de l'ordre de 11% dans la production de méthane. La décroissance de la productivité marginale a été montrée ; il appartient en revanche aux industriel de décider si la productivité marginale est un facteur prépondérant par rapport à un rendement souhaité ou garanti par exemple.

Concernant la valorisation agronomique du digestat et particulièrement la problématique de l'azote, nous avons vu qu'une température de méthanisation de 37 °C permet de rester à un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

pH éloigné du pKa du couple NH_4^+/NH_3, limitant de ce fait les pertes azotées par rapport à un procédé à 55 °C. Si cet effet a été mesuré et mis en évidence de façon fiable, une observation concomitante pondère cet intérêt. Le recours à une méthanogenèse à 37 °C limite la vitesse de dégradation des AGV. Dans le cadre d'un procédé intensif, *a fortiori* avec des substrats fortement générateurs d'acides organiques et/ou une hydrolyse effectuée à 65 °C, cette moindre vitesse de dégradation peut conduire à une accumulation des AGV. Ceci est d'autant plus problématique en voie épaisse où les accumulations locales sont accélérées du fait de la faible diffusion. Il est certes possible dans le cadre du procédé Arkométha d'agiter plus fortement et de diluer le problème dans l'ensemble des compartiments (en utilisant un recyclage par exemple), mais d'une part il faut pouvoir accéder à l'information concernant la concentration en AGV au sein du réacteur, et d'autre part rien ne garantit que la cinétique de conversion des AGV sera améliorée par cette agitation, ni qu'une amélioration serait durable.

Au-delà des questions posées par l'étude bibliographique, les observations effectuées au cours des travaux expérimentaux ont démontré la faisabilité du procédé. Le fonctionnement du digesteur en voie épaisse, en mode continu sans recyclage de digestat et avec un phasage en température a été testé avec succès sur plusieurs lignes de mini-réacteurs et sur un pilote. Les performances de ce type de réacteur sont bonnes, sans toutefois parvenir à outrepasser largement les performances des réacteurs existant. Cependant, ces performances sont obtenues dans un volume réactionnel réduit du fait de la relative siccité du milieu et dans un temps de séjour faible comparativement à ce qui est habituellement rencontré dans les digesteurs agricoles.

Des perspectives restent ouvertes avec certaines conditions n'ayant pas été testées en laboratoire, en particulier la configuration 55 °C / 55 °C. Sur une telle configuration, au-delà de l'étude des paramètres de procédé classiquement mesurés, une analyse du microbiote peut être intéressante. Qu'il s'agisse d'une approche qualitative par microscopie à épifluorescence pour observer l'abondance relative des populations méthanogènes au fil du procédé ou d'une approche plus quantitative voire fonctionnelle par méta-génomique ou méta-transcriptomique, de nombreuses informations peuvent être apportées quant à la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

nature de l'avantage apporté par un séquençage de réacteur. Ces approches microbiologiques revêtent un intérêt particulier pour le séquençage du réacteur de façon isotherme dans la mesure où seul le séquençage influe, mais ce type d'approche peut également permettre de mieux comprendre le procédé y compris lorsqu'il y a un phasage en température. Les retours sur le fonctionnement isotherme de l'unité de Napagèse (Tarn) seront des premiers indicateurs de l'intérêt de cette solution.

L'analyse des cinétiques associés aux activités spécifiques (dégradation de la cellulose, conversion des AGV à chaines moyenne en acide acétique, conversion des différents AGV en méthane) tout au long du procédé était prévue au démarrage de la thèse, mais les prélèvements devant se faire sur le pilote et ce dernier n'ayant pas fonctionné convenablement, ce pan de recherche a été abandonné. Il peut être intéressant de faire ce type d'analyse sur un pilote séquencé de taille plus importante pour permettre l'agitation pneumatique ou bien sur une technologie plus facilement transposable à un laboratoire.
Il n'est naturellement pas nécessaire pour faire ce type d'étude de travailler avec des substrats agricoles, mais une compréhension de la typologie des déchets traités est importante. Dans le cadre des substrats agricoles, le fumier et la paille sont difficilement digestible alors que l'ensilage est rapidement mobilisable ; pour utiliser des biodéchets en complément ou en remplacement des substrats agricoles, l'essentiel est d'avoir une connaissance suffisante de la composition du biodéchet utilisé et du comportement de ses principales composantes en hydrolyse, son effet sur les problématiques de pH ou encore de rhéologie.

