



HAL
open science

Développement et validation de méthodologies et d'outils opérationnels de caractérisation rhéologique de biomasses appliqués au procédé de méthanisation en voie solide, et conception de réacteurs de 0,5 m³

Manuel Alejandro Hernandez-Shek

► To cite this version:

Manuel Alejandro Hernandez-Shek. Développement et validation de méthodologies et d'outils opérationnels de caractérisation rhéologique de biomasses appliqués au procédé de méthanisation en voie solide, et conception de réacteurs de 0,5 m³. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne, 2020. Français. NNT : 2020COMP2579 . tel-03351488

HAL Id: tel-03351488

<https://theses.hal.science/tel-03351488v1>

Submitted on 22 Sep 2021

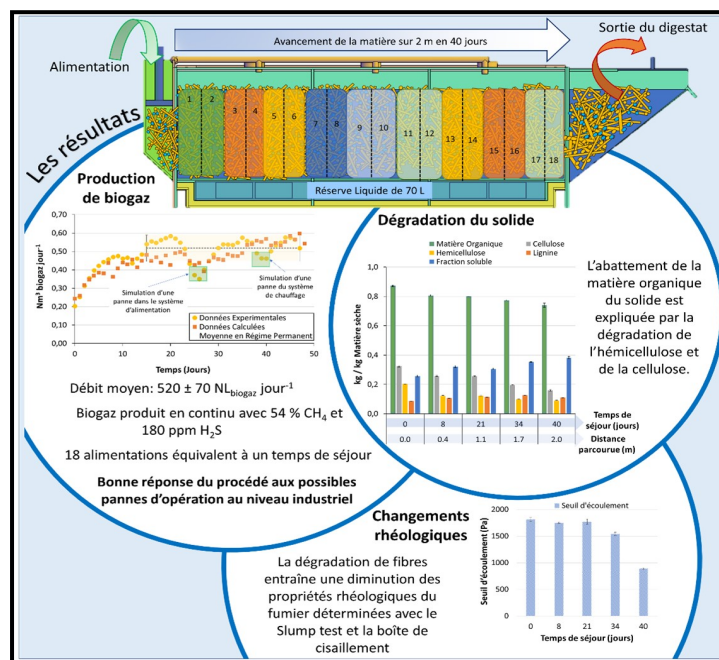
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Par **Manuel Alejandro HERNANDEZ-SHEK**

Développement et validation de méthodologies et d'outils opérationnels de caractérisation rhéologique de biomasses appliqués au procédé de méthanisation en voie solide, et conception de réacteurs de 0,5 m³

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



Soutenue le 17 décembre 2020

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

D2579

Thèse de Doctorat

Développement et validation de méthodologies et d'outils opérationnels de caractérisation rhéologique de biomasses appliqués au procédé de méthanisation en voie solide, et conception de réacteurs de 0,5 m³

Thèse présentée et soutenue le 17 décembre 2020, par

Manuel Alejandro HERNANDEZ-SHEK
Pour obtenir le grade de Docteur de l'UTC en Génie des Procédés

Devant le jury composé de

Pierre BUFFIERE, Professeur, INSA de Lyon (*Rapporteur*)

Renaud ESCUDIE, Directeur de Recherche, INRAe (*Rapporteur*)

Khashayar SALEH, Professeur, UTC (*Président*)

Anne TREMIER, Directrice de Recherche, OPAALE, INRAe (*Examinatrice*)

Audrey DRELICH, Maître de Conférences, UTC (*Invitée*)

Philippe PEULTIER, Président, EASYMETHA (*Invité*)

Vincent BACHET, Responsable de projet, EASYMETHA (*Invité*)

Thierry RIBEIRO, Enseignant-Chercheur (*HDR*), UniLaSalle (*Directeur de thèse*)

André PAUSS, Professeur, UTC (*Directeur de thèse*)



Résumé

La méthanisation en phase solide en continu en réacteur à écoulement piston (REP) est un procédé qui suscite un intérêt croissant pour le traitement et la valorisation énergétique de sous-produits agricoles à teneur en matière sèche élevée. La production de biométhane, en plus de constituer un revenu supplémentaire aux exploitants agricoles et une source d'engrais naturels, s'inscrit dans les objectifs de développement durable de l'UNESCO à travers la production d'énergie renouvelable, la création d'emplois et la lutte contre les changements climatiques. Malgré le potentiel de ce procédé dans le contexte énergétique actuel, des verrous scientifiques et technologiques demeurent afin de mieux comprendre et maîtriser les phénomènes impliqués, d'augmenter la rentabilité des installations et de rendre cette technologie plus accessible aux petits et moyens exploitants. L'objectif de cette thèse est d'apporter des solutions aux problématiques liées au développement de la méthanisation en continu dans des REP, notamment pour le procédé Easymetha.

Dans un premier temps, l'objectif a été de développer et valider des outils et méthodes de mesures rhéologiques adaptés au procédé de méthanisation voie solide à l'échelle pilote. Pour ce faire trois méthodes d'analyse rhéologique alternatives pour mesurer les propriétés rhéologiques (seuil d'écoulement, viscosité, cohésion et angle de frottement) de la biomasse ainsi que sa coulabilité ont été étudiées. Un Slump-Test, un consistomètre et une boîte de cisaillement de grands volumes (> 10 L) ont permis de caractériser les propriétés rhéologiques de mélanges reconstitués de fumier pailleux brut et broyé. Le deuxième objectif porté sur le développement et l'application d'une méthode de courbes de rétention d'eau (WRC) pour la détermination de l'évolution de la distribution de la porosité pour du fumier traité dans des réacteurs batch en discontinu. Ensuite, l'objectif fut d'établir l'effet de l'immersion, de l'absence de recirculation de la phase liquide et de la hauteur du massif solide sur la dégradation de la matière et ses propriétés physiques et rhéologiques en fonction de la pression. Pour se faire, deux colonnes de digestion de 2,5 m de hauteur et 440 L de volume total ont été construites. Deux niveaux d'immersion ont été testés permettant de mettre en évidence le faible besoin de recirculation du liquide une fois que le massif solide est immergé dans la fraction liquide. L'importance de ce paramètre pour les systèmes de méthanisation en continu et alimentés avec des substrats bruts est discutée, l'immersion pouvant favoriser la formation de joints hydrauliques en entrée et sortie de réacteur et le déplacement horizontal de la matière. Ces expériences ont apporté une base solide pour le prochain objectif qui a porté sur le dimensionnement et la mise en opération d'un réacteur pilote de méthanisation en continu avec une conception la plus proche possible du procédé Easymetha. Ce système consiste en un digesteur en écoulement piston de 500 L, un volume important dans lequel la matière avance sur une longueur de 2 m. Ce pilote a été opéré en continu pendant 100 jours, son fonctionnement a montré l'aptitude et la résilience de ce système pour la valorisation du fumier non broyé. Et par ailleurs, un outil de simulation et de prédiction du comportement du débit de méthane à partir des données en batch a été créé et validé avec les résultats expérimentaux du pilote. Pour terminer, l'évolution des propriétés rhéologiques du fumier dans des réacteurs fonctionnant en continu et en discontinu a été étudiée en utilisant les outils développés et calibrés précédemment.

Cette thèse s'articule autour de plusieurs expérimentations multi-échelles et complémentaires permettant de mieux comprendre et d'optimiser le procédé de méthanisation en voie solide continue de sous-produits agricoles bruts.

Mots clés : *Méthanisation en voie solide continue, réacteur écoulement piston, rhéologie, waste-to-energy, déchets agricoles, biogaz, énergie renouvelable*

Abstract

Continuous dry anaerobic digestion (D-AD) in plug flow reactor (PFR) is a promising process that is growing interest in the treatment and energy recovery of agricultural waste. The biomethane production provides an additional income to farmers and a source of natural fertilizer, additionally, this process is in line with UNESCO's sustainable development objectives through the production of renewable energy, employment creation and the fight against climate change. Despite the potential of this process in the current energy context, scientific and technological obstacles need to be solved to better understand and control the phenomena involved, to increase the profitability of the installations and to make this technology more accessible to small and medium-sized farmers. The objective of this work is to provide solutions to the problems related to the development of continuous D-AD in PFR, especially for the Easymetha process.

First, the objective was to develop and validate rheological measurement tools and methods adapted to D-AD process at pilot and industrial scales. Three alternative rheological analysis methods were developed to measure the rheological properties (yield stress, viscosity, cohesion and angle of friction) of the biomass as well as its flowability. A Slump Test, a consistometer and a shear box of large volumes (>10 L) allowed to characterize the rheological properties of artificial mixtures of raw and crushed straw manure. Then, the second objective focused on the development and application of a Water Retention Curve (WRC) method for the determination of the evolution of the porosity distribution of manure treated in batch reactors. Then, the objective was to establish the effect of immersion, the absence of recirculation of the liquid phase and the height of the solid mass on the degradation of the material and its physical and rheological properties as a function of height, two digestion columns with a height of 2.5 m and a total volume of 440 L were constructed. Two levels of immersion were tested to demonstrate the low need for liquid recirculation once the solid mass is immersed in the liquid fraction. The importance of this parameter for continuous D-AD systems fed with raw substrates is discussed. Immersion can promote the formation of hydraulic seals at the reactor inlet and outlet and the horizontal displacement of the material. These experiments have provided a solid basis for the next objective, which is to design and operate a continuous D-AD pilot PFR with a design as close as possible to the Easymetha process. The development of a new D-AD system at the pilot scale consisted of a 500 L PFR, a large volume where the material advances over a length of 2 m. This pilot has been operated continuously for 100 days, its operation has shown the aptitude and resilience of this system for the valorization of raw straw cattle-manure. In addition, a tool for simulation and prediction of methane flow behavior from batch data was created and validated with the experimental results of the pilot. Finally, the evolution of the rheological properties of the manure in continuous and batch reactors was measured using the previously developed and calibrated tools.

This thesis is based on several multi-scale and complementary experiments allowing a better understanding and optimization of the process of continuous dry-process anaerobic digestion of raw agricultural by-products.

Key words: *Continuous dry anaerobic digestion, piston flow reactor, rheology, waste-to-energy, agricultural waste, biogas, renewable energy*

Resumen

La digestión anaerobia en fase sólida (DA-FS) en un reactor de flujo pistón (RFP) es un proceso con un interés creciente en el tratamiento y la recuperación de energía de los desechos agrícolas. La producción de biometano, además de proporcionar ingresos adicionales a los agricultores y una fuente de fertilizante natural, soporta los objetivos de desarrollo sostenible de la UNESCO mediante la producción de energía renovable, la creación de empleo y la lucha contra el cambio climático. A pesar del potencial de este proceso en el contexto energético actual, siguen existiendo diversos obstáculos científicos y tecnológicos que deben ser solucionados con el fin de comprender y controlar mejor los fenómenos asociados a la DA-FS, aumentar la rentabilidad de las instalaciones y hacer esta tecnología más accesible a los pequeños y medianos agricultores. El objetivo de esta tesis es aportar soluciones a los problemas relacionados con el desarrollo de la DA-FS en RFP, en particular para el proceso Easymetha.

Inicialmente, el objetivo era desarrollar y validar herramientas y métodos de medición reológica adaptados al proceso de DA-FS a escala piloto. Se desarrollaron tres métodos alternativos de análisis reológico para medir el umbral de flujo, la viscosidad, la cohesión y el ángulo de fricción de la biomasa, así como su fluidez. Se desarrolló un Slump Test, un consistómetro y una caja de cizalla de gran volumen (>10 L) para determinar las propiedades reológicas de mezclas artificiales de estiércol vacuno con presencia de paja. Luego, el objetivo se centró en el desarrollo y la aplicación de un método de Curvas de Retención de Agua (WRC) para la determinación de la evolución de la distribución de la porosidad de estiércol de ganado con paja como material de litera tratado en reactores en discontinuo. En la segunda parte, el objetivo fue establecer el efecto de la inmersión, la falta de recirculación de la fase líquida y la altura de la masa sólida en la degradación del material y sus propiedades físicas y reológicas en función de la altura. Para ello se construyeron dos columnas de digestión de 2,5 m de altura y un volumen total de 440 L. Se probaron dos niveles de inmersión para demostrar la baja necesidad de recirculación del líquido una vez que la masa sólida se sumerge en la fracción líquida, la importancia de este parámetro para los sistemas de DA alimentados con sustratos brutos ha sido discutida. La inmersión puede promover la formación de sellos hidráulicos en la entrada y salida del reactor y el desplazamiento horizontal del material. Estos experimentos han proporcionado una base sólida para el próximo objetivo, el cual era diseñar y operar un reactor piloto de DA-FS con una alimentación continua con un diseño lo más cercano posible al proceso de Easymetha. En un tercer paso, el desarrollo de un nuevo sistema de DA-FS a escala piloto. Este sistema consiste en un digestor de flujo de pistón de 500 L, un gran volumen en el cual el material avanza a lo largo de 2 m. Este piloto fue operado de manera continua durante 100 días, y su funcionamiento ha demostrado la idoneidad de este sistema para la valorización del estiércol sin pretratamientos de molienda. Además, se adaptó una herramienta para la simulación y la predicción del comportamiento del flujo de metano a partir de los datos recolectado en experimentos en discontinuo en reactores de 60 L, esta herramienta fue validada con los resultados experimentales del piloto. Por último, la evolución de las propiedades reológicas del estiércol en los reactores continuos y discontinuos tuvo lugar utilizando las herramientas desarrolladas y calibradas anteriormente.

Esta tesis se basa en varios experimentos complementarios realizados en múltiples escalas que han permitido una mejor comprensión y la optimización del proceso de DA-FS de forma continua de los subproductos brutos.

Palabras clave: *Digestión anaerobia en fase seca continua, reactor de flujo de pistón, reología, residuos agrícolas, biogás, energía renovable*

Remerciements

Exprimer sa gratitude, c'est reconnaître l'importance de certaines personnes et de certaines institutions pour la réalisation d'un projet, d'une tâche ou d'un rêve. En fait, sans les personnes citées ici, je n'aurais pas pu accomplir autant de choses ces années !

Je tiens à remercier très sincèrement Thierry Ribeiro et André Paus, pour l'encadrement et la confiance que vous m'avez accordée durant ces années de thèse. Merci de votre disponibilité, de votre humour et de votre amitié, merci d'être présents même quand un tracteur a failli détruire mes rêves de doctorat avec la chute des colonnes. Je vous partage ma plus profonde admiration en tant que personnes et tant que chercheurs.

Je tiens à remercier très spécialement Philippe Peultier président d'Easymetha, merci de ton support et de ta confiance et de m'avoir laissé appartenir et aider dans tes projets d'entreprise. Je souhaite vraiment que les résultats de ces travaux de thèse supportent le développement et la croissance d'une société qui n'aurait pas pu exister sans ta vision. Merci à Vincent Bachet et à Francois Baillet et Eric, d'Easymetha, je souhaite vraiment voir le fonctionnement de ce nouveau concept de méthaniseur. Merci à Joseph Fayolle d'Easymetha et bon courage dans ce chemin qui commence pour toi.

Un grand merci aux membres du jury de thèse : Pierre Buffière de l'INSA de Lyon et Renaud Escudie de l'INRAe, pour leurs investissements dans la correction et l'évaluation de mon travail. Merci également aux scientifiques ayant participé au jury de thèse : Khashayar Saleh, Anne Tremier et Audrey Drelich. Merci aussi à l'ANRT pour le co-financement de ma thèse.

UniLaSalle Beauvais a été l'espace où tous ces travaux ont été réalisés, le nombre des personnes à considérer et à remercier est tellement grand, que je m'excuse par avance si j'oublie de mettre tous les noms concernés. D'abord, je voudrais donner un remerciement spécial à Pascal Chantepie, Noémie Aubel, Vincent Hervé et Christophe de la ferme du Bois d'UniLaSalle Beauvais, vous avez été une pièce clé dans la réalisation de presque tous mes travaux de thèse. Je voudrais aussi dire merci à Thierry Aussenac, Benoît Lerzy, Levinh Hoang, Mohamad Hamoud-Agha et Annaëlle Buchou de la plateforme O3, merci d'avoir supporté mes travaux avec de la mayonnaise dans la validation des appareils de rhéologie. Merci à Cyril Druon et à Francois Buche pour leur disponibilité à m'aider dans un domaine intéressant comme la rhéologie des matériaux. Je veux aussi donner mes remerciements à Carolina Ugarte, Danielle Dagault et Jean-David Vernhes de la plateforme Géosciences. D'AgriLab, je voudrais remercier Mehdi Jaber, Jérôme Rançon et Luc Hanneuse pour leur aide dans la construction des appareils d'analyse rhéologique. Merci à Laura André pour son aide dans des analyses de laboratoire, la relecture de mes écrits et sa gestion de la plateforme metha. Merci à l'équipe de badminton Mathieu Forster, Pierre Saulet, Clément Neveux, Sébastien Potel et José Rodriguez, quels bons matches on se faisait ! Merci à Caroline Lelong d'Alumni et le Personnel de Département STAI, services généraux et le personnel du CROUS qui au moment donné n'ont pas hésité à me donner un coup de main quand j'en avais besoin.

Un grand merci au personnel administratif et scientifique de l'UTC Véronique Dessaux, Marie Lotiquet, Isabelle Pezron, Olivier Bals pour l'accompagnement administratif et l'encadrement pendant chaque comité de suivi de thèse. Un grand merci à Stéphane Mottelet pour le développement des outils numériques.

Merci à l'équipe de doctorants, Mael Mercier-Huat et Arnaud Coutu, les compagnons d'aventures de thèse, on a bien profité ! Merci à Léa Kervoedan, Leo Simon, Romane Troadec, Nicolas Honvault et Camille Gorenflos pour les moments partagés, vous êtes formidables.

Un grand merci à Ana Cecilia Agudelo et Luz Stella Cadavid de l'UNAL, Christelle Guigui de l'INSA de Toulouse, Oswaldo Tamayo, Silvio Riggio et à Nestor Espitia du SENA pour votre support académique et professionnel.

On dit que les amis ce sont la famille que l'on décide et c'est vrai, même si je n'arriverai jamais à tous les lister, un grand merci à mes amis en Colombie, Karold Coronado, Carolina Jimenez, Julio Delgado, Felipe Rios et Giovanni Lugo « El Cuarteto Imperial » vous êtes des amis à vie. Merci à mes amis en France, qui à force de partager des bons et des mauvais moments sont ma famille en France : Nico Diaz, Jorge Villatoro, Milena Pest, Jabber Suleiman, Diana Forero, Paula Rueda, Colette Gaultier, Jose Alirio Valencia et sa famille Daniel Rivera et la communauté hispanophone à Beauvais. Ferru (Muni) merci pour le Yoga, cela m'a beaucoup aidé à surmonter la crise Covid et la crise thèse.

*Cette thèse n'aurait jamais eu lieu sans le soutien et l'amour de ma famille. Je tiens donc à remercier mes parents, **Elizabeth Shek Peña** et **Ramiro Hernandez García**, pour leur soutien dans mes études, ainsi que leur écoute, tout ce que je suis c'est grâce à vous, je vous aime infiniment ! Je tiens à remercier mon frère, **Fabio Andres Hernandez-Shek**, ta venue en France dans un moment difficile m'a rendu très heureux. Merci de donner en compagnie de Paula Torres le trésor de la famille Hernandez-Shek : Martin et Mariana. Un grand merci à ma « tia bella » Viviana Shek, mes oncles, tantes et cousins. Un grand merci à **Jessica Cuartas**, ta présence, ton amour, ton support et ton encouragement m'ont rempli avec les forces nécessaires pour ne pas baisser les bras, **Te amo**.*

En memoria de mis abuelos, Marcos Hernández, Inma García, Ciro Shek y Rosa Peña que Dios los guarde en su eterna gloria.

Dedicación especial a mi Madre y Amiga Elizabeth Shek Peña a quien amo con todo mi ser y quien nunca dejare de extrañar, gracias por todo, pues lo que soy es gracias a ti. Te pido nos protejas y nos guíes desde el mismo cielo.

Liste de publications et communications

- Articles acceptés

Hernandez-Shek M.A., Mathieux M., André L., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2020). Quantifying porosity changes in solid biomass waste using a disruptive approach of water retention curves (WRC) for dry anaerobic digestion. *Bioresource Technol. Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100585>

Hernandez-Shek M.A., Mottelet S., Peultier P., Pauss A. and, Ribeiro T. (2021). Development and adaptation of innovative devices for determining the rheological properties of agricultural coarse lignocellulosic biomass treated by anaerobic digestion. *Bioresource Technol. Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100686>

Hernandez-Shek M.A., André L., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2021). Immersion effect on the anaerobic degradation and the rheological properties of Straw-Cattle Manure (SCM) at 440 L batch pilot scale reactor. *Waste and biomass valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01458-2>

Riggio S., Hernandez-Shek M. A., Torrijos M., Vives G., Esposito G., van Hullebusch E. D., Steyer J. F., Escudí R. (2017). Comparison of the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of spent cow bedding in leach-bed reactors. *Bioresource Technol.* 234, 466-474. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.056>

Hernández-Shek M. A., Cadavid-Rodríguez L. S., Bolaños I. V., Agudelo-Henao A. C. (2016). Recovering biomethane and nutrients from anaerobic digestion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and its co-digestion with fruit and vegetable waste. *Water science and technology*. 72 (2) 355-361. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.501>

Hernández-Shek M. A., Agudelo-Henao A. C., Marin-Mendoza C., Castañeda Torres H. (2012). Solar photo-Fenton optimisation in treating carbofuran-contaminated water. *Ingeniería e Investigación*. 32 (1) 71-76. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092012000100013&lng=en&nrm=iso

- Articles en cours de soumission et de rédaction

Hernandez-Shek M.A., Coutu A., Fayolle J., Olivier R., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2021). Multidimensional high-solid flow characterization of the continuous dry anaerobic digestion of straw-cattle manure in a new rectangular pilot reactor (0.5 m³).