Enfin, certains compléments peuvent être apportés :

- Nous avons vu qu'un changement survenait dans le secteur d'hydrolyse lorsque la température passait de 55 °C à 65 °C. Le fonctionnement dégradé du pilote et sa production de méthane bien que la température de consigne soit de 65 °C laisse penser que le seuil de basculement de l'activité se situe plus proche de 65 °C. Une température d'hydrolyse de 60 °C permet-elle des performances meilleures qu'à 55 °C et/ou induit-elle un risque trop important de blocage de l'activité méthanogène ?
- De même, si une température en méthanogenèse de 37 °C permet de conserver une part importante de l'azote au prix de performances dégradées et d'un risque d'accumulation de métabolites, et si une température de 55 °C dope la performance

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

méthanogène mais dégrade le potentiel agronomique du digestat, n'y a-t-il pas entre 37 °C et 55 °C une température qui permettrait un compromis ? Les températures de 37 °C et 55 °C sont des températures usuellement rencontrées en méthanisation mais rien n'empêche d'investiguer des températures intermédiaires.

- La résilience du système observée après l'acidification d'un secteur méthanogène (combinaison 65 °C / 37 °C) pose également question. S'agit-il d'un simple retour à la normale induit par la dilution du milieu ou bien y a-t-il eu une adaptation microbiologique ? Cette question peut être adressée en challengeant un réacteur (ou idéalement un ensemble de réacteurs en série) en le faisant fonctionner dans des conditions créant un déséquilibre et en mesurant les variations microbiennes avec par exemple de la SSCP (polymorphisme de conformation des brins simples) ou de la DGGE (électrophorèse sur gel en gradient dénaturant).
- Concernant l'hydrolyse, le rôle de réduction du degré de complexité de la matière semble être dominant par rapport à l'hydrolyse dans l'intégration dans le procédé complet. Cette observation est-elle vraie en voie humide ou bien est-elle spécifique à la voie épaisse ? Une analyse plus poussée de la matière particulaire (FTIR, RMN, Van Soest) pourrait permettre d'avancer sur ce point.

Quelles techniques et approches expérimentales peuvent être rapprochées pour mieux comprendre ce phénomène ? Nous ne sommes actuellement pas outillés pour arriver à mesurer cette supposée réduction du degré de complexité (degré de polymérisation ?) des réseaux complexes rencontrés dans les substrats utilisés.

- Enfin, toujours concernant cette question d'hydrolyse, l'analyse comparative en continu de l'effet de l'hydrolyse (temps de séjour essentiellement) avec un suivi de la solubilisation, de l'acidification et surtout en parallèle des paramètres de procédé des secteurs méthanogènes suivants pourrait permettre de confirmer l'observation faite en batch et de mieux la caractériser. Le suivi de la solubilisation couplé à la mesure de performance doit pouvoir confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Ces perspectives de recherche pourront je l'espère apporter davantage de connaissance « fondamentale » autour des travaux déjà effectués. Cependant, d'autres perspectives bien

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

plus proches sont présentes à travers la valorisation industrielle de ces travaux qui ont permis de moduler le développement de la technologie et son déploiement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

7 Références bibliographiques

Abbassi-Guendouz, A. et al., 2012. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresource Technology*, 111, pp.55–61. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.174.

ADEME, 2012. *Valorisation des effluents d'élevage et des déchets verts, les avantages du compostage*, Available at: http://www.bourgogne.ademe.fr/valorisation-des-effluents-d'elevage-et-des-dechets-verts-les-avantages-du-compostage.

Ahring, B.K., 1995. Methanogenesis in thermophilic biogas reactors. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67(1), pp.91–102. Available at: http://link.springer.com/10.1007/BF00872197.

André, L. et al., 2015. Quantifying physical structure changes and non-uniform water flow in cattle manure during dry anaerobic digestion process at lab scale: Implication for biogas production. *Bioresource Technology*, 192, pp.660–669.

Batstone, D., Keller J., Angelidaki, I., S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist, V.A. Vavilin, 2002, The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1), 45 (10) 65-73.

Benbelkacem, H. et al., 2013. Liquid mixing and solid segregation in high-solid anaerobic digesters. *Bioresource Technology*, 147, pp.387–394. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.027.

Boe, K. & Angelidaki, I., 2009. Serial CSTR digester configuration for improving biogas production from manure. *Water Research*, 43(1), pp.166–172. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.041.

Bollon, J. et al., 2013. Measurement of diffusion coefficients in dry anaerobic digestion media. *Chemical Engineering Science*, 89, pp.115–119.