Hernandez-Shek M.A., Coutu A., Fayolle J., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2021). AM2 model applied to the simulation of a pilot plug flow reactor for the optimization of the continuous dry anaerobic digestion of agricultural solid biomass.

Hernandez-Shek M.A., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2021). Rheological evolution of straw-cattle manure treated in dry anaerobic batch sacrificed reactors and plug flow reactor at pilot scale.

Coutu A., Hernandez-Shek M.A., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2021). A coupling model for dry anaerobic digestion process in batch reactors considering physical structure changes

- Articles dans une revue nationale à comité de lecture

Hernandez-Shek M.A., Lelong C., P., Pauss A., and Ribeiro T (2020). La méthanisation au cours d'une thèse. Trait d'Union 397, 4-7.

<https://fr.calameo.com/read/0054879746aeb5baa017f?authid=1OzvfqXn4Fu0>

- Communications dans un congrès international avec comité de lecture

Hernandez-Shek M.A., Peultier P., Pauss A., Ribeiro T. (2021) Development of a pilot plug flow reactor (0.5 m³) for the optimization of the continuous dry anaerobic digestion of agricultural solid biomass. Progress in biogas V.10 - 12mars 2021. University of Hohenheim - Mensa, Stuttgart (Allemagne)

Hernandez-Shek M.A., L. André L., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2020). Immersion effect on the degradation of spent cow bedding in dry anaerobic digestion at 500 L batch pilot scale. In: Wasteng 2020 – 13-16 Juillet Guelph (Canada)

Hernandez-Shek M.A., Mathieux M., André L., Peultier P., Pauss A. And Ribeiro T. (2019). Distribution de la porosité de biomasses solides : une nouvelle approche originale en méthanisation en voie sèche. In : 6ème Edition Wallonie/Nord de France de la Journée des Jeunes Chercheurs. Vers la conception de procédés éco-innovant. 7 novembre 2019. Mons (Belgique)

- Communications dans un congrès national

Hernandez-Shek M.A., Peultier P., Pauss A. And Ribeiro T. (2020). Valorisation énergétique de déchets agricoles par un nouveau système de méthanisation en phase solide continue à la ferme. Challenge Inter – Doctorants Rev3 Energy Day. 2 décembre 2020, Marcq-en-Baroeul, France

Hernandez-Shek M.A., André L., Peultier P., Pauss A. And Ribeiro T. (2020). Mise en œuvre d'une boîte de Casagrande pour la caractérisation rhéologique de fumiers pailleux au cours de la digestion anaérobie en voie sèche. In : Journées de la Recherche et de l'Innovation 8-10 septembre 2020. Toulouse, France.

Hernandez-Shek M., André L., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2019) Calibration et mise à l'échelle d'un test d'effondrement pour la détermination des caractéristiques rhéologiques des fluides viscoplastiques à particules grossières présents dans la méthanisation en voie sèche. In: 17ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nantes, France, octobre, 15-17. Récents Progrès en Génie des Procédés

Hernandez-Shek M.A., André L., Mottelet S., Peultier P., Pauss A. And Ribeiro T. (2019). Adaptation de méthodes de mesure rhéologique pour la caractérisation de biomasse traitée par méthanisation en voie sèche : Coulabilité et rhéologie In : Journée Scientifique CODEGEPRA – SFGP Sud-Est – 21 Novembre 2019 - INSA Lyon/DEEP – UCB Lyon 1/LAGEPP

Hernandez Shek M. A., André L., Peultier P., Pauss A. and Ribeiro T. (2018). Impact du broyage de paille de blé sur la cinétique et la production de méthane à l'échelle laboratoire. In: Journées des Jeunes Chercheurs, UGéPE_Nord de France-GEPROC 2018, Villeneuve d'Ascq, 20-21 novembre.

- Prix en relation avec les travaux de thèse
 - Prix Challenge Doctorants REV3 Energy Day (2020) Région Haut de France - GRTgaz - MEDEE – Pôlénergie
 - Prix coup cœur de GRTgaz pour le poster réalisé (2020)
 - Prix meilleur Poster UGEPE (2018) - Union de Génie des Procédés et de l'Energétique Nord de France
 - Prix Doctoriales (2018) Université Sorbonne - Meilleure proposition d'innovation, marketing et valorisation de la recherche "Projet REVIVO

Table des matières

Résumé	2
Abstract	5
Resumén	7
Remerciements	8
Liste de publications et communications.....	10
Liste de tableaux	17
Liste des figures.....	19
Abréviations	23
1 Introduction générale et état de l’art.....	24
1.1 Contexte institutionnel de l’étude.....	24
1.2 La méthanisation.....	24
1.2.1 Principales étapes biochimiques et microbiologiques de la méthanisation	25
1.2.2 Influence des paramètres chimiques sur la production de méthane.....	27
1.3 Potentiel méthanogène de la biomasse agricole	32
1.4 Classement des procédés de méthanisation : focus sur les systèmes en voie solide en continu 33	
1.5 La méthanisation dans le contexte énergétique UE et France.....	35
1.6 Systèmes de méthanisation en voie solide en discontinu (batch).....	38
1.7 Systèmes de méthanisation en voie solide continue.....	39
1.8 Classification des systèmes de méthanisation en voie solide continue	41
1.8.1 Procédés à brassage mécanique horizontale et déplacement de la matière par un système de compression 43	
1.8.2 Procédés à mélange par recirculation du digestat et déplacement de la matière par gravité	45
1.8.3 Procédés munis des mélangeurs mécaniques	45
1.8.4 Procédés à mélange pneumatique par recirculation du biogaz et déplacement de la matière par un système à piston 46	
1.8.5 Procédés sans agitation et déplacement horizontal de la matière par gravité et par compression	47
1.9 Problématiques scientifiques et techniques actuels du procédé de méthanisation en voie solide en continu : Focus dans le procédé Easymetha	50
1.9.1 Rhéologie : Déplacement des fumiers pailleux dans le digesteur	50
1.9.2 Recirculation de digestat solide	50
1.9.3 Gestion de phase liquide (Inocula)	50
1.9.4 Gestion de la température.....	51
1.9.5 Étanchéité du réacteur en alimentation continue	51
1.9.6 Co-digestions et inhibitions	51
1.9.7 Outils d’automatisation et contrôle du procédé et du suivi de la phase solide	51
1.10 Rhéologie des produits agricoles pour les systèmes de méthanisation à la ferme	52
1.10.1 Propriétés rhéologiques et modèles de caractérisation de la déformation et écoulement de la matière 53	
1.10.2 Paramètres influençant la rhéologie de la biomasse agricole	56
1.10.3 Appareils existants pour la mesure de la rhéologie des biomasses agricoles	59
1.11 Simulation de la méthanisation en voie solide en continue	64
1.11.1 Simulation physico-chimique de la méthanisation en voie solide.....	64
1.11.2 CDF appliqué à la méthanisation solide	65
1.12 Objectifs et structure de la thèse	67
2 Matériels et méthodes.....	70
2.1 Description des biomasses et inocula.....	70
2.2 Caractérisation physico-chimique	70
2.2.1 Matière sèche et matière organique	70
2.2.2 pH et conductivité.....	71
2.2.3 Acides gras volatils (FOS) / Capacité tampon (TAC).....	71

2.2.1	<i>Masse volumique apparent - Porosité sèche et humide - Perméabilité</i>	72
2.2.2	<i>Teneur en fibres</i>	73
2.2.3	<i>Distribution de la porosité (Macro, Méso et Micropores)</i>	73
2.3	Caractérisation rhéologique	74
2.3.1	<i>Slump Test</i>	74
2.3.2	<i>Consistomètre</i>	74
2.3.3	<i>Boîte de cisaillement</i>	74
2.4	Mise en œuvre expérimentale.....	75
2.4.1	<i>Etude des changements physiques et rhéologiques du fumier (réacteurs batch de 60 L)</i>	75
2.4.2	<i>Etude des effets de l'immersion et les changements rhéologiques en fonction de la hauteur de la matière (réacteurs batch de 440 L et 2,5 de hauteur)</i>	75
2.4.3	<i>Développement d'un pilote de 500 L de méthanisation en voie solide continue</i>	76
3	Développement et validation d'outils et méthodes de mesures rhéologiques adaptés au procédé de méthanisation voie solide à l'échelle pilote	80
3.1	Introduction	83
3.2	Theory and scientific background of rheological devices.....	86
3.2.1	<i>Slump Test</i>	86
3.2.2	<i>Consistometer</i>	87
3.2.3	<i>Shear-box</i>	88
3.3	Materials and Methods.....	89
3.3.1	<i>Experimental set-up</i>	89
3.4	Materials	92
3.5	Experimental procedure.....	93
•	<i>Phase A: Selection of the control fluid and comparing with literature values for animal slurry</i>	93
•	<i>Phase B: Rheological characterization of control fluid</i>	93
•	<i>Phase C: Calibration of constructed devices and rheological characterization of mixtures of animal bedding (Wheat Straw) and the control fluid</i>	94
3.6	Physical Measurements.....	95
3.7	Results and Discussion	96
3.7.1	<i>Cow slurry vs. mayonnaise: rheological comparison</i>	96
3.7.2	<i>Effect of physical properties on rheological determinations</i>	98
3.7.3	<i>Slump test results</i>	99
3.7.4	<i>Consistometer results</i>	103
3.7.5	<i>Shear-box results</i>	106
3.7.6	<i>Applications of the constructed devices according to the apparent rheological behavior of coarse biomass</i>	108
3.8	Conclusion	110
3.9	Acknowledgments	110
4	Quantification des changements de porosité de la biomasse solide en utilisant une approche disruptive des courbes de rétention d'eau (CRE) pour la digestion anaérobie en voie solide	112
4.1	Introduction	116
4.2	Materials and Methods.....	118
4.2.1	<i>Tested materials</i>	118
4.2.2	<i>Analytical methods</i>	119
4.3	<i>Inoculum</i> characterization	123
4.4	Dry Anaerobic Digestion of CM in Sacrificed LBR's.....	123
4.5	Results and Discussion	125
4.5.1	<i>Biomasses physical characterization</i>	125
4.5.2	<i>WRC analysis of biomass for pores distribution determination</i>	126
4.5.3	<i>Dry Anaerobic Digestion of CM in Sacrificed LBR</i>	132
4.6	Conclusion	139
4.7	Acknowledgments	139
5	Évolution des propriétés rhéologiques du fumier bovin traité en réacteurs fonctionnant en continu et en discontinu	140
5.1	Introduction	142

5.2	Materials and Methods.....	144
5.2.1	Substrate and inoculum collection.....	144
5.2.2	Biomass physicochemical characterization.....	144
5.2.3	Rheological characterization.....	144
5.2.4	Dry Anaerobic Digestion of CM in Sacrificed LBR's 60 L.....	146
5.2.1	Experimental procedure PFR reactor.....	146
5.3	Results and discussion.....	147
5.3.1	Physical and fiber characterization of SCM and digestates.....	147
5.3.2	Rheological evolution of SCM in D-AD.....	148
5.4	Conclusions.....	151
5.5	Acknowledgments.....	151
6	Effet de l'immersion sur la dégradation anaérobie et les propriétés rhéologiques du fumier pailleux dans un réacteur à l'échelle pilote de 440 litres.....	152
6.1	Introduction.....	155
6.2	Materials and Methods.....	157
6.2.1	Substrate and inoculum collection.....	157
6.2.2	Experimental set-up of the immersed batch anaerobic digestion at 440 L pilot scale.....	158
6.2.3	Reactor loading.....	159
6.2.4	Feasibility test.....	159
6.2.5	Experimental Setting and Sampling Collection.....	159
6.2.6	Analytical Methods.....	160
6.2.7	Statistical analysis.....	163
6.3	Results and Discussion.....	163
6.3.1	General overview of the operation and performance of the 440 L immersed batch reactors.....	165
6.3.2	Immersion Effect Over the Biogas Production.....	167
6.3.3	Solid degradation with height.....	170
6.3.4	Rheological changes with solid height.....	172
6.3.5	Porosity distribution for digestate samples.....	175
6.3.6	Implication of Solid Immersion in D-AD Process.....	177
6.4	Conclusions.....	178
6.5	Acknowledgments.....	178
6.6	Supplementary material.....	179
7	Développement et modélisation d'un réacteur de méthanisation en voie solide continue à l'échelle pilote (0,5 m ³) pour la valorisation du fumier bovin pailleux.....	180
7.1	Introduction.....	182
7.2	Materials and Methods.....	183
7.2.1	Substrate and inoculum.....	183
7.2.2	Reactor design.....	184
7.2.3	Experimental procedure.....	187
7.2.4	Analytical methods.....	188
7.2.5	VS removal.....	188
7.2.6	Mathematical model description.....	189
7.3	Results and discussion.....	196
7.3.1	Reactor development.....	196
7.3.2	Biogas production.....	197
7.3.3	Process performance.....	200
7.3.4	Relation between batch and continuous PFR operations in the treatment of SCM.....	202
7.3.5	Model calibration results (60 L).....	204
7.3.6	Validation Model results PFR.....	206
7.3.7	Model implication in continuous reactor operation for the treatment of SCM.....	208
7.4	Conclusions.....	209
7.5	Acknowledgments.....	210
8	Conclusions générales et perspectives.....	211
9	Références bibliographiques.....	219
10	Annexes.....	235
	Annexe 1. Détermination du seuil d'écoulement par le Slump Test.....	236

Annexe 2. Détermination du profil d'écoulement et seuil d'écoulement avec le consistometer	240
Annexe 3. Détermination de la cohésion et l'angle de frottement avec la boîte de cisaillement	242
Annexe 4. Distribution de la porosité Analyse WRC.....	245
Annexe 5. Code Scilab pour la boîte de cisaillement.....	248
Annexe 6. Code Scilab pour analyse des données thermogravimétriques	250

Liste de tableaux

Tableau 1-1 Interprétation du rapport FOS/TAC selon le retour d'expérience (Mézes et al., 2011)	29
Tableau 1-2 Concentration inhibiteur des ions métalliques.....	32
Tableau 1-3 Potentiel méthanogènes des substrats d'origine agricole (ADEME et al., 2013).....	33
Tableau 1-4 Systèmes industriels pour la méthanisation en phase solide continue (adapté de André et al. 2017)	42
Tableau 1-5 Test de détermination rhéologique alternatives existantes démunis des systèmes rotatifs et appliquées à la biomasse agricole	63
Tableau 2-1 Dimensions retenues du pilote.....	77
Table 3-1 Physical properties of raw materials and prepared mixtures between WS and mayonnaise	95
Table 3-2 Rheological properties estimated from the slump test results.....	101
Table 3-3 Yield stress and surge profile determination from the consistometer results	104
Table 3-4 Spreading distance analysis from the consistometer results	106
Table 3-5 Angle of internal friction and apparent cohesion for mixtures of non-shredded and shredded WS and mayonnaise	108
Table 3-6 Overview of applicable volume ranges, particle sizes, TS and long fiber concentration, advantages, disadvantages and applications of measuring devices used for rheological characterization of coarse biomass	111
Table 4-1 Biomass characterization	126
Table 4-2 Process performance and mass balances of LBR's (60 L).....	133
Table 4-3 Physical characteristics evolution of digested CM.....	135
Table 4-4 Evolution of linear regression parameters for CM treated in sacrificed batch LBR's.....	136
Table 4-5 Results linear regression comparing the results of characterization of digested CM.....	137
Table 7-1 Experimental results obtained with the shear-box	150
Table 5-1 Characteristics of substrate and <i>inoculum</i> used during the experiment (standard deviation based on at least duplicate measurements).....	158
Table 5-2 General mass balance of the batch reactors	166
Table 5-3 Solid changes in layers of SCM in R1 and R2	171
Table 5-4 Fibre destruction in layers of SCM in R1 and R2	172
Table 5-5 Rheological determinations in layers of SCM in R1 and R2 using the slump test and the shear-box.....	174
Table 5-6 Volumetric distribution of the digestate according to the height of sampling in R1 and R2 (The determination of pores volume was not performed for layers at 0.5 and 1.5 m height)	176

Table 6-1 Characteristics of Substrate and <i>Inoculum</i> used during experiment (standard deviation based on at least duplicate measurements)	184
Table 6-2 Petersen matrix.....	189
Table 6-3 Initial characteristics of SCM and <i>inoculum</i>	192
Table 6-4 Modelling parameters start-up values.....	192
Table 6-5 Initialization of kinetic parameters.....	193
Table 6-6 Experimental results of continuous D-AD operation.....	200
Table 6-7 Kinetics parameters (θ_c) determined in the calibration of the model.....	205

Liste des figures

Figure 1-1 Schéma simplifié de la digestion anaérobie (André, 2016)	26
Figure 1-2 Croissance des méthanogènes en fonction de la température (Lettinga et al., 2001)..	28
Figure 1-3 Pré-traitement de la biomasse lignocellulosique pour augmenter la production de biogaz par méthanisation (adapté de Meneses Santos et al. 2019)	31
Figure 1-4 Classement des technologies de méthanisation (adapté de Kothari et al. 2014)	35
Figure 1-5 Classement des unités de méthanisation par type de déchets et types de valorisation dans les unités à la ferme (SINEO, 2020).....	36
Figure 1-6 les unités de méthanisation agricoles dans les Hauts-de-France.....	37
Figure 1-7 (a) Méthaniseur en discontinu à l'échelle laboratoire (b) LBR échelle industrielle (Naskeo-Méthajade) (c) Variation du débit de méthane dans une installation avec 4 LBR's démarrés en série en mésophile (adapté de Riggio et al, 2017b)	38
Figure 1-8 Débit de méthane d'un digesteur en voie solide continue (adapté de Dong et al. 2019)	40
Figure 1-9 Les modes de mélanges des méthaniseurs en voie solide continue (a) mélange horizontale (b) mélange par recirculation (c) mélange pneumatique (d) agitateur mécanique (e) Sans agitateur	41
Figure 1-10 Systèmes de méthanisation en voie solide continue munis d'un brassage mécanique horizontale (a) KOMPOGAS (Vinci Environnement) (b) LARAN (Strabag) (c) INEVAL (d) EISENMANN (e) CH ₄ systèmes	44
Figure 1-11 Système DRANCO en voie solide continue avec un système de mélangé par recirculation du digestat (OWS)	45
Figure 1-12 Usure des systèmes d'agitation (Photo : S. Pascaud – ENSAIA – Nancy)	45
Figure 1-13 Systèmes en voie solide continue avec brassage par recirculation de biogaz (a) VALORGA (b) ARKOMETHA (Arkolia).....	47
Figure 1-14 Systèmes de méthanisation en continu dépourvus d'agitation (a) TRANSPAILLE (Forest and Farinet, 1985) (b) EASYMETHA (Peultier, 2016).....	48
Figure 1-15 Schéma du système de méthanisation Easymetha – Traitement sur site des fumiers et lisiers pailleux installé à Talmas (France).....	49
Figure 1-16 Paramètres influençant la méthanisation en voie solide en continu	52
Figure 1-17 Mécanique des matériaux (adapté de Roudot, 2002).....	53
Figure 1-18 Schéma du fluide newtonien entre deux parois une mobile et l'autre fixe (Adapté de Roudot, 2002).....	55
Figure 1-19 Rhéomètres conventionnels utilisés pour l'analyse de déjections animales et biomasse lignocellulosique très fine (a) viscosimètre à torsion (b) et (c) rhéomètre avec des pales à double paroi (d) rhéomètre de mélange, (e) Analogie de la couette (f) rhéomètre de couple (Adapté d'Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992; Aït-Kadi et al., 2002; Hreiz et al., 2017; Mohtaschemi et al., 2014; Samaniuk et al., 2012)	60
Figure 1-20 (a) Rhéomètre de grandes dimensions pour les substrats (RGDS) et mobiles développés par Ruys (2017) (b) Rhéomètre à biomasse lignocellulosique (LCBR) Klingenberg et al. (2017)	61

Figure 1-21 Structure de la thèse	67
Figure 2-1 Fumière de la Ferme du Bois d'UniLaSalle Beauvais (France).....	70
Figure 2-2 60 L batch reactors avec recirculation de phase liquide.....	75
Figure 2-3 Montage expérimental colonnes de 440 L.....	76
Figure 2-4 Schéma du réacteur de méthanisation en voie solide continue développé et du dispositif expérimental.....	78
Figure 2-5 Vues générales du pilote construit.....	79
Figure 2-6 (a) PFR de la zone principale (b) Couverture supérieure, système de recirculation des liquides et points de prélèvement des solides et des gaz	79
Figure 2-7 (a) Emplacement de l'unité extérieure du laboratoire UniLaSalle (b) Système de chauffage et isolation.....	79
Figure 3-1 Procedures and analytical methods	88
Figure 3-2 Experimental set-up and schema for (a) Slump test (b) Consistometer geometry and (c) Shear-box.....	91
Figure 3-3 Wheat straw samples	92
Figure 3-4 (a) Shear stress and viscosity as functions of shear stress at different temperatures for mayonnaise determined by using the rheometer MCR92 (Anton-Paar) (b) Consistency of mayonnaise compared with cow slurry at different TS determined by Bostwick consistometer (c) Bulk density for different mixtures of WS and mayonnaise.....	97
Figure 3-5 Slump test results (a) Influence of particle size and %TS on yield stress (b) Spreading diameter versus time curves for Non-shredded WS (c) Effects of viscosity and yield stress on spreading diameter over time for Non-shredded (d) Evolution of delayed period with the WS content in slump test	100
Figure 3-6 (a) Time variations in the surge profile from mixtures of non-shredded WS (b) Evolution of delayed period with the WS content in consistometer (c) Correlation between slump test and consistometer results for all shredded and non-shredded WS samples.....	105
Figure 3-7 (a) Direct shear test results for sample NS_WS 18.5% TS using different normal efforts (b) Mohr-Coulomb breaking line for sample NS_WS 18.5% TS.....	107
Figure 3-8 Consistency limits and range of applicability of the rheological devices according to the physics and rheological behavior of biomasses	109
Figure 4-1 Tested biomasses (a) cattle manure (b) chopped corn stoves (c) roadside grass and (d) shredded cattle manure.....	118
Figure 4-2 (a) Schematic pores structure of the biomass and definitions of pores function (b) Theoretical WRC with the test phases: Immersion and saturation (I&S), Drainage analysis (DA) and Thermogravimetric analysis (TGA)	120
Figure 4-3 Savitzky-Golay filter derivation over time of TGA results for RSG	121
Figure 4-4 WRC and porosity distribution for (a) Roadside grass (RSG), (b) Chopped corn stover (CCS) (c) Cattle Manure (CM) and (d) Shredded Cattle Manure (S-CM).....	130
Figure 4-5 (a) Specific biogas and methane flow in 60 L sacrificed batch reactors (b) Accumulated methane	134
Figure 4-6 WRC for CM treated in 60 L LBR's (b) Porosity distribution evolution of CM anaerobically digested.....	136

Figure 4-7 (a) Fiber content degradation of CM (b) Permeability changes of CM (c) Reduction of daily recirculated volume with macropores evolution in D-AD.....	139
Figure 5-1 Slump test set-up and procedure.....	145
Figure 5-2 Shear box experimental set-up and calculations.....	146
Figure 5-3 Experimental set-up, sampling and physical and rheological analysis	147
Figure 5-4 %TS, %VS and fiber content (a) sacrificed batch reactors (adapted from Hernandez-Shek et al. 2020) and (b) PFR operation.....	148
Figure 5-5 Yield stress of SCM and digestates from (a) batch reactors and (b) PFR.....	149
Figure 5-6 Shear test and different normal efforts for the SCM and Mohr-Coulomb failure diagraph.....	150
Figure 6-1 (a) Scheme of the 440 L batch anaerobic pilot reactor (b) Experimental conditions of immersion and analysis performed for each layer in R1 and R2	159
Figure 6-2 Experimental schema for (a) Slump Test for the determination of the yield stress and (b) Shear-box for the determination of the cohesion and the friction angle.....	162
Figure 6-3 Biogas analysis for the feasibility test performed in one total immersed reactor at mesophilic temperature (37°C) for 53 days.....	164
Figure 6-4 -Immersed solid zones and liquid distribution (a) R1 and R2 before and (b) after solid phase lifting and digestate sampling	167
Figure 6-5 Comparison of R1 and R2 with different immersion conditions: (a) Specific methane flow (b) Accumulated methane and (c) CH ₄ and H ₂ S content in biogas.....	168
Figure 6-6 Slump test of digestate at 40 days of digestion in (a) R1 at 2 m and (b) R1 at 0 m .	173
Figure 6-7 Coulomb lines determining the cohesion and friction angle for samples of (a) R1 and (b) R2 recovered at different heights.....	175
Figure 7-1 Schematic diagram of developed reactor and experimental set-up	184
Figure 7-2 Inlet zone design.....	185
Figure 7-3 Main zone design	186
Figure 7-4 Outlet design.....	187
Figure 7-5 Model calibration and validations pathway	191
Figure 7-6 LBR geometry	192
Figure 7-7 Theoretical plug flow reactor schema	194
Figure 7-8 Inlet Vs. Outlet (a) Cycle 1 (b) Cycle 2.....	196
Figure 7-9 Biomass storage (a) at the beginning of the first cycle and (b) at 20 days of experiment	197
Figure 7-10 Biogas flow (a) Cycle 1 (b) Cycle 2.....	198
Figure 7-11 Biogas composition (a) Cycle 1 (b) Cycle 2.....	198
Figure 7-12 Cumulated biogas and methane (a) Cycle 1 and (b) Cycle 2.....	199
Figure 7-13 pH and VFA/Alkalinity variation (a) Cycle 1 and (b) Cycle 2.....	201

Figure 7-14 Methane flow from each of the feed inside of the continuous reactor with a residence time of 40 days.....	202
Figure 7-15 Experimental and calculated (a) biogas flow and (b) cumulated biogas in Cycles 1 and 2.....	203
Figure 7-16 Experimental and simulated data for the anaerobic digestion treatment of SCM in LBR 60 L.....	204
Figure 7-17 Sensitivity analysis of CH ₄ production in the AM2 model.....	205
Figure 7-18 Calculated and experimental (a) methane flow and (b) cumulated	207
Figure 7-19 Modelled and experimental VGA production in continuous operation.....	208
Figure 7-20 Dependence of CH ₄ production over time and space in PFR.....	209

Abréviations

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie	MS	Matière sèche
<i>ADM1</i>	<i>Anaerobic Digestion Model No. 1</i>	NH ₄	Azote ammoniacal
AGV = FOS	Acides gras volatils	ODE	Equations différentielles ordinaire
AM ₂	Simplified mechanistic model for the two-stage anaerobic degradation	PB	Paille de blé
AMPTS	Automatic Methane Potential Test System	PCI	Puissance calorifique inferieur
ANRT	Association Nationale de Recherche et Technologie	pH	Potentiel en hydrogène
BMP	Potentiel biochimique du méthane	REP	Réacteur à Écoulement Piston
C/N	Rapport Carbone/Azote	RGDS	Rhéomètre de grandes dimensions pour les substrats
CFD	<i>Computational fluid dynamics</i>	RLF	Réacteur à lit fixe avec recirculation de phase liquide
CH ₄	Méthane	RPM	Réacteurs Parfaitement Mélangés
CIVE	Cultures intermédiaires à vocation énergétique	TAC	Alcalinité, Capacité Tampon
CO ₂	Dioxyde de carbone	TIMR	Laboratoire de Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable
EBA	European Biogas Association	UE	Union Européen
H ₂ CO ₃ /HCO ₃	Carbonates	UTC	Université de Technologie de Compiègne
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène	ε	Module de Young ou d'élasticité
k	Coefficient de consistance du fluide	μ	Viscosité
LBR	<i>Leach bed reactor</i>	γ	Vitesse de cisaillement - shear rate
LCBR	Rhéomètre à biomasse lignocellulosique	τ	Gradient de cisaillement ou la déformation - shear stress
m/m	Rapport massique	τ_0	Seuil d'écoulement - Yield stress
MB	Matière brute	n	Indice de rhéofluidification
MFN	Mécanique des fluides numérique		
MM	Matière minérale		
MO	Matière organique		

1 Introduction générale et état de l'art

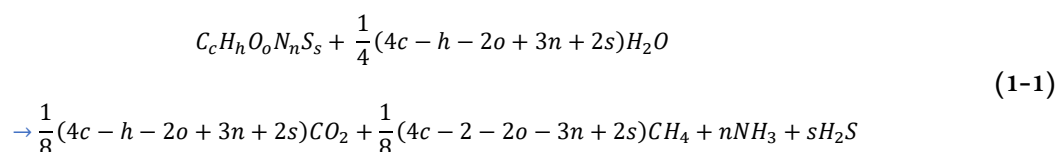
L'auteur de ce manuscrit a fait le choix de présenter toutes les références bibliographiques dans le chapitre 9.

1.1 Contexte institutionnel de l'étude

Ce travail de thèse a été financé par la société Easymetha dans le cadre de la convention CIFRE n°2017/035 actant le partenariat d'Easymetha, du Laboratoire de Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR) de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC), l'Institut Polytechnique UniLaSalle à Beauvais et de l'Association Nationale de Recherche et Technologie (ANRT). Il s'agit du premier travail de recherche cofinancé par la société Easymetha, il vise à soutenir et approfondir les bases du développement d'une nouvelle technologie pour la valorisation de sous-produits agricoles par méthanisation en voie solide continue. Cette technologie a été brevetée EP 31111739A1 (Peultier, 2016). La présente thèse est consacrée au développement de ce procédé à l'échelle pilote et l'identification des paramètres clés du procédé et de la biomasse brute. Les travaux ont eu lieu au sein de la plateforme de méthanisation de l'Institut Polytechnique UniLaSalle à Beauvais sous la direction de Thierry Ribeiro et d'André Pauss. Les matériels utilisés comprennent des outils pour l'analyse physique et rhéologique des intrants et des digestats et des digesteurs à l'échelle pilote dimensionnés, construits et opérés par le doctorant.

1.2 La méthanisation

La méthanisation (ou digestion anaérobie) est un procédé biologique dans lequel la matière organique est dégradée par un consortium microbien dans des environnements privés d'oxygène. Elle est naturellement présente dans des niches anaérobies telles que les marais, les rizières, les fonds des lacs et le tube digestif des ruminants et de certaines espèces d'insectes comme les termites (Moletta, 2015). Le métabolisme microbien en anaérobiose conduit à la production d'un biogaz composé principalement par du méthane (CH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2), celui-ci est décrit en termes généraux par l'équation de Buswell et Müller établie en 1952 et complétée par Boyle (1976) :



Actuellement, l'application contrôlée de ce procédé biologique constitue la base de nombreuses biotechnologies ayant pour but pour le traitement et la valorisation d'une large gamme de déchets organiques en phases liquides et solides, notamment les eaux usées

industrielles et municipales, les boues, les déchets agricoles, municipaux et de l'industrie alimentaire, et les résidus végétaux. Le biogaz issu de ce procédé est composé de 50 à 70 % de CH_4 et a une valeur calorifique (PCI) de 5 – 7 kWh /Nm³ (van Haandel and Lettinga, 1994) ; il est considéré comme une source précieuse d'énergie renouvelable sous forme de chaleur ou d'électricité. D'autres avantages sont la récupération des éléments nutritifs comme l'azote ou le phosphore dans le digestat qui peut éventuellement être utilisé comme un engrais pour l'agriculture. Dans ce contexte, la méthanisation est donc bénéfique pour l'environnement de deux façons ; d'abord il permet de stabiliser les déchets en confinant les processus de décomposition de la matière dans un environnement hermétique et contrôlé, ce qui empêche les gaz à effet de serre potentiellement nuisibles de pénétrer dans l'atmosphère et deuxièmement l'énergie produite dans le biogaz peut remplacer partiellement les combustibles fossiles. Ces caractéristiques font de la méthanisation un procédé d'intérêt général avec un grand potentiel pour contribuer aux objectifs du développement durable du XXI siècle (Whitaker, 2017).

1.2.1 Principales étapes biochimiques et microbiologiques de la méthanisation

La méthanisation est un procédé qui implique de nombreux groupes de micro-organismes et des réactions métaboliques et anaboliques étroitement liées. La digestion anaérobie comprend 97 % de catabolisme et 3 % d'anabolisme en contraste avec la digestion aérobie où la relation comprend 33 % de catabolisme et 67 % d'anabolisme, celle-ci est la raison de la faible production de biomasse dans les processus anaérobies (van Haandel and Lettinga, 1994). Même si certains auteurs ont identifié jusqu'à neuf étapes dans la dégradation anaérobie de la matière organique, la production de méthane peut être expliquée de manière simple en ne considérant quatre étapes principales : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse (**Figure 1-1**).

1.2.1.1 Hydrolyse

Étape au cours de laquelle les macromolécules telles que les glucides, les protéines et les lipides sont converties en composés simples telles que les sucres, les acides aminés, les acides gras à longue chaîne et les alcools par des enzymes microbiennes exo cellulaires. Bien qu'il s'agisse de réactions en général rapides, cette étape est limitante pour des substrats complexes tels que les composés lignocellulosiques.

1.2.1.2 Acidogénèse

Celle-ci est réalisée par un grand groupe de bactéries fermentatives dont la fonction est de transformer les produits de l'hydrolyse en acides gras volatils simples (AGV) (acétique, propionique, butyrique), en alcools (éthanol) et en produits mineurs tels que le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac et le dioxyde de carbone. Compte tenu de la rapide croissance des bactéries acidogènes (30 ou 40 fois supérieur aux méthanogènes), cette étape est généralement la plus rapide de la digestion anaérobie, cela signifie qu'en cas de surcharge du réacteur, des

acides carboxyliques peuvent s'accumuler dans le réacteur, entraînant une baisse du pH et éventuellement une défaillance du digesteur.

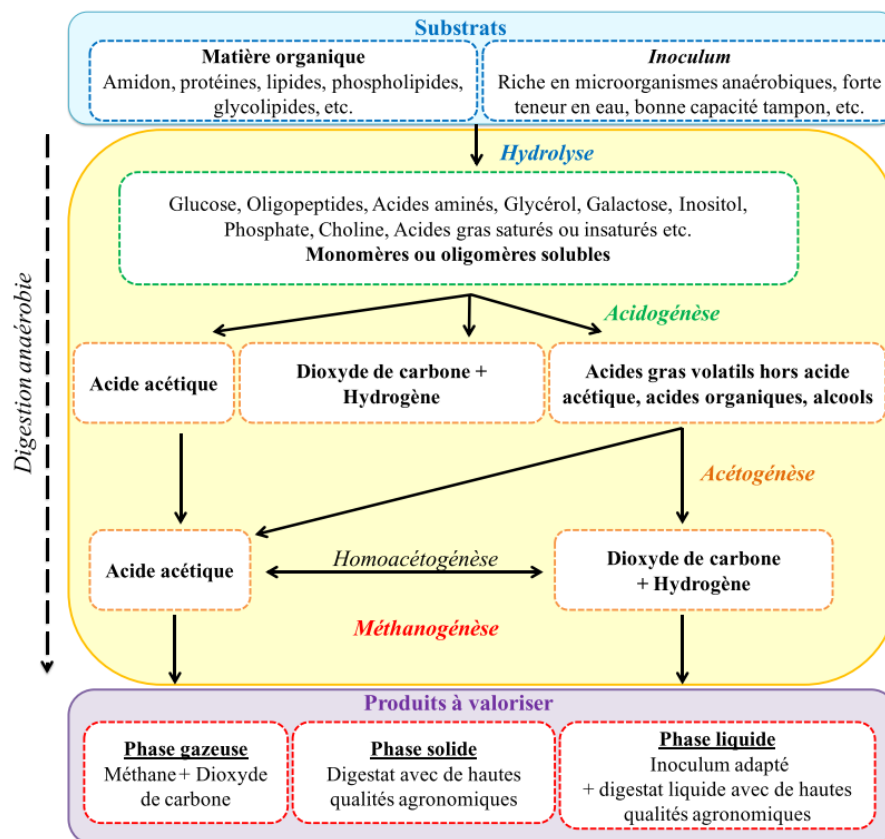


Figure 1-1 Schéma simplifié de la digestion anaérobie (André, 2016)

1.2.1.3 Acétogénèse

A la suite de l'acidogénèse, la prochaine étape à considérer est l'acétogénèse, celle-ci est effectuée principalement par deux groupes de bactéries : les premières convertissent les acides carboxyliques et autres acides à chaîne courte en acide acétique, hydrogène (H₂) et CO₂, tandis que le second groupe produit de l'acide acétique et d'autres acides carboxyliques à partir du CO₂.

1.2.1.4 Méthanogénèse

La dernière étape est la méthanogénèse, ici le méthane est produit principalement par deux types d'archées : les méthanogènes acéto-blastiques qui produisent environ 70 % du méthane et les méthanogènes hydrogénéotropes qui produisent les 30 % restants de méthane par la réduction du CO₂ par H₂ (Jeris and McCarty, 1965). Les archées méthanogènes se développent beaucoup plus lentement que les bactéries acidogènes, et elles peuvent être inhibées à un pH inférieur à 6,5 ou supérieur à 8,5 (Moletta, 2015) ; c'est pour cette raison que le contrôle du niveau de pH et de la concentration d'AGV dans le réacteur est une question extrêmement importante pour assurer un rendement adéquat du réacteur.

1.2.2 Influence des paramètres chimiques sur la production de méthane

La méthanisation est un processus très complexe sur lequel les paramètres chimiques, physiques et biologiques ont une grande influence. Ces paramètres sont fonction de la nature de la biomasse à traiter, ainsi que des caractéristiques du milieu réactionnel. La connaissance de ces paramètres et leur relation est donc indispensable pour la maîtrise et le contrôle du procédé. Parmi les paramètres les plus importants se trouvent :

1.2.2.1 *Le pH et la capacité tampon*

Le pH ou potentiel d'hydrogène est un facteur primordial pour la méthanisation. La sensibilité à ce paramètre est liée à la coexistence des quatre étapes différentes dans une seule cuve chacune ayant son propre pH optimum. L'hydrolyse et l'acétogenèse ont leur pH optimum respectivement à 5,5 et 6,5 (Kothari et al., 2014) tandis que le pH neutre est optimum pour l'acétogenèse (Xu et al., 2015) et pour la méthanogenèse (Kothari et al., 2014). De cette façon, le pH optimum du procédé est compris entre 6,5 et 8,5 (Khalid et al., 2011; Ward et al., 2008). Afin d'éviter des inhibitions de production du méthane causées par une réduction du pH, celui-ci est souvent contrôlé par l'ajout de composés externes comme le bicarbonate de sodium qui remonte le pH vers des valeurs neutres (Amani et al., 2010). Le pH joue un rôle majeur dans l'inhibition par des concentrations des AGV ou de l'ammoniac. La stabilité du pH dans un système donné dépend de l'alcalinité, ou de la capacité tampon du milieu actif. Les principaux couples acide/base faibles qui participent au pouvoir tampon global d'un digesteur sont le carbonate, l'ammonium, le phosphate, les AGV et le sulfure (Sun et al., 2016). Les carbonates sont la principale source d'alcalinité dans un digesteur anaérobie ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3$). La deuxième source importante d'alcalinité est l'ammoniac, en particulier dans le traitement des déjections animales riches en composés azotés.

1.2.2.2 *La température*

Comme dans tout procédé biologique, la méthanisation et les taux de réactions sont fortement influencés par la température. Les communautés microbiennes prédominantes sont fonction de ce paramètre, les microorganismes sont regroupés selon leur activité en psychrophiles (<25 °C), mésophiles (25-40 °C) et thermophiles (>45 °C) (El-Mashad et al., 2004). Chaque température correspond à la plus forte activité des différentes populations (Figure 1-2). Les conditions psychrophiles, étant donné leur cinétique lente et les besoins élevés d'inoculation, sont jusqu'à présent peu étudiées et les applications sont souvent limitées à des zones froides (Dev et al., 2019; Lettinga et al., 2001; Saady and Massé, 2013; Saady et al., 2016). Les conditions mésophiles restent les plus étudiées et les plus utilisées dans les applications industrielles compte tenu de leur cinétique de dégradation, de la stabilité du système et des besoins réduits de chauffage comparé aux systèmes en thermophile (Moset et al., 2015; Riggio et al., 2017a). Malgré la sensibilité des systèmes en thermophile aux inhibitions par l'ammonium

et pour une surproduction des AGV à longue chaîne, des applications récentes ont permis de réduire le temps de séjour pour le traitement des certains produits compte tenu des cinétiques de dégradation des thermophiles plus rapides que celles des mésophiles ou psychrophiles.

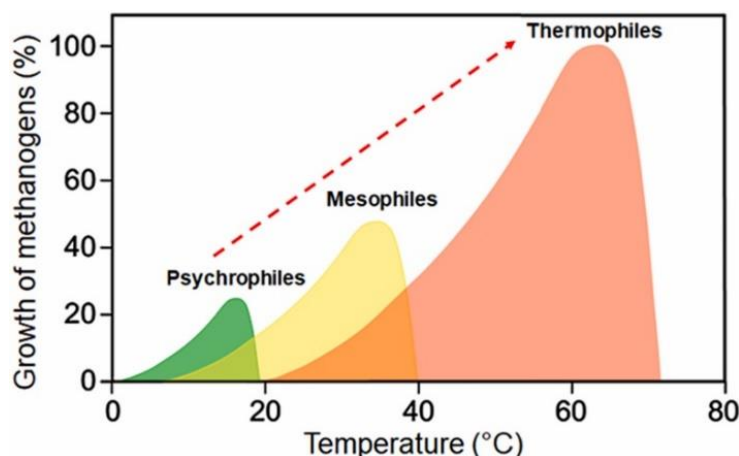


Figure 1-2 Croissance des méthanogènes en fonction de la température (Lettinga et al., 2001)

1.2.2.3 Le rapport AGV /Alcalinité

Les acides gras volatils (AGV) sont des intermédiaires issues de la dégradation de lipides, des carbohydrates et des protéines. Les acides acétique, propionique et butyrique sont les AGV les plus fréquents dans la méthanisation (Cadavid-Rodríguez and Horan, 2014; Riggio et al., 2017c). L'acide acétique est transformé directement par les méthanogènes en méthane et dioxyde de carbone, en revanche, les autres acides doivent être transformés en acide acétique, hydrogène et dioxyde de carbone pour être transformés par la suite en méthane et dioxyde de carbone (Lü et al., 2008). Les AGV sont donc indispensables pour la production de méthane, cependant quand leur production excède la capacité de leur transformation par les méthanogènes, le réacteur présente des risques d'acidose et donc d'inhibition de la production de méthane. Lorsqu'une opération continue est réalisée, l'accumulation d'acide acétique à plus de 2 g/L et la concentration totale d'AGV à plus de 8 g/L peut inhiber complètement la production de méthane (Zeshan et al., 2012). Le rapport entre la concentration des AGV et l'alcalinité (aussi nommé FOS/TAC par leur acronyme en allemand) est souvent utilisé pour vérifier la stabilité du procédé et la réponse du système pour une alimentation continue (Tableau 1-1).