Bouallagui, H. et al., 2004. Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. *Process Biochemistry*, 39(12), pp.2143–2148.

Buffiere, P., Bayard, R. & Germain, P., 2009. Freins et développements de la filière biogaz : les besoins en recherche et développement. *Record*, n°07-0418/, p.134 p.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Cavinato, C. et al., 2010. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresource Technology*, 101(2), pp.545–550. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.043.

Cazier, E.A. et al., 2015. Biomass hydrolysis inhibition at high hydrogen partial pressure in solid-state anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 190, pp.106–113. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.055.

Centre National de Ressources Textuelles et Linguistiques, http://www.cnrtl.fr/

Chandler, J. A., Jewell, W.J., Gossett, J. M., 1980. Predicting methane fermentation biodegradability. Biotechnol. Bioengin. Symp. Ser. 10, 93–107

Chen, Y., Cheng, J.J. & Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), pp.4044–4064.

Commission de la Régulation de l'énergie, 2013. Délibération du 20 juin 2013 portant avis sur le projet d'arrêté modifiant l'arrêté tarifaire du 19 mai 2011 fixant les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz. *Journal Officiel de la République Française*. Available at: https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000027812089&categorieLien=cid.

Demirel, B. & Yenigun, O., 2004. Anaerobic acidogenesis of dairy wastewater: The effects of variations in hydraulic retention time with no pH control. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(7), pp.755–760.

Dinamarca, S. et al., 2003. The influence of pH in the hydrolytic stage of anaerobic digestion of the organic fraction of urban solid waste. *Water Science and Technology*, 48(6), pp.249–254.

Donoso-Bravo, A. et al., 2009. Influence of temperature on the hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis in mesophilic anaerobic digestion: parameter identification and modeling application. *Water Science & Technology*, 60(1), p.9. Available at: http://wst.iwaponline.com/cgi/doi/10.2166/wst.2009.316.

Eberly College of Science, Hydrolysis. *Biol 011*. Available at: https://online.science.psu.edu/biol011_sandbox_7239/node/7367.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Energy Mississippi, 2002. *Identifying Energy Needs & Biomass Resources Within The State of Mississippi*, Available at: http://energy.mississippi.org/energycd/report/energyreport.htm.

Fernandez-Rodriguez, J., Perez, M. & Romero, L.I., 2016. Semicontinuous Temperature-Phased Anaerobic Digestion (TPAD) of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW). Comparison with single-stage processes. *Chemical Engineering Journal*, 285, pp.409–416.

France Agrimer, 2015. *L ' observatoire national des ressources en biomasse Évaluation des ressources*, Available at: http://www.franceagrimer.fr/content/download/15926/119849/file/2015-Publication-ONRB-VF.pdf.

García-Bernet, D. et al., 2011. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chemical Engineering Journal*, 172(2–3), pp.924–928.

Gauchi, J.P., 2005. Plans d'experiences optimaux : un expose didactique. *Modulad*, pp.139–146.

Ge, H., Jensen, P.D. & Batstone, D.J., 2011a. Increased temperature in the thermophilic stage in temperature phased anaerobic digestion (TPAD) improves degradability of waste activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3), pp.355–361. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.032.

Ge, H., Jensen, P.D. & Batstone, D.J., 2010. Pre-treatment mechanisms during thermophilic-mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge. *Water Research*, 44(1), pp.123–130. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.005.

Ge, H., Jensen, P.D. & Batstone, D.J., 2011b. Temperature phased anaerobic digestion increases apparent hydrolysis rate for waste activated sludge. *Water Research*, 45(4), pp.1597–1606. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.042.

Goel, R., Mino, T., Satoh, H., Matsuo, T., 1998. Comparison of hydrolytic enzyme systems in pure culture and activiated sludge under different electron acceptor conditions. Water Sci. Technol. 37 (4-5), 335 – 343.

Han, Y., Sung, S. & Dague, R.R., 1997. Temperature-phased anaerobic digestion of wastewater sludges. *Water Science and Technology*, 36(6), pp.367–374.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Harikishan, S. & Sung, S., 2003. Cattle waste treatment and Class A biosolid production using temperature-phased anaerobic digester. *Advances in Environmental Research*, 7(3), pp.701–706. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093019102000345.

Hartmann, H., Angelidaki, I. & Ahring, B.K., 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 41(3), pp.145–53. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11381985.

Holliger, C. et al., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*, pp.1–9. Available at: http://wst.iwaponline.com/cgi/doi/10.2166/wst.2016.336.