Tableau 1-1 Interprétation du rapport FOS/TAC selon le retour d'expérience (Mézes et al., 2011)

FOS/TAC	Interprétation	Suggestion
> 0,6	Apport de biomasse très excessif	Arrêt d'alimentation
0,5 - 0,6	Apport de biomasse excessif	Réduire alimentation
0,4 - 0,5	Risque d'acidose	Surveiller attentivement
0,3 - 0,4	Production de biogaz au maximum	Maintenir le taux d'alimentation
0,2 - 0,3	Apport de biomasse est faible	Augmenter lentement l'alimentation
< 0,2	Apport de biomasse très faible	Augmenter rapidement l'alimentation

1.2.2.4 L'inoculum

L'inoculation est un processus qui permet l'apport de nutriments, eau et des microorganismes spécialisés et adaptés pour mettre en œuvre la méthanisation dès l'échelle laboratoire avec le test du potentiel biochimique du méthane (BMP) jusqu'aux applications industrielles. Selon Degueurce et al. (2016c), l'*inoculum* est un facteur clé déterminant les facteurs biotiques et abiotiques du procédé de méthanisation en voie solide. Le rapport entre la matière organique apportée par l'*inoculum* et par le substrat influence de manière significative les rendements en méthane et la stabilité du procédé (Degueurce et al., 2016d; Saady and Massé, 2015; Xu et al., 2013). Un *inoculum* adapté et acclimaté permet également un démarrage plus rapide des réacteurs (Motte et al., 2013). Parmi les facteurs qui impliquent la sélection d'un *inoculum* pour le traitement d'une biomasse spécifique, on peut citer :

- Teneur élevée en matière organique ou en biomasse microbienne.
- Forte capacité tampon pour éviter les changements soudains de pH
- Disponibilité au cours du temps et acclimatation rapide

Les sources d'*inoculum* peuvent correspondre à des digestats liquides ou solides, à des boues de stations d'épuration, des sous-produits d'élevage (lisiers), ou d'un liquide issu d'un cycle précédent de méthanisation (Ge et al., 2016). Grâce à son origine, certains sous-produits agricoles comme le fumier et le lisier apportent de façon naturelle une fraction biologique assez conséquente permettant de démarrer la méthanisation facilement. Lorsque d'autres substrats comme les ressources végétales ne présentent pas de façon naturelle un microbiote permettant de démarrer la méthanisation il faut ajouter cet *inoculum* (Sauer et al., 2012; Sawatdeenarunat et al., 2015).

1.2.2.5 Le rapport Carbone/Azote (C/N)

Le rapport C/N est un paramètre important dans la caractérisation des substrats organiques (Hernández-Shek et al., 2016; Zeshan et al., 2012). Selon Kayhaniai (1999), un faible

rapport C/N (<20) signifie que le substrat est facilement fermentescible ; par conséquent, il pourrait entraîner une inhibition due à l'acidification (cas des déchets ménagers), puis une défaillance du réacteur. Pour éviter ce problème, il existe deux possibilités : la codigestion ou l'utilisation de systèmes à plusieurs étages. Un rapport C/N élevé (>30) entraîne en revanche une consommation rapide de l'azote par les méthanogènes et une production de gaz plus faible. C'est la raison pour laquelle il est important de fixer une valeur optimale du rapport C/N dans la matière première pour éviter les inhibitions par l'accumulation d'ammoniac et d'AGV. Dans les grands systèmes centralisés, l'ajustement du rapport C/N est l'un des problèmes majeurs étant donné la variabilité de la composition et de la disponibilité des substrats tout au long de l'année (Zeshan et al., 2012).

1.2.2.6 Teneur en fibres lignocellulosiques et pré-traitements

En général, quelle que soit l'origine de la biomasse agricole, celle-ci est composée notamment par des fibres lignocellulosiques (cellulose, hémicellulose et lignine) montrés dans la **Figure 1-3**. La dégradabilité de la biomasse est fortement liée au type et à la quantité de fibres, la haute teneur en lignine des certaines biomasses crée des structures organiques très résistantes et récalcitrantes biologiquement, c'est par exemple le cas du bois. La teneur en fibres fait de l'hydrolyse l'étape limitante de la méthanisation de la biomasse agricole (Brown et al., 2012; Khanal, 2008; Yang et al., 2015). La connaissance de la teneur en fibres des substrats de la méthanisation est un paramètre essentiel qui, couplé avec le BMP, détermine la valorisation de la biomasse.

Des nombreuses études se sont intéressées à l'augmentation de la dégradabilité anaérobie de la biomasse lignocellulosique par des prétraitements physiques (broyage, thermique) chimiques (alcaline, acide, catalytique) et biologiques (fongique, enzymatique). Ces prétraitements ont pour objectif d'augmenter le potentiel en méthane des substrats par une augmentation de la surface de réaction, la décrystallisation de la cellulose, la solubilisation de l'hémicellulose et la lignine et l'altération de la structure de la lignine (Zheng et al., 2014). Malgré leurs effets positifs sur les cinétiques de réaction et le potentiel en méthane à l'échelle laboratoire, pour la plupart des installations de méthanisation agricole ces prétraitements restent défavorables sur le plan économique et environnemental. A ce jour le broyage reste encore le prétraitement mécanique le plus utilisé dans les installations de méthanisation agricoles, la réduction de taille permet de réduire le temps de séjour de la matière dans les systèmes en voie liquide (Dumas et al., 2015).

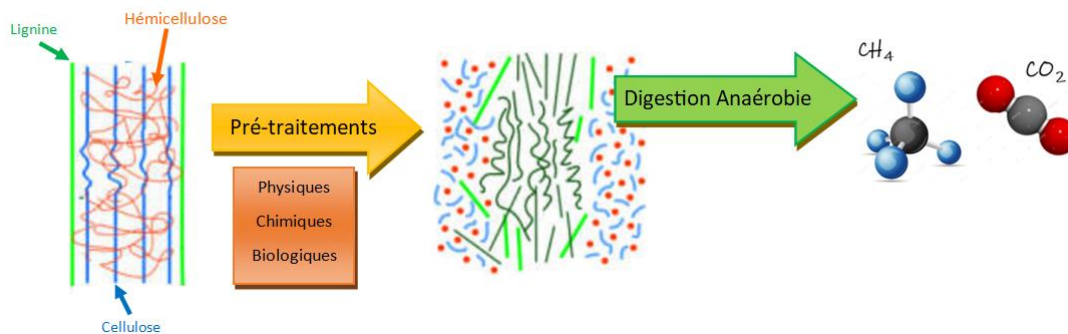


Figure 1-3 Pré-traitement de la biomasse lignocellulosique pour augmenter la production de biogaz par méthanisation (adapté de [Meneses Santos et al. 2019](#))

1.2.2.7 Autres paramètres qui inhibent le procédé

Hormis les problèmes d'inhibition que peuvent apporter de fortes concentrations d'AGV, la méthanisation peut également être inhibée par d'autres composés tels que :

- Ammoniac

Au cours de la méthanisation, l'hydrolyse et la solubilisation des protéines, de l'urée et des acides nucléiques entraînent une accumulation d'azote ammoniacal dans les systèmes. Certains travaux de recherche ont enregistré une ammonification d'environ 60 à 80 % de l'azote organique total présent dans les substrats ([Yenigün and Demirel, 2013](#)) ; [Rajagopal et al. \(2013\)](#) ont classé les concentrations d'ammoniac bénéfiques autour de 50 – 200 mg NH₄ / L, sans effet négatif de 200 – 1000 mg NH₄ / L, avec des risques d'inhibition de 1500 à 3000 mg NH₄ / L spécialement aux valeurs de pH élevés et une inhibition complète de la réaction à plus de 3000 mg NH₄ / L.

- Sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène est toxique pour les microorganismes. Certains auteurs montrent que la forme non- ionisée (H₂S) est la forme toxique qui agit par dénaturation des protéines à l'intérieur des cellules tandis que d'autres affirment que la toxicité est due à la concentration totale de soufre ([Chen et al., 2008a](#)). Les concentrations inhibitrices sont quant à elles plutôt bien définies et varient entre 100 et 800 mg/L en ion sulfure ([Parkin et al., 1990](#)).

- Ions métalliques

Les ions métalliques (macronutriments – micronutriments) sont indispensables pour le développement des microorganismes. Néanmoins à certaines concentrations ils peuvent devenir toxiques. Les principaux ions affectant la méthanisation sont le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium. L'acclimatation permet aux microorganismes d'assimiler des concentrations des ions plus élevés en diminuant les risques d'inhibition. Le taux d'inhibition

dépend de la concentration des ions (**Tableau 1-2**), celle-ci peut dans un principe avoir un rôle bénéfique dans la production de méthane, puis provoquer une inhibition partielle pour finir avec une inhibition totale de la production des systèmes biologiques anaérobies (Chen et al., 2008a; Karthikeyan and Visvanathan, 2013).

Tableau 1-2 Concentration inhibiteur des ions métalliques

Ions	Inhibition modérée (g.L ⁻¹)	Inhibition totale (g.L ⁻¹)	Références
Calcium	2,5 - 4,5	>8	(Parkin and Owen, 1986; van Langerak et al., 1998)
Magnésium	1 - 1,5	>3	(Romero-Güiza et al., 2016)
Potassium	2,5 - 4,5	>12	(Fang et al., 2011)
Sodium	3,5 - 5,5	>8	(Fang et al., 2011)

1.3 Potentiel méthanogène de la biomasse agricole

La biomasse agricole comprend les ressources issues d'élevage (fumier et lisier) et les ressources végétales comme les résidus de cultures et des cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVE). Les déchets d'élevage représentent une source potentiellement importante d'émissions de méthane liées au changement climatique (Getabalew et al., 2019; Lorinquer et al., 2015; Moss et al., 2000). Selon Husted (1994), le fumier bovin des exploitations laitières représente entre 6 à 10 % des émissions totales de CH₄ à l'échelle planétaire dues à l'activité humaine. Cette situation devient dramatique compte tenu de la croissance démographique qui exige l'intensification de l'élevage. La quantité de fumier bovin dépend de la typologie du bétail, de l'âge de l'animal, de la méthode de collecte, de la période de stockage, de la température et de la quantité de matière de litière (paille, copeaux de bois...) incorporée dans les déchets. Cela fait du fumier un déchet très divers et hétérogène à traiter. Selon l'ADEME et al. (2013) la production de ces déchets est relativement stable dans le temps. Degueurce et al. (2016a) ont rapporté une production de fumier de bovins de 86,9 millions de tonnes par an en France ; cette masse représenterait un rendement de 2 912,6 millions de Nm³ de CH₄ et une valorisation énergétique de 30,8 TWh.

Le BMP est un test qui permet la détermination la production de méthane d'un substrat organique donné pendant sa décomposition anaérobie. Les informations fournies par le BMP sont précieuses pour évaluer les substrats potentiels et pour optimiser la conception et le fonctionnement d'un digesteur anaérobie (Raposo et al., 2011; Ribeiro et al., 2020). La valeur du BMP d'un produit organique est fonction de la teneur en matière sèche et matière organique et la présence des fibres (cas spécifique de produits lignocellulosiques) (Liu et al., 2014). Plusieurs constructeurs proposent des outils pour déterminer le BMP, c'est le cas du système automatisé AMPTS qui permet de déterminer le BMP par le mélange d'une petite portion du substrat à analyser avec un *inoculum* acclimaté et adapté au substrat. Afin de valider la valeur déterminée

par BMP, le test doit être mené en triplicata. Si le coefficient de variation est inférieur à 15 %, la valeur de BMP sera validée.

Tableau 1-3 Potentiel méthanogènes des substrats d'origine agricole (ADEME et al., 2013)

Origine	Ressource	%MS	%MO	Nm ³ CH ₄ / t _{MB}	Nm ³ CH ₄ / t _{MO}
Issue d'élevage	Fumier bovin	17	82	29	205
	Fumier ovin	30	78	58	246
	Fumier caprin	45	82	83	224
	Fumier porcins	30	78	58	246
	Fumier lapins	36	85	78	254
	Fientes volailles	60	82	144	293
	Fumier équin	45	86	119	307
	Lisier bovin	10	80	16	200
	Lisier porcin	5	76	12	305
	Lisier lapins	22	80	44	250
	Lisier volailles	15	76	36	316
Ressources végétales	Pailles de céréales	88	86	194	257
	Paille de maïs	88	86	214	283
	Paille de colza	88	86	103	136
	Paille de tournesol	88	86	223	294
	Fanes de betteraves	16	78	45	353
	CIVE	22	68	11	321
	Issues de silos	88	86	220	291

*MS : Matière sèche, MO : Matière organique, MB : Matière brute, CIVE : Cultures intermédiaires à vocation énergétique

La biomasse agricole est susceptible d'avoir des variations dans son pouvoir méthanogène selon son origine, ses propriétés physico-chimiques et biologiques et sa variation temporelle (Tableau 1-3). Le BMP est une mesure fréquemment utilisée pour vérifier la capacité de la matière organique à être métabolisée par les microorganismes anaérobies. Il permet de vérifier de manière générale la viabilité de la méthanisation et l'efficacité de chaque technologie pour exploiter le potentiel méthanogène du substrat à traiter, généralement, ce paramètre est exprimée comme le volume du méthane produit divisé par masse de matière volatile, sèche ou brute alimentée.

1.4 Classement des procédés de méthanisation : focus sur les systèmes en voie solide en continu

Au cours du développement de la méthanisation, de nombreuses technologies ont émergé afin de mieux s'adapter à la nature, à la qualité et à la quantité de chaque substrat organique. La sélection de la technologie joue un rôle majeur sur la performance de la méthanisation appliquée à un déchet spécifique et sur le bilan énergétique et financier (André et al., 2018a; Karthikeyan and Visvanathan, 2013). Même si les principes biochimiques et microbiologiques de la digestion

anaérobique sont les mêmes pour toutes les technologies, celles-ci sont souvent classées en fonction des paramètres affichés dans la **Figure 1-4**:

- Classement par teneur de matière sèche (MS)

La voie liquide concerne les procédés traitant de déchets avec une teneur en MS inférieure à 15 %, dans ce type de déchets il existe la possibilité d'utiliser des pompes et des mélangeurs. D'autre part, les systèmes des traitements des déchets avec plus de 15 % de MS sont connus comme procédés en voie solide. Ici, compte tenu de la haute concentration en solides, ce sont des produits difficiles à mélanger ou à pomper, raison pour laquelle les systèmes en batch sont courants pour ces déchets. Les gammes de MS sont des indicateurs approximatifs dans la mesure où la consistance du milieu dépend de nombreux facteurs (la structure, l'hydrolyse, la température, la densité, la quantité de gaz piégé, *etc.*) ([Kothari et al., 2014](#)).

- Classement par mode de fonctionnement

Deux modes de fonctionnement sont possibles, les procédés discontinus où les cuves du réacteur sont chargées de matières premières brutes et inoculées avec du digestat provenant d'un autre réacteur, elles sont ensuite fermées et laissées en place jusqu'à ce qu'une digestion complète ait eu lieu. Le digesteur est ensuite vidé et un nouveau lot de mélange organique est ajouté. Ce type de procédé est connu aussi comme système en batch et il est commun dans la voie solide. D'autre part, dans les procédés en continu la cuve du réacteur est alimentée en continu avec des matières et les matières entièrement dégradées sont évacuées en continu du réacteur. Les procédés en continu sont de deux types : Réacteurs Parfaitement Mélangés (RPM) et Réacteur à Écoulement Piston (REP).

- Classement par nombre d'étapes

Il existe aussi les systèmes en une étape, cela veut dire que toutes les étapes de la digestion se sont déroulées dans un seul digesteur. D'autre part, les systèmes multi-étapes consistent en deux ou plusieurs réacteurs, souvent l'hydrolyse, l'acidification et l'acétogenèse se réalisent dans une cuve séparée de l'étape de formation du méthane (méthanogenèse) ([Dooms, 2017](#)).

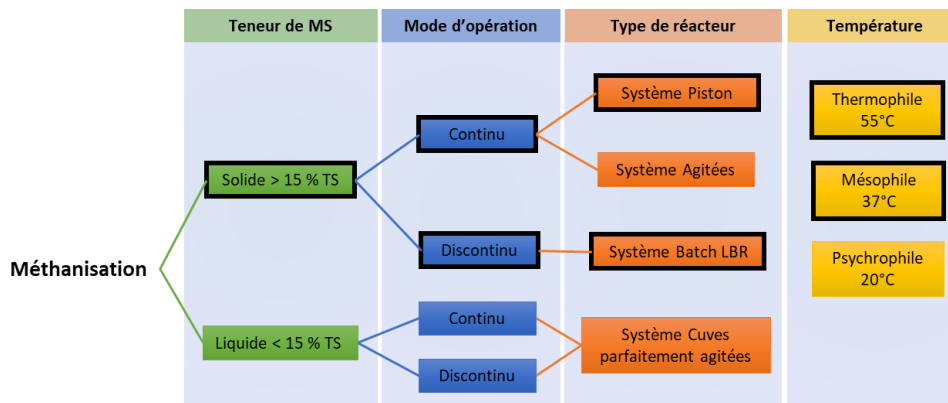


Figure 1-4 Classement des technologies de méthanisation (adapté de Kothari et al. 2014)

1.5 La méthanisation dans le contexte énergétique UE et France

Le cadre d'action en matière de climat et d'énergie de l'Union Européen (UE) s'est fixé comme objectif d'atteindre au moins 32 % de la consommation finale d'énergie issu des sources renouvelables d'ici à 2030 (UE, 2020). De plus les émissions de gaz à effet de serre doivent être réduites d'au moins 40 % par rapport au niveau de 1990. En 2014, sur les 770,7 Mtep d'énergie primaire produite par l'EU, 25,4 % provenaient des sources renouvelables. En 2019, la production nette d'électricité en France métropolitaine a été de 537,7 TWh dont 17,2 % provenant des sources renouvelables, avec 3,4 % pour le biogaz (SDES, 2020). Même si l'objectif de 23 % de production des sources renouvelables pour l'année 2020 reste difficile à atteindre, l'augmentation de la participation de ces énergies pourrait parvenir à son objectif de 32 % en 2030 à condition de continuer le développement des technologies et les aides financières.

En fin de l'année 2018, le parc producteur de biogaz dans l'UE recensait 18202 unités de méthanisation, avec pour la France 742 (EBA, 2019). Au 1^{er} janvier 2020, SINEO a recensé 809 sites répartis sur l'ensemble du territoire français. Le parc producteur de biogaz peut être classé selon le type d'unité et le type de valorisation (SINEO, 2020). Le classement par type d'unités est montré dans la **Figure 1-5**. Les unités à la ferme restent les plus nombreuses avec 66 % du parc.

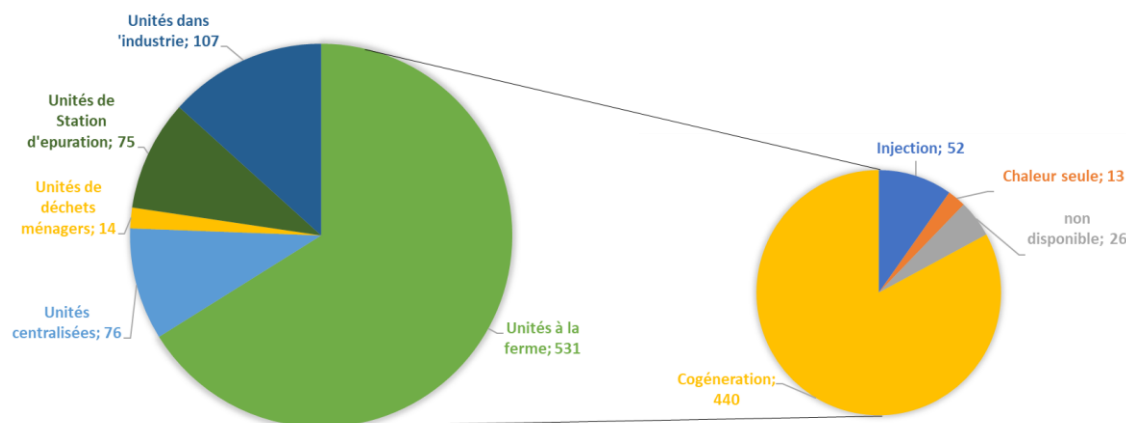


Figure 1-5 Classement des unités de méthanisation par type de déchets et types de valorisation dans les unités à la ferme (SINEO, 2020)

Le type de valorisation le plus utilisé continue à être la cogénération avec 532 unités (66 % du parc) produisant une puissance électrique totale de 167 MWe, ensuite l'injection dans le réseau de gaz naturel avec 173 unités (12 % du parc) et une capacité d'injection de 15175 Nm³CH₄ h⁻¹ et enfin la production de chaleur seule avec 153 unités (GRTgaz, 2020). Concernant le biométhane injecté dans le réseau de gaz naturel, il a représenté 22,78 TWh en Europe en 2018. En France, en 2018, il représente 1,2 TWh (EBA, 2019). L'objectif de la loi de transition énergétique pour la croissance verte du 17 août 2015 (« 10 % du gaz distribué par les réseaux français en 2030 sera du biométhane ») a ciblé 8 TWh de biométhane injecté en 2023 et 12 TWh en 2030. Une amélioration dans la valorisation du gisement des produits agricoles comme le fumier de bovin pourrait permettre d'atteindre cet objectif dans les prochaines années et combler l'écart entre la France et les pays voisins comme l'Allemagne et l'Italie qui comptent 10791 et 1655 unités de production de biogaz respectivement.

Compte tenu des caractéristiques inhérentes de la méthanisation agricole, son développement contribuerait de façon directe et indirecte à la création d'emploi et des revenus complémentaires stables à partir de la vente d'électricité ou de l'injection du biogaz dans le réseau. En 2019, 4 000 emplois directs et indirects ont été recensés dans la filière, dans le cas le plus optimiste, cet chiffre pourrait atteindre environ 53 000 en 2030 (Buzaud, 2019). D'ailleurs, le procédé pourrait couvrir de façon partielle ou totale les besoins de chaleur dans les fermes et de domiciles proches du site d'exploitation (ADEME, 2011). Le digestat issu du procédé est riche en matières minérales en forme organique en plus d'être plus facilement assimilable pour les plantes que les épandages des fumiers non méthanisés, il entraîne également une réduction de la dépendance aux engrais minéraux du secteur agricole. L'implantation d'un modèle régional et national avec des technologies plus adaptées aux gisements français permettra un renforcement du lien agriculture/territoire pour donner suite à la création des services pour la collectivité.

- Etat de lieux de la méthanisation agricole dans la région Hauts de France au 30 juin 2020

La méthanisation agricole production de biogaz est en plein essor dans la région Hauts-de-France. En juin 2020, le nombre d'unités en fonctionnement dans la région Hauts-de-France était de 54 avec une puissance de production d'électricité en cogénération de 9,5 MW_{élec} et 2255 m³/h de biométhane injectés (Chambre d'agriculture des Hauts-de-France, 2020). Dans ce total, 49 unités concernaient le procédé en voie liquide tandis qu'à peine 5 unités fonctionnent en voie solide (Figure 1-6). Du parc actuel en fonctionnements, 4 sont en discontinu avec le système LBR, et seulement une unité, à Wannehain ouverte en 2015, utilise un mode de fonctionnement en voie solide continue avec le système de REP. Parallèlement, il existe 27 nouvelles unités en construction, dont 25 en voie liquide et 2 en voie solide continue, de ces 27 unités de méthanisation, 4 ont prévues de valoriser le biogaz en cogénération et le restant vont implémenter l'injection du biométhane comme mode de valorisation (Chambre d'agriculture des Hauts-de-France, 2020).

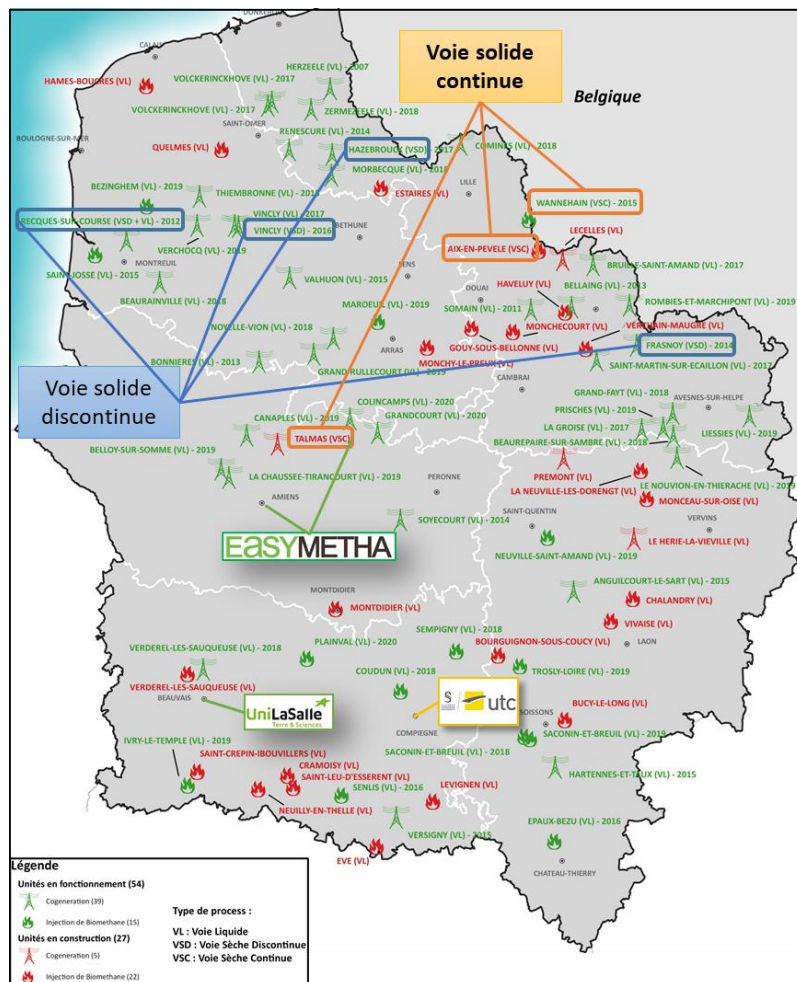


Figure 1-6 les unités de méthanisation agricoles dans les Hauts-de-France

1.6 Systèmes de méthanisation en voie solide en discontinu (batch)

Toutes les technologies de méthanisation solide en discontinu (digesteurs type garage et silo **Figure 1-7b**) au niveau industriel se basent dans un fonctionnement de réacteur à lit fixe avec recirculation de phase liquide (RLF) ou *Leach bed reactor* en anglais (LBR) (Chiumenti et al., 2017; Riggio et al., 2017b; Yang et al., 2019).

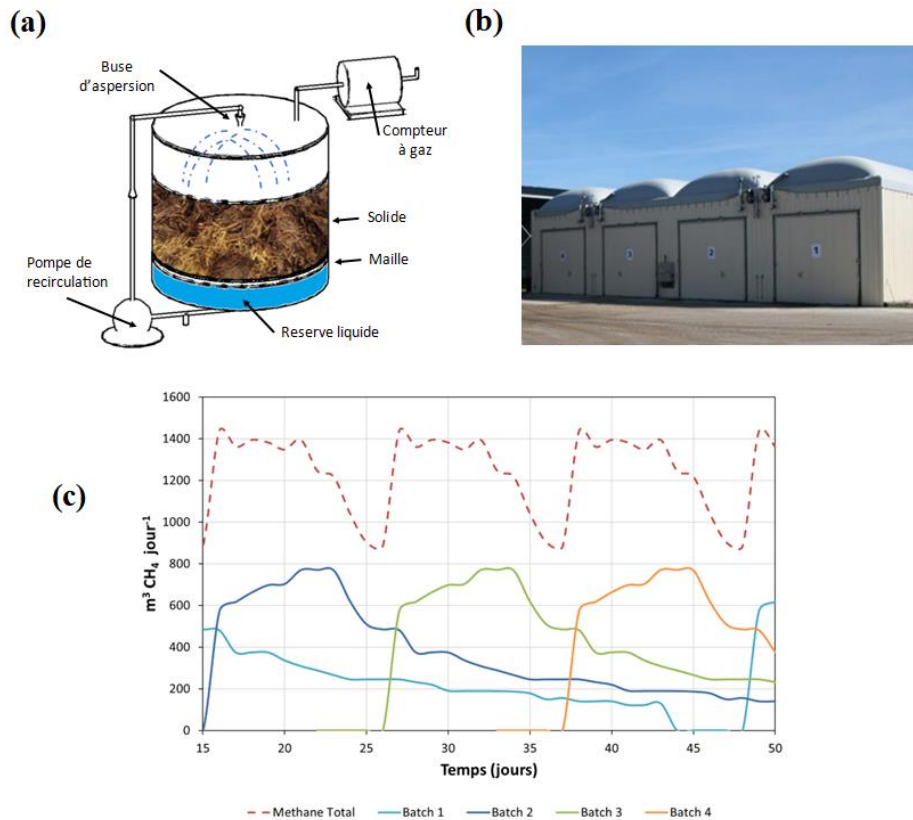


Figure 1-7 (a) Méthaniseur en discontinu à l'échelle laboratoire (b) LBR échelle industrielle (Naskeo-Méthajade) (c) Variation du débit de méthane dans une installation avec 4 LBR's démarrés en série en mésophile (adapté de Riggio et al., 2017b)

Ce réacteur batch est couramment utilisé pour traiter des déchets à forte teneur en matières solides ($>15\%$ MS). Dans un LBR, le substrat est chargé en tas et est arrosé périodiquement avec une phase liquide (percolât, lixiviat) qui percole à travers le tas jusqu'à être retrouvée en bas du réacteur comme le montre la **Figure 1-7a** (Rico et al., 2012; Shewani et al., 2018). Ce processus de digestion ne nécessite pas d'équipement spécial comme des agitateurs ou des pièces mécaniques ; les coûts d'exploitation restent donc inférieurs par rapport à d'autres configurations de réacteurs. Comme inconvénients, le transfert de masse est limité, le contact liquide et solide n'est pas homogène en raison de la présence de chemins préférentiels dans le massif et du manque d'un arrosage uniforme, par conséquent, la dégradation n'est souvent pas complète (André et al., 2015). De plus, afin de garantir un flux de biogaz le plus uniforme possible pour les unités de cogénération plusieurs réacteurs doivent être démarrés dans des intervalles de temps différents

(**Figure 1-7c**), cette condition d'opération nécessite une forte intensité de main-d'œuvre pour charger et décharger les réacteurs augmentant de cette façon le coût d'exploitation et limitant les options d'automatisation d'alimentation et récupération du digestat ([Chiumenti et al., 2017](#)). Le débit de biogaz peut suivre des changements extrêmes selon le comportement de chaque réacteur, les systèmes de cogénération sont adaptés à fonctionner avec une gamme de débit, quand le débit de biogaz produit est supérieur à celui de l'installation de cogénération le volume excédent du biogaz produit pendant les pics de production généralement est brûlée sans valorisation ([Riggio et al., 2017a](#)).

1.7 Systèmes de méthanisation en voie solide continue

Également dénommé par certains auteurs comme la méthanisation en voie épaisse. Ces systèmes comprennent un réservoir rectangulaire ou tubulaire et chauffé dans lequel la matière est digérée lors qu'elle se déplace d'une extrémité à l'autre du réacteur (**Figure 1-8a et b**). Les systèmes de méthanisation en voie solide continue ont démontré leur efficacité dans la valorisation de la biomasse solide ([Dong et al., 2020, 2019](#); [Gómez et al., 2019](#); [Patinvoh et al., 2017](#)). Ces réacteurs sont peu coûteux et faciles à construire, ce qui en fait une technologie appropriée pour améliorer la valorisation des sous-produits agricoles et ainsi les moyens de subsistance des agriculteurs ([Lansing et al., 2010, 2008](#)). Ce type de réacteurs utilisé principalement pour des substrats organiques broyés avec des teneurs en MS entre 11 et 25 %, ils peuvent opérer en mésophile et thermophile et leur temps de séjour du solide varié entre 20 et 60 jours et des taux de charges organiques allant jusqu'à 7 kgvs m⁻³ jour⁻¹ ([Cantrell et al., 2008](#); [Lusk, 1998](#)). De plus, ce type de technologies est la plus utilisée aux États-Unis, où 42 % des 242 digesteurs anaérobies en service dans les fermes d'élevage sont des réacteurs en voie solide continue ([US EPA, 2020](#)).

Un fonctionnement en continu se traduit par une diminution de la main-d'œuvre par rapport aux installations équipées de réacteurs batch (discontinus), par des possibilités d'automatisation plus importantes et par un flux de production de biogaz plus stable (**Figure 1-8**) permettant une meilleure valorisation des substrats. Bien que ces avantages de la méthanisation en voie solide continue soient revendiqués, certaines faiblesses ont été aussi signalés ; notamment un transfert de masse limité en raison des difficultés pour mélanger et homogénéiser un milieu à fortes contraintes rhéologiques, une stratification thermique, et des problèmes dans le déplacement horizontal de la matière et sédimentation solide ([Lansing et al., 2010](#); [Wu, 2012](#)).

La rhéologie (viscosité, seuil d'écoulement) de la matière joue donc un rôle essentiel pour toutes les étapes du fonctionnement de ce type de réacteur : alimentation de substrat, déplacement, mélange, récupération de digestat. L'évolution des paramètres rhéologiques de la matière est indispensable pour contrôler les étapes de charge et décharge des réacteurs et assurer

le déplacement et l'homogénéisation de la matière tout en évitant la formation de zones mortes ou de court-circuit. Afin d'améliorer le déplacement et les opérations de mélange de la matière à l'intérieur des réacteurs continus, les intrants sont généralement broyés, ce qui accroît les coûts d'exploitation dans des gammes similaires à la voie liquide et impacte négativement l'implémentation de cette technologie. Compte tenu de l'importance des aspects rhéologiques de la matière et son impact sur la méthanisation voie solide continue, ceux-ci seront détaillés dans la [section 1.7](#) de ce manuscrit.

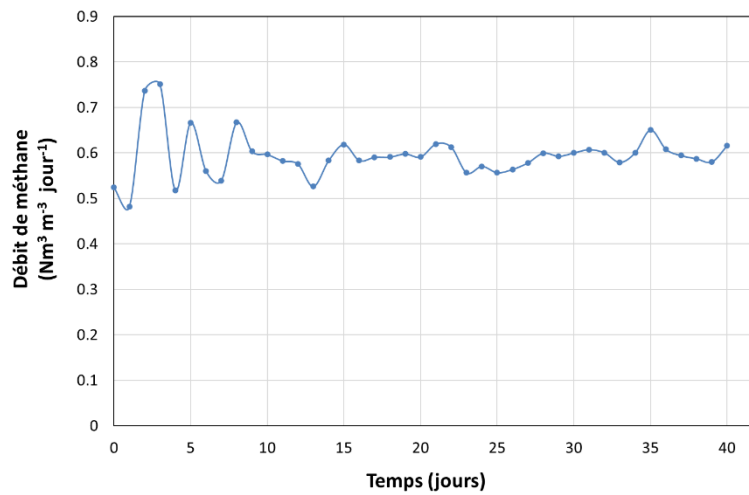


Figure 1-8 Débit de méthane d'un digesteur en voie solide continue (adapté de [Dong et al. 2019](#))

1.8 Classification des systèmes de méthanisation en voie solide continue

Les procédés de type continu mis en œuvre en voie solide peuvent être regroupés selon leur géométrie (horizontale, verticale, cylindrique, rectangulaire), leurs modes d'agitation de la matière et par le moyen utilisé pour l'introduire dans le digesteur et la faire avancer (piston, gravité, vis). Les différents modes d'agitation ou brassage des réacteurs en voie solide continue (ou voie épaisse) sont montrés dans la **Figure 1-9**. Au niveau industriel, les différents systèmes de méthanisation voie solide continue sont détaillés dans le **Tableau 1-4**.

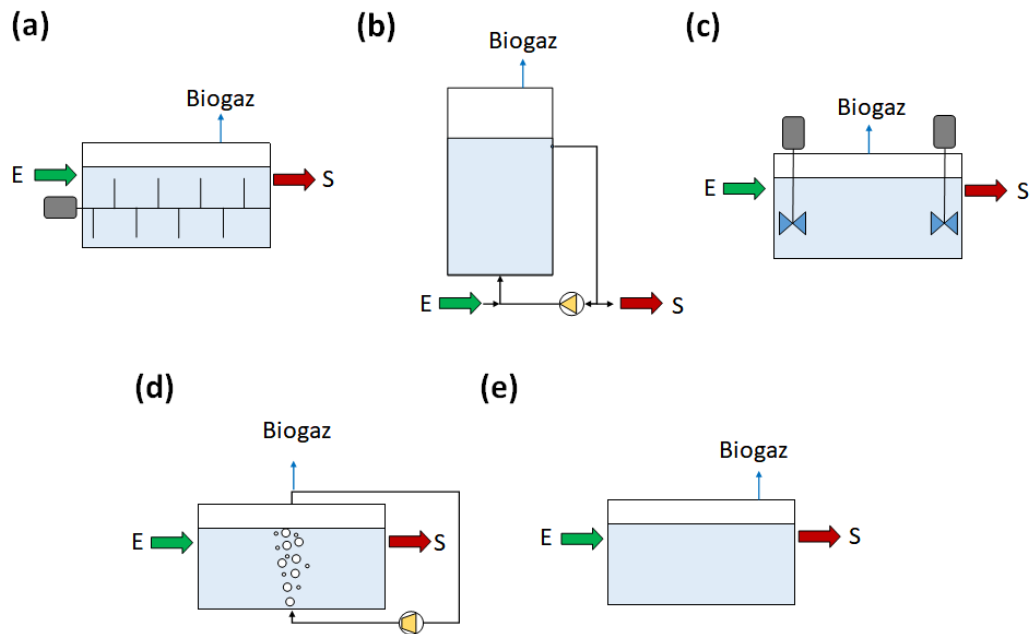


Figure 1-9 Les modes de mélanges des méthaniseurs en voie solide continue (a) mélange horizontal (b) mélange par recirculation (c) agitateur mécanique (d) mélange pneumatique (e) Sans agitateur

Tableau 1-4 Systèmes industriels pour la méthanisation en phase solide continue (adapté de [André et al. 2017](#))

Technologie	Géométrie	Température	Temps de rétention (jours)	Type d'agitation	Type de déchets	Prétraitement	Teneur en MS (%)	Volume d'installation (m³)
VALORGA	Cylindrique verticale	Mésophile et thermophile	18-24	Injection de biogaz	Déchets ménagers - déchets verts	Non	30-35	1300-4500
KOMPOGAS	Horizontale	Thermophile	15-20	Mécanique	Déchets ménagers - déchets verts	Broyage	30	1500
LARAN	Horizontal	Mésophile et thermophile	20	Mécanique	Déchets ménagers - déchets verts - Déchets agricoles	-	15-45	540-2200
ARKOMETHA	Horizontal	Mésophile et thermophile	20	Injection de biogaz	Déchets agricoles	Broyage	>18	-
INEVAL	Horizontal	Thermophile	-	Brassage longitudinal	Agriculture / Industrie Agro-alimentaire	Broyage / Pasteurisation	Max 35	300-1250
EISENMANN	Horizontal	Mésophile	-	Mécanique	Déchets agricoles	-	15 - 32	270-400
DRANCO	Cylindrique verticale	Thermophile	15-30	Aucune	Déchets ménagers - déchets verts - boues d'épuration déshydrates	Tri/Broyage	20-50	450-4000
CH4 SYSTEMES	Horizontal (en U)	Mésophile et Thermophile	30-60	Mécanique	Déchets agricoles	Broyage	15-30	-
METHAVOS	Horizontal	Thermophile	-	Mécanique	Déchets agricoles / Déchets ménagers / Industrie Agro-alimentaire	-	-	500-5000
TRANSPAILLE	Horizontal avec inclinaison	Mésophile	10-20	Aucune	Déchets agricoles	-	-	20-100
D'ARCIS	Horizontal	Mésophile	20	Brasseurs transversaux	Déchets agricoles / IAA	Non	-	2500
EASYMETHA	Horizontal	Mésophile	60	Aucune	Déchets agricoles	Non	14 -25	200-600

1.8.1 Procédés à brassage mécanique horizontal et déplacement de la matière par un système de compression

À cette classification appartiennent des réacteurs cylindriques horizontaux munis avec un axe tournant qui présente la forme d'un mélangeur ou un système de brassage. Ce type de digesteurs est le plus fréquemment utilisé à l'échelle pilote et laboratoire pour l'étude et l'optimisation de la méthanisation en voie solide continue, ils sont munis d'une vis, utilisée comme mécanisme de déplacement de la matière (Chen et al., 2020; Chinellato et al., 2021; Kim and Oh, 2011; Patinvoh et al., 2020, 2017; Rasouli et al., 2018; Veluchamy et al., 2019; Wang et al., 2021).

Au niveau industriel, l'objectif du brassage dans des méthaniseurs en voie solide n'est pas le même que pour des réacteurs parfaitement agités en méthanisation en voie liquide. En effet, il s'agit de systèmes avec un fonctionnement lent incapable de créer suffisamment de turbulence dans la matière pour l'homogénéiser. L'intérêt est donc de faciliter la conduction de la matière, d'éviter la sédimentation, de casser les croûtes et de libérer les poches de biogaz.

- Le digesteur **KOMPOGAS** est constitué d'une cuve horizontale de diamètre de 8,5 m et de longueur de 32 m. Un agitateur à vitesse lente assure l'évacuation des gaz de la matière en fermentation. Ce système traite en continu à des températures thermophiles (55°C-60°C) des déchets préalablement humidifiés (23% à 30% de MS). Le temps de séjour est de 15 à 20 jours.
- Le digesteur **LARAN** et le système D'Arcis sont composés d'un système de brassage transversal. À l'intérieur de la cuve se trouvent plusieurs axes, placés entre les parois, qui tournent de façon alternée. Les parois et le fond du digesteur sont chauffés pour atteindre des températures mésophiles et thermophiles.
- Le digesteur **INEVAL** a été développé en France, son originalité de ce système réside dans le fait que le brassage longitudinal possède un chauffage intégré. Les matières sont broyées à l'entrée du système. La digestion anaérobie est effectuée en mode thermophile. La charge organique peut aller jusqu'à 15 kg MO/jour/m³ de digesteur. Le brasseur présente un fonctionnement lent (4 tr / h), il s'agit d'un système hydraulique avec une puissance électrique entre 5 et 7 kW et une intermittence de fonctionnement de 5 min de fonctionnement et 15 min d'arrêt. Un racleur placé au fond du digesteur permet de sortir les inertes sédimentés.
- Le digesteur **EISENMANN** développée en Allemagne permet de valoriser des substrats avec une teneur en matière sèche jusqu'à 32%. Ce procédé est composé d'un digesteur horizontal en acier, d'une capacité comprise entre 270 et 400 m³ et comprenant un agitateur. Ce système opère dans une température mésophile.

- Le digesteur **CH₄ système** est un procédé horizontal dans lequel la matière se déplace dans une cuve en forme de U. Ce système peut opérer dans des températures mésophiles et thermophiles. Le temps de séjour est compris entre 30 et 60 jours. Un système de broyage en amont de l'introduction permet de réduire la taille de la biomasse et d'augmenter leur coulabilité. Ce système peut opérer avec de la biomasse d'entrée compris entre 15 et 30 % de MS.