Horiuchi, J.I. et al., 2002. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. *Bioresource Technology*, 82(3), pp.209–213.

Institut de l'élevage, 2005. *La gestion des fumiers mous*, ISBN 2-84148-152-2.

Jiang, W., Kitamura, Y., Li, B., 2005. Improving acidogenic performance in anaerobic degradation of solid organic waste using a rotational drum fermentation system. *Bioressouce Technology* 96 (14) pp.1537-1543.

Kaparaju, P., Ellegaard, L. & Angelidaki, I., 2009. Optimisation of biogas production from manure through serial digestion: Lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technology*, 100(2), pp.701–709. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.023.

Kim, H.W., Han, S.K. & Shin, H.S., 2004. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste using temperature-phased anaerobic digestion process. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 50(9), pp.107–114.

Kim, M. et al., 2003. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environmental technology*, 24(9), pp.1183–1190.

Kong, F., Engler, C.R. & Soltes, E.J., 1992. Effects of cell-wall acetate, xylan backbone, and lignin on enzymatic hydrolysis of aspen wood. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34–35(1), pp.23–35. Available at: http://link.springer.com/10.1007/BF02920531.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Latif, M.A., Mehta, C.M. & Batstone, D.J., 2015. Low pH anaerobic digestion of waste activated sludge for enhanced phosphorous release. *Water Research*, 81, pp.288–293. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415300439.

Lee, M. et al., 2009. Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic and thermophilic co-digestion of kitchen garbage and excess sludge. *Bioresource Technology*, 100(2), pp.578–585. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.063.

Lemmer, A., Naegele, H.J. & Sondermann, J., 2013. How efficient are agitators in biogas digesters? Determination of the efficiency of submersible motor mixers and incline agitators by measuring nutrient distribution in full-scale agricultural biogas digesters. *Energies*, 6(12), pp.6255–6273.

Liu, T., 1998. Anaerobic digestion of solid substrates in an innovative two-phase plug-flow reactor (TPPFR) and a conventional single-phase continuously stirred-tank reactor. *Water Science and Technology*, 38(8–9–9 pt 7), pp.453–461. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00723-9.

Lü, F. et al., 2008. Effects of Ammonia on Acidogenesis of Protein-Rich Organic Wastes. *Environmental Engineering Science*, 25(1), pp.114–122. Available at: http://online.liebertpub.com/doi/abs/10.1089/ees.2007.0042.

Lv, W., Schanbacher, F.L. & Yu, Z., 2010. Putting microbes to work in sequence: Recent advances in temperature-phased anaerobic digestion processes. *Bioresource Technology*, 101(24), pp.9409–9414. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.100.

Lv, W., Zhang, W. & Yu, Z., 2013a. Evaluation of system performance and microbial communities of a temperature-phased anaerobic digestion system treating dairy manure: Thermophilic digester operated at acidic pH. *Bioresource Technology*, 142, pp.625–632. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.090.

Lv, W., Zhang, W. & Yu, Z., 2013b. Evaluation of system performances and microbial communities of two temperature-phased anaerobic digestion systems treating dairy manure. *Bioresource Technology*, 143, pp.431–438. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.013.

Mata-Alvarez, J., 2003. Fundamentals of the anaerobic digestion process. *IWA Publishing*, p.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Maurel, E., Lorans, T. & Alexandre, B., 2016. *Xerfi, Conjoncture et prévisions: L'élevage en France*,

Ministère de l'écologie et du développement durable et du logement et des transports, 2011. Méthanisation (Dossier de presse). *Présent pour l'avenir*, p.11. Available at: http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Dossier_de_presse_Methanisation.pdf.

Moletta, R., 2002a. La méthanisation de la matière organique. *Tech Collection*, pp.1–12.

Moletta, R., 2002b. Technologies du traitement des effluents par méthanisation. *Moletta-Methanisation.fr*, Available at: http://moletta-methanisation.fr/textes/technologies de la methanisation des effluents.pdf.

Monlau, F., Sambusiti, C., Barakat, A., Guo, X. M., Latrille, E., Trably, E., Steyer, J.-P., Carrere, H. 2012. Predictive models of biohydrogen and biomethane production based on the compositional and structural features of lignocellulosic materials. Environmental Science & Technology, 46(21), 12217-25.

Myint, M., et Nirmalakhandan, N., 2007. Anaerobic fermentation of cattle manure: modelling of hydrolysis and acidogenesis. *Water research* 41, pp. 323-332.