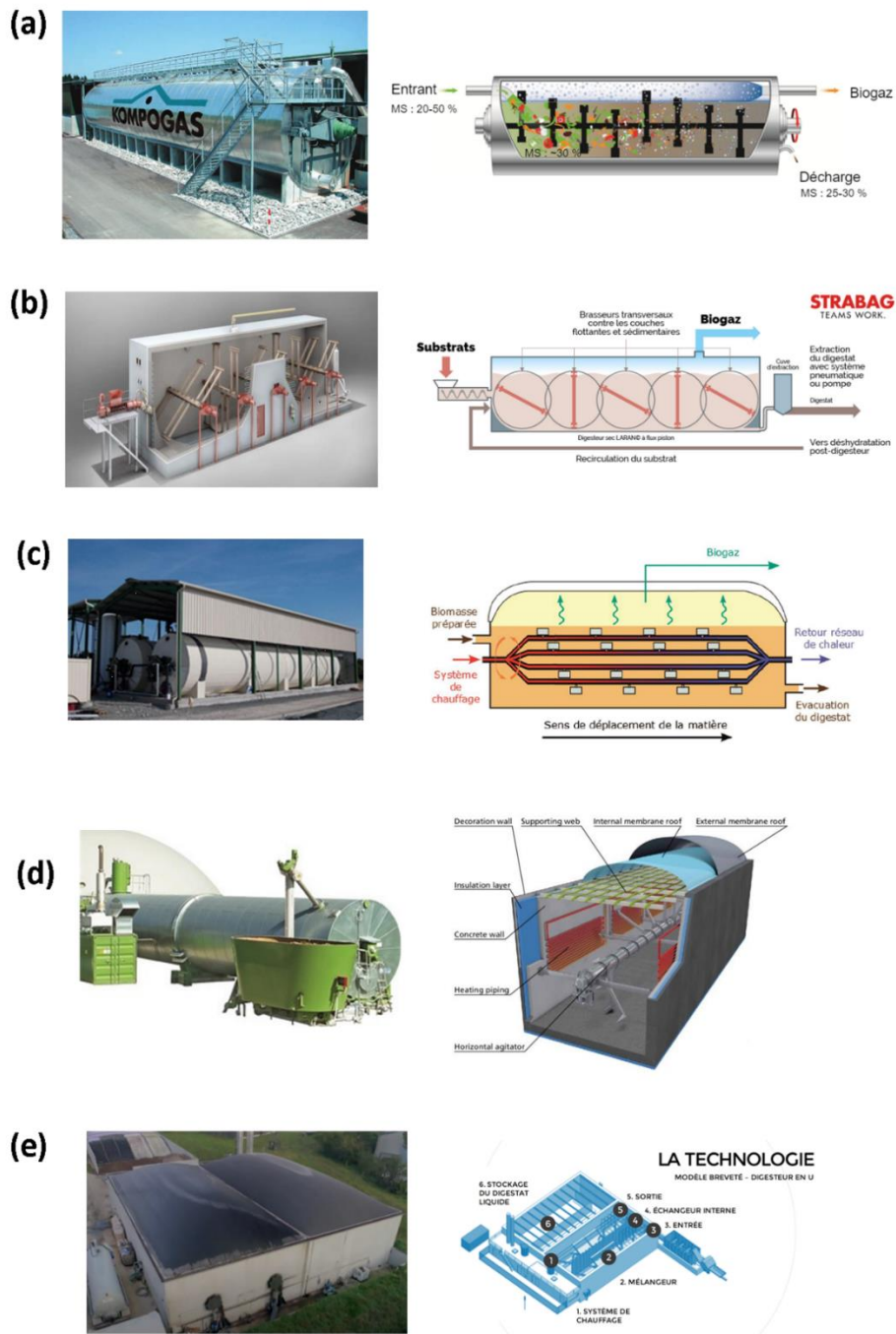


Figure 1-10 Systèmes de méthanisation en voie solide continue munis d'un brassage mécanique horizontale (a) KOMPOGAS (Vinci Environnement) (b) LARAN (Strabag) (c) INEVAL (d) EISENMANN (e) CH₄ systèmes

1.8.2 Procédés à mélange par recirculation du digestat et déplacement de la matière par gravité

Le seul procédé industriel en voie solide continue ayant ce type de fonctionnement est le digesteur **DRANCO**. Il s'agit d'une cuve cylindrique verticale avec un fond conique qui permet l'extraction de la matière au point le plus bas du digesteur et limite l'accumulation dans le digesteur. Ce procédé traite en continu, en conditions mésophile et thermophile, des résidus solides contenant entre 45% et 50 % de taux de MS. Ce système fonctionne par gravité, avec une recirculation du digestat en tête. Sa position verticale limite l'encombrement au sol.

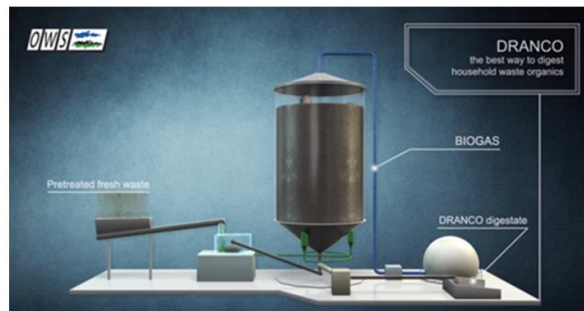


Figure 1-11 Système DRANCO en voie solide continue avec un système de mélange par recirculation du digestat (OWS)

1.8.3 Procédés munis des mélangeurs mécaniques

Au niveau industriel très peu de systèmes sont munis de mélangeurs verticaux. Les déchets organiques solides comme le fumier présentent un fort comportement non-newtonien qui limite les possibilités de mélanges et rendent cette opération très énergivore et coûteuse (Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992a; Landry et al., 2004). À l'échelle laboratoire, le mélange de fluides non newtoniens à haute viscosité est souvent réalisé par des hélices à ruban hélicoïdal et à ancre (Duc Nguyen et al., 2016; Wu, 2014). Dans une autre étude menée par Dong et al., 2020, 2019, des mélangeurs verticaux sont utilisés en entrée et sortie de digesteur afin d'éviter la formation des bouchons par accumulation de matière. La présence des fibres est responsable d'une usure rapide dans les systèmes de mélange de la biomasse concentrée.



Figure 1-12 Usure des systèmes d'agitation (Photo : S. Pascaud – ENSAIA – Nancy)

1.8.4 Procédés à mélange pneumatique par recirculation du biogaz et déplacement de la matière par un système à piston

La recirculation de biogaz est une procédure qui suscite un intérêt pour certains systèmes. Une fois encore, le fort comportement non-newtonien de la biomasse solide est une limite pour cette opération. Bien que certains procédés datent des années 80, des informations concernant la consommation électrique de ce type de brassage ne sont pas facilement disponibles.

- Le digesteur du procédé **VALORGA** est constitué d'une cuve cylindrique verticale et fonctionne en semi-continu, en régimes mésophile et thermophile. Le digesteur possède une paroi médiane verticale sur environ les $2/3$ de son diamètre. Les orifices d'introduction et d'extraction des matières sont situés à la base du fermenteur, de part et d'autre de cette paroi. Cette paroi oblige les matières en fermentation à effectuer un cheminement circulaire pour le contourner, de sorte que les déchets introduits un jour donné ne peuvent être extraits qu'après avoir parcouru tout le volume du digesteur. Le système d'agitation des matières contenues dans ce digesteur est pneumatique : il consiste à injecter du biogaz à la base du réacteur sous pression, au travers de plusieurs centaines d'injecteurs. Le biogaz utilisé pour l'agitation tourne en circuit fermé. Le temps de séjour de la matière solide est estimé entre 18 à 22 jours.
- Le digesteur **ARKOMETHA**, développé par Arkolia Energies, est un procédé biphasé, séparant l'étape d'hydrolyse de la méthanogenèse ; l'ensemble du processus s'effectue dans un même container. La matière circule par action d'un système de brassage par injection de biogaz sous-pression. Le temps de séjour est estimé à 20 jours environ.

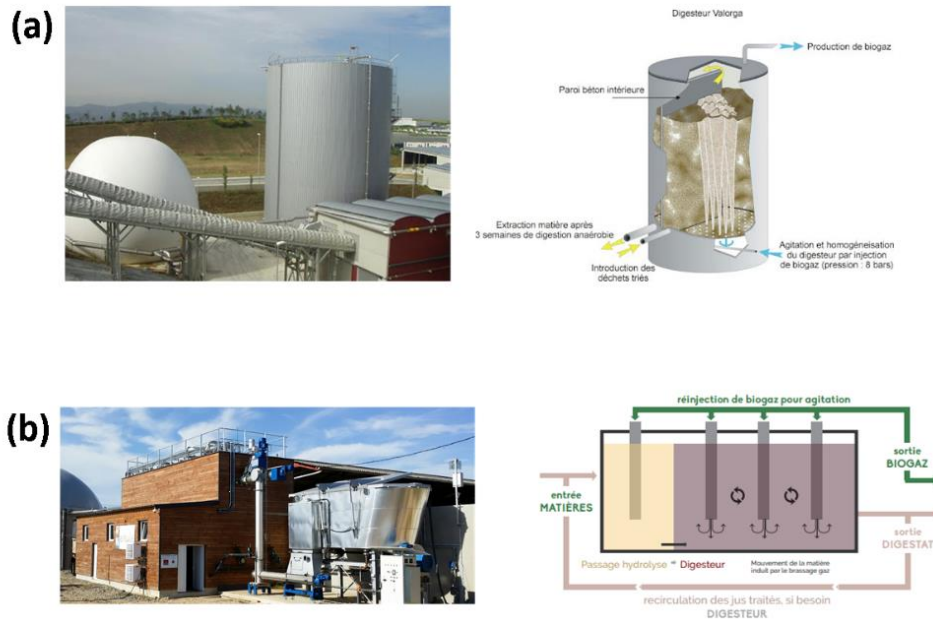


Figure 1-13 Systèmes en voie solide continue avec brassage par recirculation de biogaz
 (a) VALORGA (b) ARKOMETHA (Arkolia)

1.8.5 Procédés sans agitation et déplacement horizontal de la matière par gravité et par compression

- Le système **TRANSPAILLE** a été développé et breveté par le CIRAD en 1983 (Centre de coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement). Il s'agit d'une cuve cylindrique horizontale inclinée de 2 à 3 degrés et d'une capacité unitaire maximale de 50 m³ dans laquelle les substrats pailleux sont immergés dans une phase liquide. Le temps de séjour varie de 15 à 30 jours selon la biodégradabilité des substrats. Le dispositif de chargement est partiellement mécanisé, et le digestat est évacué dans une fosse de réception. La charge organique est de 5 kg de MS / m³ de digesteur / jour, pour des températures extérieures comprises entre 26 et 35 °C la productivité du digesteur est entre 0.45 et 1.10 m³ biogaz/m³ de digesteur/jour. Les applications de ce système se trouvent spécialement en Afrique, notamment au Sénégal, au Burkina Faso et au Niger. Le procédé est basé sur un dispositif de transfert des solides en immersion, constitué d'un arbre central (1) qui est actionné par un vérin hydraulique à double effet (2). Le vérin n'effectue qu'un aller-retour par jour lors de l'opération de chargement du substrat, avec une très faible consommation d'énergie (de l'ordre de 0,3% de l'énergie produite).

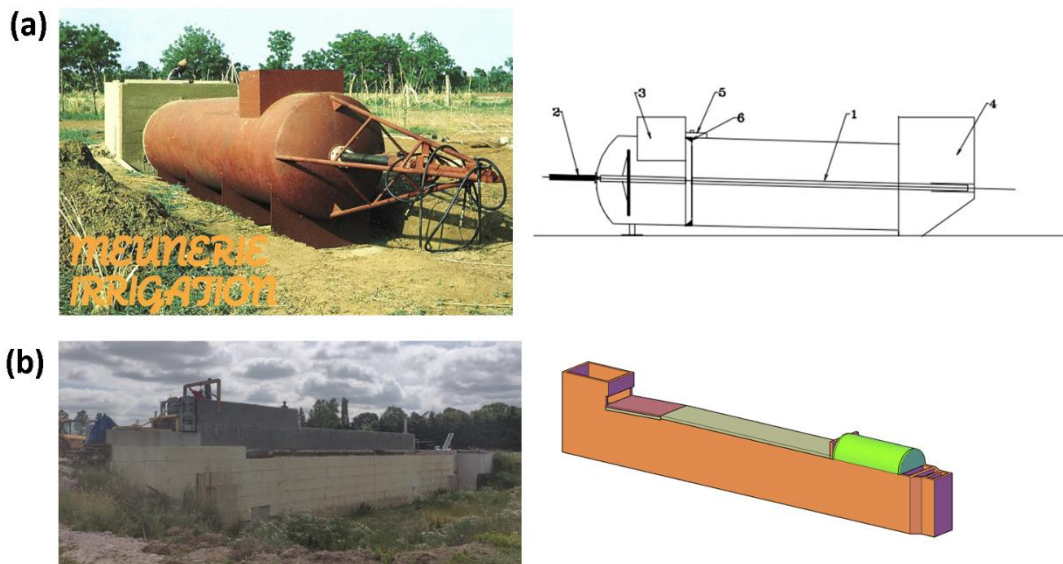


Figure 1-14 Systèmes de méthanisation en continu dépourvus d'agitation **(a)** TRANSPAILLE (Forest and Farinet, 1985) **(b)** EASYMETHA (Peultier, 2016)

- Le Procédé **EASYMETHA** a été développé et breveté en France en 2016, cette technologie met en œuvre un concept de digesteur rectangulaire et horizontal fonctionnant avec une forte teneur en matière sèche. Dans ce système, la paille et le lisier sont introduits dans le digesteur par l'action d'un piston. La matière se déplace sous l'action de cette introduction de matière d'une extrémité vers l'autre, via sa propre inertie. Lorsque le fumier avance dans le digesteur, il est arrosé avec la phase liquide afin de maintenir le taux de siccité nécessaire pour assurer son déplacement, éviter le croutage et maintenir les conditions biologiques nécessaires à la méthanisation. Le temps de séjour du solide dans le réacteur est estimé entre 40 et 60 jours selon la charge organique journalière appliquée. Une fois le digestat arrivé au bout du réacteur, celui-ci est évacué à l'aide d'une vanne guillotine et est conduit mécaniquement vers une fumière dans laquelle il sera séché (**Figure 1-15**). La principale innovation de la technologie Easymetha réside dans la possibilité d'alimenter le digesteur avec des matériaux non-broyés, ce qui permet une économie par rapport aux autres technologies existantes (Peultier, 2016). À la différence du système TRANSPAILLE, le système Easymetha est constitué d'un digesteur rectangulaire qui ne présente pas d'inclinaison et qui est muni d'un système de préchauffage de la matière en amont de son introduction. Facilement assemblable, il est construit avec des plaques de béton possédant un revêtement en PEHD, afin de le protéger des attaques de l'acide sulfhydrique et d'augmenter la longévité de l'installation. Les dimensions du couloir du premier prototype sont : longueur 30 m, largeur 2.7 m et hauteur total 3.8 m, pour un volume utile d'environ 200 m³. La construction d'un premier démonstrateur industriel se réalise actuellement à

Talmas (France). Le procédé Easymetha peut-être constitué d'un ou plusieurs couloirs de méthanisation, en fonction du gisement, pour une production électrique estimée entre 30 à 150 kWh (**Figure 1-15**).

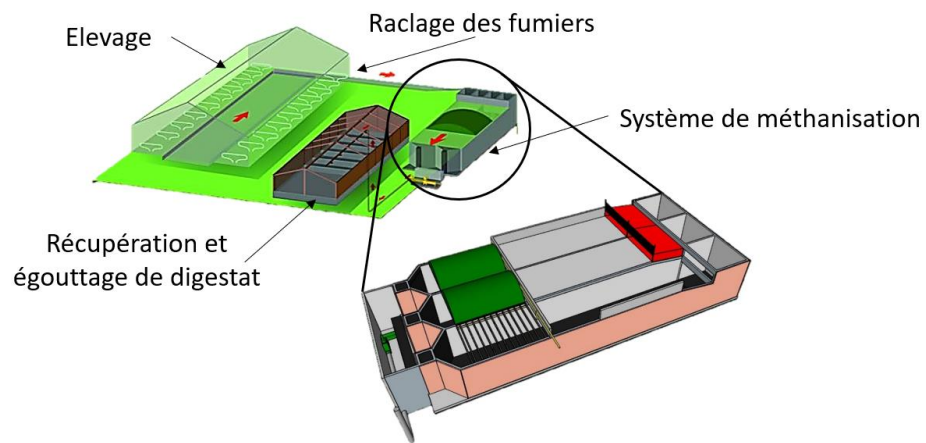


Figure 1-15 Schéma du système de méthanisation Easymetha – Traitement sur site des fumiers et lisiers pailleux installé à Talmas (France)

1.9 Problématiques scientifiques et techniques actuels du procédé de méthanisation en voie solide en continu : Focus dans le procédé Easymetha

En France, pour chaque station en voie solide il existe au moins dix en voie liquide. Malgré le potentiel de la voie solide et plus particulièrement du système en continu, les verrous de cette technologie, et le manque de maîtrise et des constructeurs continuent à limiter son développement et son utilisation pour la méthanisation des sous-produits agricoles en France (André, 2016). Parmi les points d'amélioration les plus importants de la méthanisation en voie solide continue se trouvent les aspects scientifiques et techniques détaillés ci-dessous.

1.9.1 Rhéologie : Déplacement des fumiers pailleux dans le digesteur

Les propriétés rhéologiques des fumiers pailleux bruts (seuil d'écoulement, viscosité, cohésion, ...) limitent le déplacement et le mélange de la matière à l'intérieur des réacteurs alimentés en continu. Malheureusement, très peu des méthodes permettent la caractérisation rhéologique de ses substrats compte tenu de son hétérogénéité, des tailles de ses particules et de sa teneur en MS. Le manque de ces propriétés de la matière limite le dimensionnement, la conception, le développement et la simulation des systèmes efficaces de poussée de la matière. Les outils de caractérisation rhéologique, ainsi que les modèles rhéologiques déterminant le comportement de la matière prennent en considération des taux de MS élevés mais est limité à des tailles de particules très fines. Il existe donc un besoin flagrant de développer des nouveaux outils et appareils permettant d'accéder aux propriétés rhéologiques des substrats bruts.

1.9.2 Recirculation de digestat solide

Afin d'éviter un écart trop élevé dans les propriétés physiques et rhéologiques entre les intrants et le digestat, ces digesteurs opèrent avec un taux de recyclage allant jusqu'à 20%. Certes, une recirculation du digestat peut aider à mieux valoriser la matière, notamment par l'augmentation du temps de séjour et par sa capacité à inoculer le substrat. Cependant, un taux de recirculation du digestat trop élevé peut défavoriser le fonctionnement du digesteur par le fait que l'on réduit son volume utile.

1.9.3 Gestion de phase liquide (Inocula)

A l'intérieur du réacteur, la présence d'un milieu poreux triphasique non mélangé augmente les risques d'inhibition locale de la production de gaz. Il est nécessaire donc d'estimer les besoins de recirculation de la phase liquide et de l'immersion afin de maximiser les rendements en méthane, d'augmenter la coulabilité de la matière, d'assurer les joints hydrauliques en entrée et sortie du réacteur et de réduire les effets nuisibles de la séparation de phases solide et liquide et la compaction de la matière.

1.9.4 Gestion de la température

Les cuves de digestion du procédé sont partiellement enfouies dans le sol, ce qui aide à la conservation de la chaleur nécessaire pour déclencher et maintenir le processus de méthanisation. Sachant que la longueur de la cuve de digestion est d'environ 30 m, il est nécessaire d'estimer les pertes de chaleur durant le déplacement de la matière et arriver à maintenir la température du système au-dessus de 37°C tout au long de l'année.

1.9.5 Étanchéité du réacteur en alimentation continue

Dans l'état actuel de dimensionnement, l'étanchéité du système est assurée par des joints hydrauliques en entrée et sortie, une perte de niveau de ces joints pourrait représenter des pertes de volumes conséquents de biogaz. L'alimentation du réacteur pourrait aussi provoquer des variations ponctuelles dans le débit de biogaz ce qui pourrait avoir un impact sur le système de cogénération.

1.9.6 Co-digestions et inhibitions

Afin d'assurer une production de biogaz régulière pendant le temps, il est nécessaire de réduire la dépendance du système à un seul substrat, donc des recettes d'alimentation optimales de co-digestion doivent être créées pour assurer l'alimentation des réacteurs et éviter des possibles inhibitions due à la composition des mélanges résultantes.

1.9.7 Outils d'automatisation et contrôle du procédé et du suivi de la phase solide

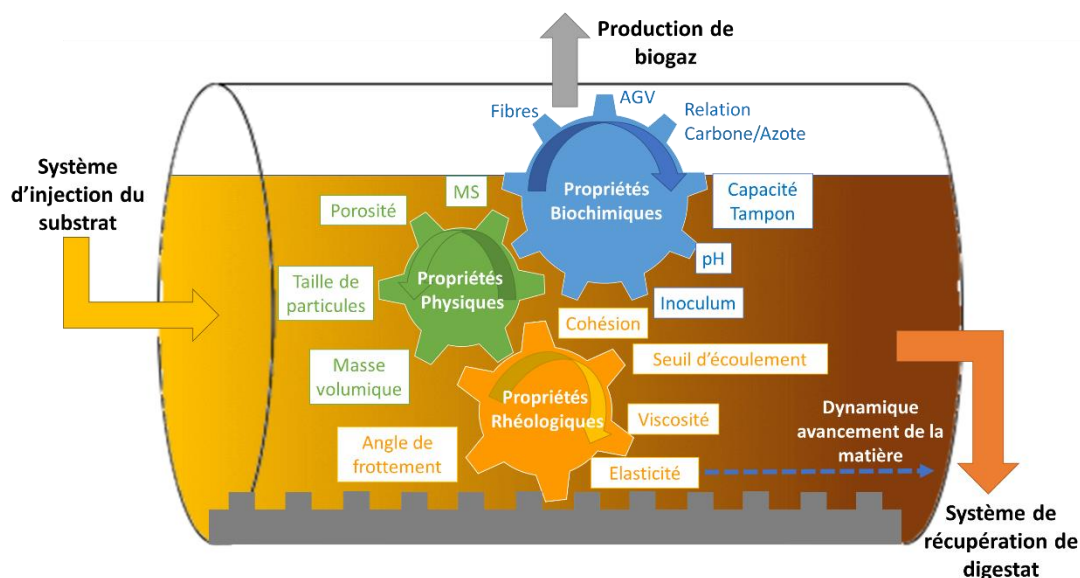
Il n'existe pas encore d'outil permettant de suivre les changements physico-chimiques du massif solide en cours de digestion dans la méthanisation voie solide. De la même façon, étant donné que la méthanisation en voie solide continu n'est pas la technologie la plus courante, il reste encore difficile de trouver sur le marché des systèmes pour l'automatisation et le contrôle de l'ensemble du procédé.

1.10 Rhéologie des produits agricoles pour les systèmes de méthanisation à la ferme

Les paramètres rhéologiques des substrats agricoles jouent un rôle essentiel sur le choix de technologie à appliquer pour le traitement, la valorisation et le transport de la biomasse (Brambilla et al., 2013; Lague et al., 2005; Landry et al., 2004). Dans la méthanisation en voie liquide utilisant des réacteurs parfaitement mélangés, la viscosité du milieu est un paramètre clé pour assurer le dimensionnement correct et l'opération des systèmes de mélange (Schneider and Gerber, 2020; Wu, 2012). Bien que certains systèmes en voie solide ont résolu le brassage de la matière soit par des systèmes mécaniques ou par injection de biogaz, les paramètres rhéologiques sont indispensables pour dresser le bilan des quantités de mouvement et assurer le déplacement de la matière entre le système d'injection du substrat et le sas de récupération du digestat (Brambilla et al., 2013).

La méthanisation en voie solide est un processus très complexe dans lequel les paramètres chimiques, physiques, rhéologiques et biologiques exercent une grande influence (Figure 1-16). Les paramètres affectant la méthanisation en voie solide continue peuvent être issus directement de la biomasse à traiter ou du milieu réactionnel, ils sont étroitement liés les uns aux autres.

Figure 1-16 Paramètres influençant la méthanisation en voie solide en continu



Dans cette section, d'abord, une définition de rhéologie est donnée, ensuite un classement des principaux comportement rhéologiques des fluides complexes est présenté, ainsi que les principaux paramètres physiques influençant la rhéologie de la biomasse agricole, et finalement, les apports de la CFD (*Computational fluid dynamics*) dans la description de l'écoulement de la biomasse concentré en solides sont discutés.

1.10.1 Propriétés rhéologiques et modèles de caractérisation de la déformation et écoulement de la matière

Le mot « rhéologie » a été introduit par première fois en 1928 par Eugene Bingham, c'est une science qui concerne l'étude de la déformation et d'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. La rhéologie fait partie des sciences qui étudient la mécanique de milieux continus, elle cherche à décrire le comportement mécanique des matériaux qui ne peuvent pas être décrit par les théories classiques comme la mécanique des fluides newtoniens et la mécanique des solides.

Les trois principales caractéristiques rhéologiques sont l'élasticité, la viscosité et la plasticité. La plupart des comportements des matériaux peuvent s'exprimer en fonction de ses trois comportements généraux et son interaction ; c'est le cas des matériaux viscoélastique, viscoplastique, plastique et les fluides non-newtoniens.

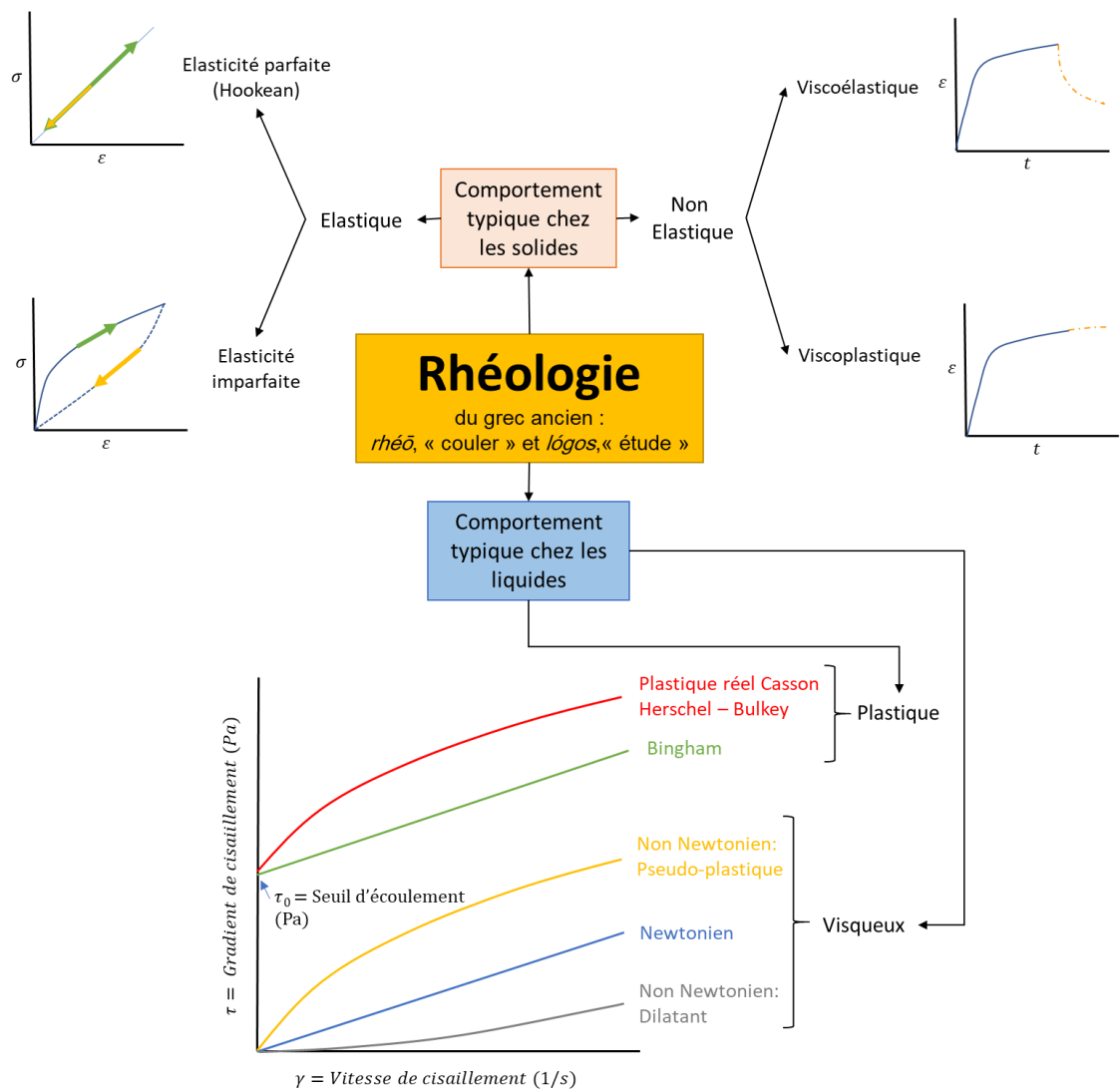


Figure 1-17 Mécanique des matériaux (adapté de Roudot, 2002)

1.10.1.1 Élasticité

Ce comportement est facilement identifiable par le comportement d'un ressort. Une fois enlevée la force de contraction ou d'étirement, le ressort revient à sa position initiale. Deux types de comportements peuvent être observés : élasticité parfaite ou idéale, dans laquelle la courbe de charge correspond à la courbe de décharge ; dans le cas le plus courant où les courbes de charge et de décharge sont distinctes, cette élasticité est connue comme « imparfaite ». La loi d'élasticité de Hooke décrit l'élasticité d'un matériau avec le module de Young ou d'élasticité (ϵ) exprimé en unités de pression (Pa).

1.10.1.2 Plasticité

Ce comportement se caractérise par l'existence d'un seuil au-dessous duquel il n'y a pas de déformation permanente. Au contraire de l'élasticité, la plasticité concerne une transformation irréversible. Étant donné qu'il s'agit d'une zone limite avec des frontières très subjectives, la détermination du seuil de plasticité est quasiment impossible.

1.10.1.3 Viscosité

La viscosité (μ) est un comportement qui s'observe principalement dans les fluides. Elle peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance à leur mouvement. La viscosité est le produit de la relation entre la vitesse de cisaillement et le gradient de cisaillement, les unités de la viscosité dans le SI sont les Pa.s.

Les rhéogrammes sont des figures construites à partir de la relation entre la vitesse de cisaillement (*shear rate*, γ) généralement exprimé en s^{-1} et le gradient de cisaillement ou la déformation (*shear stress*, τ) exprimée en Pa (**Figure 1-17**). Le comportement rhéologique des fluides peut être classé comme newtonien et non-newtonien.

- Fluides newtoniens

Lorsqu'un fluide newtonien est soumis à une force de cisaillement, il s'écoule et se déforme à une vitesse qui croît proportionnellement avec la force de cisaillement (**Figure 1-17**). Imaginons un fluide qui est situé entre deux parois infinies dont l'inférieure est fixe et la supérieure animée d'un mouvement à la vitesse V . Si l'on suppose que le fluide est parfaitement adhérent aux parois, il s'écoulerait à la vitesse V près de la paroi supérieure et ne bougerait pas près de la paroi immobile en bas. La vitesse du fluide croît linéairement en se rapprochant de la paroi mobile (**Figure 1-18**).

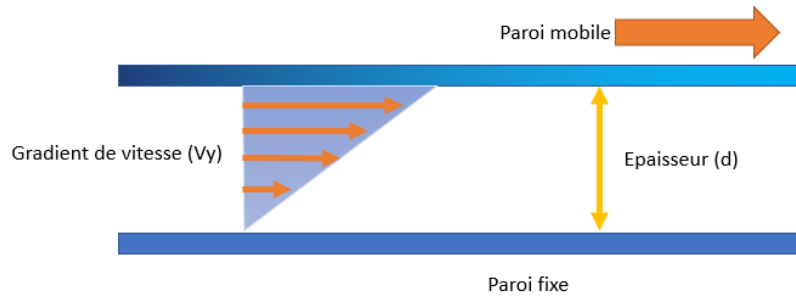


Figure 1-18 Schéma du fluide newtonien entre deux parois une mobile et l'autre fixe
(Adapté de Roudot, 2002)

L'accroissement de vitesse est uniforme et égal à la dérivée de V_y par rapport à y . Dans le cas d'un fluide newtonien, la contrainte de cisaillement est linéairement proportionnelle à la vitesse de cisaillement :

$$\tau_{yz} = \mu \frac{dV_y}{dy} \quad (1-2)$$

Le coefficient de proportionnalité μ est la viscosité dynamique du fluide. Elle est exprimée en Pa.s. Quelques exemples des fluides newtoniens sont l'eau et le miel.

- Fluides non newtoniens

Les fluides non newtoniens sont classés en plusieurs catégories liées à des comportements rhéologiques différents. Pour un fluide non newtonien la viscosité est fonction de la vitesse de cisaillement (**Figure 1-17**). La détermination des propriétés rhéologiques des fluides non newtoniens est donc plus complexe. Plusieurs modèles spécifiques sont proposés afin de décrire le comportement des fluides non newtonien, le modèle plastique de type Bingham, présente un comportement newtonien à la différence près qu'il présente aussi un seuil d'écoulement, c'est-à-dire qu'il faut atteindre une contrainte de cisaillement minimale avant que l'écoulement ne se produise :

$$\tau = \tau_o + k\gamma = \tau_o + k \frac{dV}{dy} \quad (1-3)$$

Où τ_o est le seuil d'écoulement (*yield stress*) et k est le coefficient de consistance du fluide (Pa.sⁿ). C'est le cas de la mayonnaise, des boues du secteur pétrolier et du dentifrice.

Les comportement pseudo plastiques regroupe la plupart des fluides non-newtoniens. Le modèle mathématique qui décrit ce type de fluides est *Power Law*, ces fluides ont la particularité que leur viscosité diminue lorsque la vitesse de gradient augmente. Pour ce type de fluides, n est l'indice de rhéofluidification, cette valeur est adimensionnelle.

$$\tau = k \left(\frac{dV}{dy} \right)^n \text{ avec } n < 1 \quad (1-4)$$

D'autre part, les fluides type Casson – Herschel – Bulkley présentent un seuil d'écoulement comme les plastiques de Bingham, cependant, une fois que le seuil est dépassé, ils ont un comportement proche des pseudo plastiques (**Figure 1-17**). Ce type de fluides sont représentés par:

$$\tau = \tau_o + k \left(\frac{dV}{dy} \right)^n \text{ avec } n < 1 \quad (1-5)$$

1.10.2 Paramètres influençant la rhéologie de la biomasse agricole

Les propriétés rhéologiques (le seuil d'écoulement, la viscosité, la cohésion, ...) de la biomasse agricole et leur évolution pendant la méthanisation sont des paramètres essentiels pour le dimensionnement, la conception et la modélisation des procédés de méthanisation fonctionnant principalement en mode continu ou semi-continu. Malgré leur importance, l'hétérogénéité des matrices biologiques limite fortement l'utilisation de rhéomètres conventionnels, en conséquence, les propriétés rhéologiques restent dès lors encore peu étudiées dans la littérature pour des milieux biologiques comme le fumier et les ordures ménagères, constituant alors un des verrous des plus importants pour le développement de la technologie ([André, 2016](#); [Brambilla et al., 2013](#); [Lague et al., 2005](#); [Landry et al., 2004](#))

L'hétérogénéité physique et chimique de sous-produits agricoles donne comme résultat des produits avec des propriétés rhéologiques et physiques très diverses. Dans la ferme par exemple, il est facile de trouver des substrats pour la méthanisation avec un comportement rhéologique très différent les uns des autres comme représentés dans la **Figure 1-17**: la paille et le fumier pourront avoir un comportement du type solide élastique léger poreux, cela veut dire qu'en face d'une contrainte ils peuvent suivre des transformations réversibles et non réversibles comme la compression, la loi de Hooke pourrait être utile pour caractériser leur comportement élastique. Ensuite, les bouses de vache selon la teneur en eau peuvent être classées comme des fluides plastiques, pseudo plastiques ou newtoniens ([Chen, 1986a](#); [Schofield, 1984](#); [Stickel et al., 2009](#)). La biomasse concentrée se comporte comme un matériau de type Bingham avec un fort seuil d'écoulement ([Samaniuk et al., 2011](#)).

La rhéologie de la biomasse est donc fonction de ses propriétés physico-chimiques comme la composition du matériau, la forme et de la taille des particules, l'orientation des particules, la densité apparente, la densité spécifique des particules individuelles, la distribution granulométrique, la teneur en humidité et de la contrainte de cisaillement ([Lam et al., 2008b](#)).

Les impacts des propriétés chimiques sur la méthanisation se trouvent décrits dans la [section 1.2.2](#). Dans ce chapitre, on va se consacrer sur les paramètres physiques les plus

importants et leurs effets sur les propriétés rhéologiques, le fonctionnement des réacteurs en continu et la production de méthane ; parmi les paramètres physiques les plus importantes à étudier autant pour la production de méthane comme pour les aspects rhéologiques se trouvent la teneur en matière sèche (MS), la température, la taille et la forme des particules, la masse volumique apparente et la porosité intrinsèque et extrinsèque de la biomasse.

1.10.2.1 Teneur en MS

La matière brute (MB) d'un échantillon est constituée d'eau, de matière sèche composée elle-même de matière organique (MO) et de matière minérale (MM). La teneur en MS affecte la performance globale de la méthanisation en voie solide, une teneur élevée en MS réduit les cinétiques de dégradation du substrat et, par conséquent, la production de biogaz (Fernández et al., 2010). L'impact de la teneur en MS d'entre 10 et 35 % pour le traitement du carton a été déterminé par Abbassi-Guendouz et al. (2012), la production de méthane cumulée à 10 % de MS a été 194 mL CH₄ g_{MO}⁻¹, une réduction de cette valeur d'environ 90 % a été observé quand la teneur de MS monte progressivement à 35 % MS. Cette réduction de la dégradabilité s'explique par une réduction de l'hydrolyse pour des valeurs de MS d'entre 15 et 25 %, puis, des limitations majeures des transferts de masse entre le liquide et gaz à des taux de MS supérieures à 30 %.

Une teneur élevée en MS affecte également les propriétés physiques et rhéologiques des déchets solides digérés (Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992a, 1992b; Landry et al., 2004; Pimenova and Hanley, 2004; Samaniuk et al., 2011; Stickel et al., 2009; Viamajala et al., 2008; Zafari and Kianmehr, 2012). Le seuil d'écoulement des digestats solides a augmenté d'environ 230 à 1600 Pa avec des valeurs de MS de 22 à 37% (Garcia-Bernet et al., 2011b). Dans un autre travail, Ruys (2017) étudie le seuil d'écoulement de mélanges de fumier broyé, lisier et de l'eau avec teneur en matière sèche d'entre 6 et 18 % MS, le seuil d'écoulement des mélanges a augmenté d'environ 200 Pa à des valeurs proches de 1700 Pa. La distribution de l'eau (eau libre – eau liée) joue un rôle très important dans les mesures rhéologiques et le régime des échantillons entre biphasique et triphasique. Dans un autre exemple, le seuil d'écoulement et la viscosité des boues ont augmenté avec la concentration en solides (Baudez et al., 2011)

1.10.2.2 Température

La température est un paramètre qui affecte non seulement les cinétiques de dégradation de la méthanisation (section 1.2.1) mais aussi le comportement rhéologique des fluides. Il est bien connu l'effet que la viscosité dynamique de l'eau et d'autres fluides newtoniens diminue en fonction de la température. Plusieurs auteurs ont rapporté une diminution de la valeur de la viscosité le coefficient de consistance (k) avec l'augmentation de la température. Ainsi, ils ont trouvé une faible corrélation entre la température et l'indice de rhéofluidification (n) (Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992a; Chen and Shetler, 1983; Chen, 1986a; El-Mashad et al., 2005; Hreiz et al., 2017; Salehiyon et al., 2015; Tian et al., 2014). Ruys (2017) a mesuré les propriétés

rhéologiques du fumier pailleux broyé aux températures d'opération des réacteurs de méthanisation, le seuil d'écoulement a été réduit de 215 à 165 Pa avec l'augmentation de température entre 45 et 60°C, d'autre part les paramètres qui déterminent la viscosité comme le coefficient de consistance du fluide (k) et l'indice de rhéofluidification (n) ont présenté des variations très importantes dans cette gamme de température. La viscosité des mélanges de biomasse comme le lisier porcin a diminué avec l'augmentation de la température dans une gamme entre 10 et 60°C (Liu et al., 2015), la corrélation entre la viscosité et la température est décrite par l'équation d'Arrhénius :

$$\ln \eta = \ln A_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (1-6)$$

où, A_0 est un facteur pré-exponentiel (Pa s^{-1}), E_a l'énergie d'activation de l'écoulement (kJmol^{-1}), R la constante universelle de gaz ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température absolue en Kelvin (K).

1.10.2.3 Taille et forme de particules

Selon les prétraitements et procédés que la biomasse a subi, elle peut montrer des différences entre la taille (longueur, diamètre) et la forme de ses particules (cylindrique ou plat). Ces deux paramètres, ainsi que la teneur en MS déterminent autres propriétés physiques et rhéologiques tels que le seuil d'écoulement, la densité apparente, la capacité de rétention d'eau et la porosité. La taille des particules est généralement inversement proportionnelle à la densité apparente de la biomasse (Lam et al., 2008a). Des particules plus grandes entraînent des valeurs de porosité majeures et un meilleur drainage du liquide dans des procédés avec recirculation. En revanche, une taille réduite des particules permet d'augmenter la capacité de mélanger ou de pomper la biomasse. La réduction de taille (broyage) de la biomasse peut réduire ses propriétés rhéologiques (seuil d'écoulement, viscosité) et augmenter les cinétiques de réaction par l'augmentation du contact entre les phases liquide et solide (Dumas et al., 2015; Ruys, 2017). Le broyage industriel du fumier a réduit le seuil d'écoulement de 755,3 à 250,7 Pa et la viscosité apparente de 28,6 à 5,8 Pa.s (Fernandez et al., 2020). Malgré les bénéfices que la réduction de taille peut avoir pour la méthanisation, ce prétraitement de la matière implique des coûts très élevés qui impactent négativement le bilan financier des installations de méthanisation surtout à petite et moyenne échelle.

1.10.2.4 Masse volumique apparente

La masse volumique apparente est le rapport entre la masse et le volume occupé par un tas de biomasse (Lam et al., 2008b). Ce paramètre couplé à la teneur en MS et la taille de particules détermine la charge organique et le volume utile des digesteurs, particulièrement en méthanisation voie solide où les valeurs sont généralement inférieures à la masse volumique de l'eau (Wang et al., 2019). Selon Caicedo et al. (2017), des valeurs de masse volumique proches

de 1000 kg m⁻³ montrent des degrés élevés de tassement de la matière, une faible quantité de pores signifie des taux de percolation très limités et en conséquence, une inhibition de la production de méthane à des hautes valeurs de compaction de la matière. Une compaction excessive de la matière avec la présence des longues fibres (cas du fumier) pourrait entraîner des conséquences aussi sur la capacité d'écoulement de la biomasse, et donc la force nécessaire pour la cisailer ou la déformer serait aussi augmentée, cela reste toutefois une hypothèse sans vérification expérimentale.

1.10.2.5 Porosité intrinsèque et extrinsèque de la biomasse

La porosité représente la fraction de l'espace qui n'est pas occupée par du solide et qui est donc disponible pour les phases liquide et gazeuse. Cela inclut la porosité de chaque particule de solide (intrinsèque) et l'espace entre plusieurs particules (extrinsèque). La porosité permet la percolation du liquide à travers la biomasse, l'inoculation, la rétention d'eau et la maintenance des conditions chimiques favorables pour la dégradation du solide (Degueurce, 2016; Shewani et al., 2018, 2015). La porosité est fonction de la taille des particules individuelles de particules et de la compaction du tas de biomasse. Une réduction de la porosité de la biomasse pourrait impliquer un plus grand contact entre les particules solides et donc des forces de frottement plus importantes, augmentant ainsi la valeur des propriétés rhéologiques du matériau. En dépit de l'importance de la porosité de la biomasse dans la méthanisation voie solide, celle-ci reste très peu étudiée pour les biomasses et les digestats.