Nizami, A.S. et al., 2010. Role of Leaching and Hydrolysis in a Two-Phase Grass Digestion System. *Energy & Fuels*, 24(8), pp.4549–4559. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef100677s.

Orozco, A.M. et al., 2013. Optimizing the thermophilic hydrolysis of grass silage in a two-phase anaerobic digestion system. *Bioresource Technology*, 143, pp.117–125. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.118.

Parawira, W. et al., 2004. Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of solid potato waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(7), pp.673–677.

Pavlostathis, S.G. & Giraldo-Gomez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Control*, 21(5–6), pp.411–490. Available at: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389109388424.

Peloquin, T., 2010. *Comment mettre en place un échange paille - fumier?*, Available at: http://www.deux-sevres.chambagri.fr/fileadmin/publication/Intranet/WikiConseil/Environnement/Documents/79_FTECH_2013_TPE_Echange_paille_fumeir.pdf.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

Pervin, H.M. et al., 2013. Drivers of microbial community composition in mesophilic and thermophilic temperature-phased anaerobic digestion pre-treatment reactors. *Water Research*, 47(19), pp.7098–7108. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.053.

Riau, V., De la Rubia, M.A. & Perez, M., 2015. Upgrading the temperature-phased anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment. *Chemical Engineering Journal*, 259, pp.672–681. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.032.

Riau, V., De la Rubia, M.Á. & Pérez, M., 2010. Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: A semi-continuous study. *Bioresource Technology*, 101(8), pp.2706–2712. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409016083.

Roberts, R., Davies, W.J. & Forster, C.F., 1999. Two-Stage, Thermophilic-Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. *Process Safety and Environmental Protection*, 77(2), pp.93–97. Available at: http://www.psep.ichemejournals.com/article/S0957582099707834/fulltext [Accessed December 13, 2016].

Romero Aguilar, M.A. et al., 2013. Effect of HRT on hydrogen production and organic matter solubilization in acidogenic anaerobic digestion of OFMSW. *Chemical Engineering Journal*, 219, pp.443–449. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.090.

Sanders et al, 2001. Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates, ISBN: 90-5808-375-6.

Sans, C. et al., 1995a. Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions. *Bioresource Technology*, 54(2), pp.105–110.

Sans, C. et al., 1995b. Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor. *Bioresource Technology*, 51(1), pp.89–96.

Sung, S. & Santha, H., 2003. Performance of temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) system treating dairy cattle wastes. *Water Research*, 37(7), pp.1628–1636. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135402004980.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés

UMR1347, 2014. *Germination de semences d' espèces d' adventices après séjour en méthaniseur mésophile*, Available at: http://www.bourgogne.ademe.fr/sites/default/files/files/Domaines d'intervention/EnR/Biogaz/cr_expe_germination_graines_adventices_ca89.pdf.

Vavilin, V., 1996. A description of thydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter, *Bioresource Technology* 56, pp.229-237.

Veeken, A. & Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology*, 69(3), pp.249–254.

Verrier, D., Roy, F. & Albagnac, G., 1987. Two-phase methanization of solid vegetable wastes. *Biological Wastes*, 22(3), pp.163–177.

Wu, L.-J. et al., 2015. Comparison of single-stage and temperature-phased two-stage anaerobic digestion of oily food waste. *Energy Conversion and Management*, 106, pp.1174–1182.

Wu, L.-J. et al., 2016. Upgrading of mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge by thermophilic pre-fermentation and recycle: Process performance and microbial community analysis. *Fuel*, 169, pp.7–14. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115012478.

Xu, F. et al., 2014. A mass diffusion-based interpretation of the effect of total solids content on solid-state anaerobic digestion of cellulosic biomass. *Bioresource technology*, 167, pp.178–185. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24980030.

Xu, F. et al., 2013. Comparison of different liquid anaerobic digestion effluents as inocula and nitrogen sources for solid-state batch anaerobic digestion of corn stover. *Waste Management*, 33(1), pp.26–32.

Zahedi, S. et al., 2013. Optimisation of the two-phase dry-thermophilic anaerobic digestion process of sulphate-containing municipal solid waste: population dynamics. *Bioresource technology*, 148, pp.443–452. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24077153.

Zhang, B. et al., 2005. The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environmental technology*, 26(3), pp.329–339.

Zhang, B., et al., 2007. Extracellular enzyme activities during regulated hydrolysis of high solid organic waste. *Water Research* 41 pp. 4468-4478.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2017LYSEI025/these.pdf
© [M. Dooms], [2017], INSA Lyon, tous droits réservés