1.10.3 Appareils existants pour la mesure de la rhéologie des biomasses agricoles

La rhéologie des matériaux est une science qui a eu ses débuts avec l'analyse de matrices homogènes. Au fur et au mesure que les applications en génie procédés se sont intéressés au traitement des mélanges plus complexes en termes de composition et tailles de particules, cette science a cherché à s'adapter et à développer de nouveaux outils et appareils pour caractériser l'écoulements et la déformation de matrices hétérogènes avec la présence de particules plus grandes. Les premiers mesures rhéologiques sur des déjections animales à la ferme sans présence de pailles ou d'autres particules ont été menés avec des appareils rotatifs au niveau laboratoire (Chen and Shetler, 1983; Chen, 1986b, 1986a; Kuman et al., 1972). Les appareils rotatifs continuent à être les appareils les plus utilisés pour caractériser la rhéologie de la biomasse agricole (Schneider and Gerber, 2020). Parmi les instruments rotatifs les plus utilisés se trouvent le rhéomètre rotatif, le viscosimètre à torsion, le rhéomètre de mélange et le rhéomètre de couple (**Figure 1-19**), ces appareils sont utiles pour déterminer le comportement pseudo plastique des bouses animales avec le modèle connu comme la loi de puissance. La teneur en MS des échantillons analysés variée entre 4,2 et 18,6 %, lorsque la taille de solides reste limitée à moins de 10 mm (Pimenova and Hanley, 2004, 2003; Schneider and Gerber, 2020; Stickel et al.,

2009; Viamajala et al., 2008; Zafari and Kianmehr, 2012). Par ailleurs, Miccio et al. (2013) ont utilisé le Test de cisaillement d'anneau et le Test Arching pour déterminer la coulabilité de la biomasse très finement broyée.

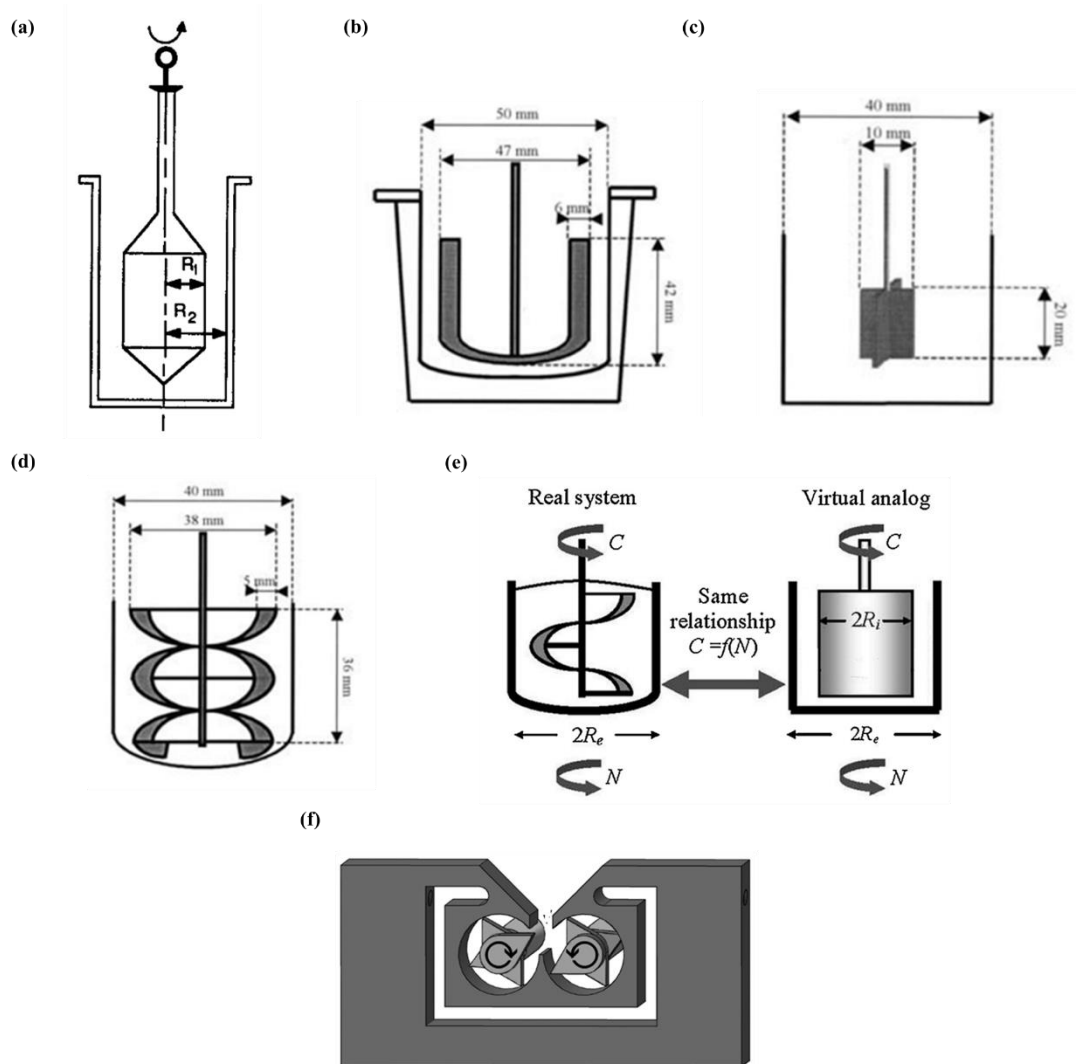


Figure 1-19 Rhéomètres conventionnels utilisés pour l'analyse de déjections animales et biomasse lignocellulosique très fine (a) viscosimètre à torsion (b) et (c) rhéomètre avec des pales à double paroi (d) rhéomètre de mélange, (e) Analogie de la couette (f) rhéomètre de couple (Adapté d'Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992; Aït-Kadi et al., 2002; Hreiz et al., 2017; Mohtaschemi et al., 2014; Samaniuk et al., 2012)

Étant donné la forte limitation des rhéomètres conventionnels par rapport à la taille de particules, des nouveaux appareils rotatifs avec des volumes d'échantillons plus conséquents sont apparus au niveau scientifique, tel c'est le cas du rhéomètre de grandes dimensions pour les substrats (RGDS) développé par Ruys (2017) et le rhéomètre à biomasse lignocellulosique (LCBR) développé par Klingenberg et al. (2017). Ces appareils ont la capacité de mesurer les propriétés rhéologiques des mélanges de biomasse avec de solides ou des fibres ayant entre 10

et 50 mm de taille (**Figure 1-20**). Le RGDS est équipé d'un motoréducteur qui peut tourner de 0 à 150 tours par minute, un couple-mètre capable de mesurer les couples entre 0-100 N/m, un jeu de pales spécifiques pour mesurer le seuil d'écoulement et la viscosité et 3 cuves pour avec des volumes 1, 8 et 60 L et des entrefers de 2, 4 et 8 cm ([Blanc and Hattou, 2018](#)). Malgré leur performance dans la caractérisation de la rhéologie de plusieurs mélanges au niveau agricole, ces appareils restent restreints à une utilisation au laboratoire et ne sont pas encore capables d'assurer la caractérisation sur le terrain de la plupart de fumiers issus de l'agriculture française avec des fibres de paille qui peuvent aller jusqu'à 20 cm de longueur.

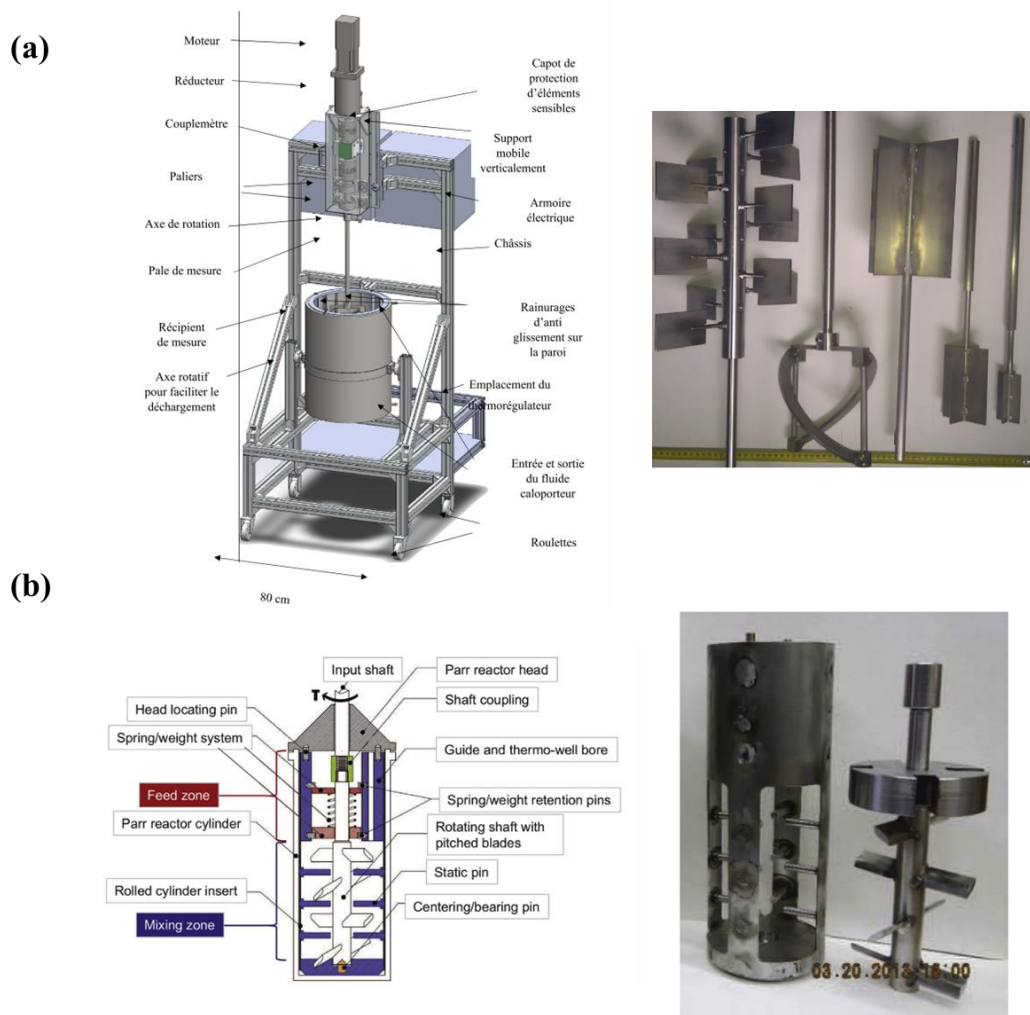


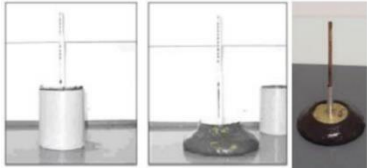
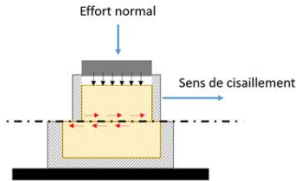

Figure 1-20 (a) Rhéomètre de grandes dimensions pour les substrats (RGDS) et mobiles développés par [Ruys \(2017\)](#) (b) Rhéomètre à biomasse lignocellulosique (LCBR) [Klingenberg et al. \(2017\)](#)

La complexité des mélanges de biomasse agricole, les tailles de particules et les grands volumes d'échantillons nécessaires pour faire une analyse représentative limitent l'utilisation des appareils rhéologiques rotatifs pour la caractérisation des matrices agricoles. Récemment, des applications originales de méthodes alternatives d'autres domaines scientifique (alimentaire, béton, sols) sont apparus pour l'analyse rhéologique de la biomasse solide avec la présence de

longues fibres. Cependant, pour la plupart de ces appareils le manque de validation scientifique limite leur utilisation extensive et l'application de protocoles standardisés et définis pour l'application agricole. En revanche, pour les domaines du béton et du sol, où l'utilisation de ce type d'outils est courante, ils existent des protocoles internationaux définis pour leur réalisation depuis presque un siècle. Les appareils ou outils alternatives pour l'analyse de biomasses sont à ce jour : le Slump test ou test d'effondrement, le v-funnel et la boîte de cisaillement. Les caractéristiques de ces appareils sont montrées dans le **Tableau 1-5**. Ces trois systèmes sont accompagnés des relations mathématiques qui permettent de déterminer certaines propriétés rhéologiques comme le seuil d'écoulement, la viscosité apparente, la cohésion et l'angle de frottement.

Il existe par ailleurs de multiples outils et appareils dans les domaines du sol, béton et alimentaire qui pourraient être appliqués à l'analyse rhéologique de la biomasse avec des particules solides de plus de 5 cm. Quelques uns ont déjà été testés avec succès pour l'analyse du fumier, cependant l'analyse des données et l'interprétation physique et mathématique restent encore très limitées, c'est le cas des systèmes de carottage, le pénétromètre et la foëne ([Devaux et al., 2006](#)), ces appareils et d'autres ont un fort potentiel d'adaptation et d'application pour l'analyse rhéologique de la biomasse comme le L-box, le consistomètre de Botswick, le viscosimètre à billes, le viscosimètre à tube, l'analyse du diamètre d'effondrement en Slump test et le flume test ([Gao and Fourie, 2015a](#); [González-Taborda et al., 2017](#); [Nguyen et al., 2006](#); [Perona, 2005](#); [Schneider and Gerber, 2020](#); [Sung Choi et al., 2016](#))

Tableau 1-5 Test de détermination rhéologique alternatives existantes démunis des systèmes rotatifs et appliquées à la biomasse agricole

Appareil ou outil	Montage expérimentale	Avantages	Limitations	Références
<p>Slump Test ou Test d'effondrement</p> <p>Un échantillon est placé dans un conteneur cylindrique ou conique. Lorsque le conteneur est retiré, l'échantillon s'effondre par gravité. La hauteur finale de la matière est liée au seuil d'écoulement (τ_c).</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Test rapide et facile à développer sur le terrain • Facile à construire et économique, pas d'automatisation requise • Possibilité de mesurer des échantillons avec une valeur très haute de seuil grâce à la possibilité d'appliquer du poids sur l'échantillon. • Raisonnement mathématique déjà réalisé et facile à implémenter 	<ul style="list-style-type: none"> • Volume de chambre encore trop petit pour des fumiers pailleux et ses digestat. • Détermination de la masse volumique apparent qui peut faire varier facilement les résultats du test 	<p>(Fernandez et al., 2020; Garcia-Bernet et al., 2011b)</p>
<p>Boîte de cisaillement</p> <p>Système constitué de deux demi-boîtes rectangulaires indépendantes et superposées horizontalement, correspondant au plan de cisaillement. La méthode permet de déterminer la cohésion (c) et l'angle de frottement (φ) de la biomasse.</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Test rapide et facile à développer en laboratoire et en terrain • Raisonnement mathématique déjà réalisé • Facile détermination du domaine de rupture de l'échantillon pour plusieurs efforts normaux (droites de Coulomb) 	<ul style="list-style-type: none"> • Besoin d'outils d'automatisation. • Chambre trop petite pour l'analyse de substrats agricoles 	<p>(Landry et al., 2004; Wu et al., 2011)</p>
<p>V-funnel</p> <p>Dispositif pour la détermination du temps d'écoulement d'un échantillon et de sa viscosité.</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Test rapide et facile à développer en laboratoire et en terrain • Raisonnement mathématique déjà réalisé • MS entre 10 et 12 % • Aucun système d'automatisation nécessaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Non applicable pour des échantillons ni très liquides ni très solides • Taille de particule limitée à quelques centimètres 	<p>(Fernandez et al., 2020)</p>

1.11 Simulation de la méthanisation en voie solide en continu

La simulation mathématique des procédés est désormais considérée comme un pas très important pour la validation, l'analyse, le contrôle et l'optimisation des procédés. Une simulation correcte permet de concevoir des installations virtuelles et d'appréhender les procédés de la méthanisation en ayant une vision plus approfondie des différents mécanismes biologiques, chimiques, physiques et rhéologiques impliqués et entrelacés les uns les autres. La simulation en amont présente de réels avantages dans le développement des procédés parce qu'elle permet de minimiser le travail expérimental, ce qui se traduit par une économie de ressources économiques et de temps.

1.11.1 Simulation physico-chimique de la méthanisation en voie solide

Les procédés biochimiques peuvent être modélisés selon plusieurs objectifs ou selon les paramètres qui veulent être optimisés ; par exemple dans le cas particulier de la méthanisation il existe des modèles qui décrivent les paramètres biochimiques et les paramètres physicochimiques et d'autres qui vont se consacrer aux aspects liés à l'écoulement dans des procédés de transport et de mélange. *L'Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)* a été le premier modèle capable de décrire avec succès la digestion anaérobie en voie liquide (Batstone et al., 2002), il continue à être le modèle le plus utilisé dans la recherche en modélisation de la méthanisation. Différents modèles de la méthanisation en voie solide ont été développés au cours des dernières décennies pour améliorer la conception de ce type de procédés, cependant, il n'existe pas encore de modèle généralisé pour la méthanisation en voie solide. En effet, ce type de méthanisation continue à être réalisé de façon relativement empirique et n'a pas suffisamment d'outils de suivi à sa disposition pour un contrôle précis du procédé, en conséquence, les données nécessaires pour la création de modèles efficaces et robustes restent restreintes. Par ailleurs, la présence de la phase solide limite les transferts de masse ce qui influence de façon significative les cinétiques de réactions. Malgré ces limitations, des modèles créés à partir de simplifications ou modifications du modèle AMD1 ont réussi à modéliser la méthanisation en voie solide (Batstone et al., 2006; Bollon et al., 2011; Liotta et al., 2015), c'est le cas particulier par exemple du modèle AM2, il s'agit d'un modèle en deux étapes (correspondant à deux réactions biologiques en cascade d'où son nom) décrivant notamment les processus d'acidification et de méthanisation (Benyahia et al., 2010; Donoso-Bravo et al., 2014). D'autres modèles théoriques, empirique et statistiques, avec leurs caractéristiques et hypothèses ont été répertoriés par Xu et al. (2015). Récemment, Donoso-Bravo et al. (2018) ont étudié l'implémentation du modèle ADM1 appliquée au modèle conventionnel REP en utilisant un système d'équations différentielles ordinaire (ODE), ce modèle a légèrement surpassé les approches de mélange non idéal utilisés dans les systèmes de type réacteurs parfaitement mélangés. Malgré ces avancées dans la modélisation de la méthanisation en voie solide, ils sont encore limités pour décrire

complètement les différents phénomènes physico-chimiques et biologiques associés dans un réacteur voie solide continue, il est donc nécessaire de continuer à développer des modèles permettant d'étudier et d'optimiser les rendements en méthane produit par les systèmes continus en voie solide.

A cause de leur géométrie allongée, les réacteurs de méthanisation en voie solide continue sont fréquemment associés, de manière un peu abusive, à un mode de fonctionnement type réacteur à écoulement piston (REP ou *plug flow reactor* en anglais), néanmoins, le fonctionnement horizontal ou vertical du système ne signifie pas nécessairement que le flux et les cinétiques de réaction correspondent à celles d'un piston. Dans un REP idéal, la distribution de la concentration n'est pas uniforme dans tout le réacteur puisqu'il n'y a pas de mélange longitudinal des substrats en cours de digestion. En génie de procédés, la classification du mode de fonctionnement d'un réacteur continu doit être réalisé par une Distribution de Temps de Séjour (DTS). Cette méthode d'analyse de réacteurs permet de bien distinguer entre un mode de fonctionnement de type parfaitement mélangé (RPM) ou REP. En effet, certains auteurs ont démontré que les réacteurs munis avec un agitation pneumatique (Dranco et Arkometha décrits dans la section 1.4.2.3) sont loin d'être des pistons et ont reçu plutôt l'appellation de réacteur parfaitement agités en série, en raison des compartiments physiques internes (Álvarez et al., 2018; Benbelkacem et al., 2013; Donoso-Bravo et al., 2018; Doods, 2017). Cette classification reste à réaliser pour les autres technologies de méthanisation en voie solide continue qui opèrent avec des axes d'agitation ou sans agitation afin de proposer des modèles efficaces pour leur simulation.

1.11.2 CDF appliqué à la méthanisation solide

La mécanique des fluides numérique (MFN) ou Computational Fluids Dynamics (CFD) consiste à étudier la déformation de la matière ou d'un fluide par la résolution numérique des équations et des modèles rhéologiques les gouvernants. La CDF a été utilisé pour étudier les phénomènes de mélange dans les réacteurs de méthanisation afin d'estimer les besoins d'énergie des systèmes de brassage (Hou et al., 2016; López-Jiménez et al., 2015; Wu, 2013; Zhang et al., 2014; Zhong et al., 2016). Dans la méthanisation en phase solide, la CFD a été aussi utilisée pour étudier les phénomènes de percolation et de la répartition de la phase liquide au sein de ces réacteurs batch (Shewani et al., 2015). La tortuosité de l'écoulement de l'eau à travers d'un tas des fibres avec différentes porosités a été aussi caractérisée en utilisant des outils CFD (Vallabh et al., 2011). Dans le cas particulière des REP de méthanisation en voie solide, les application se sont consacrées à l'étude des systèmes de mélange (Lübken et al., 2013; Rasouli et al., 2018) sans considérer les contraintes dans le déplacement horizontal des matières brutes. La méthanisation de la biomasse agricole lignocellulosique en méthane n'est quasiment pas étudiée dans le cadre de la mécanique des fluides. Afin de pouvoir établir des modèles CFD efficaces capables d'apporter des connaissances sur l'écoulement dans les procédés en voie solide de type couloir,

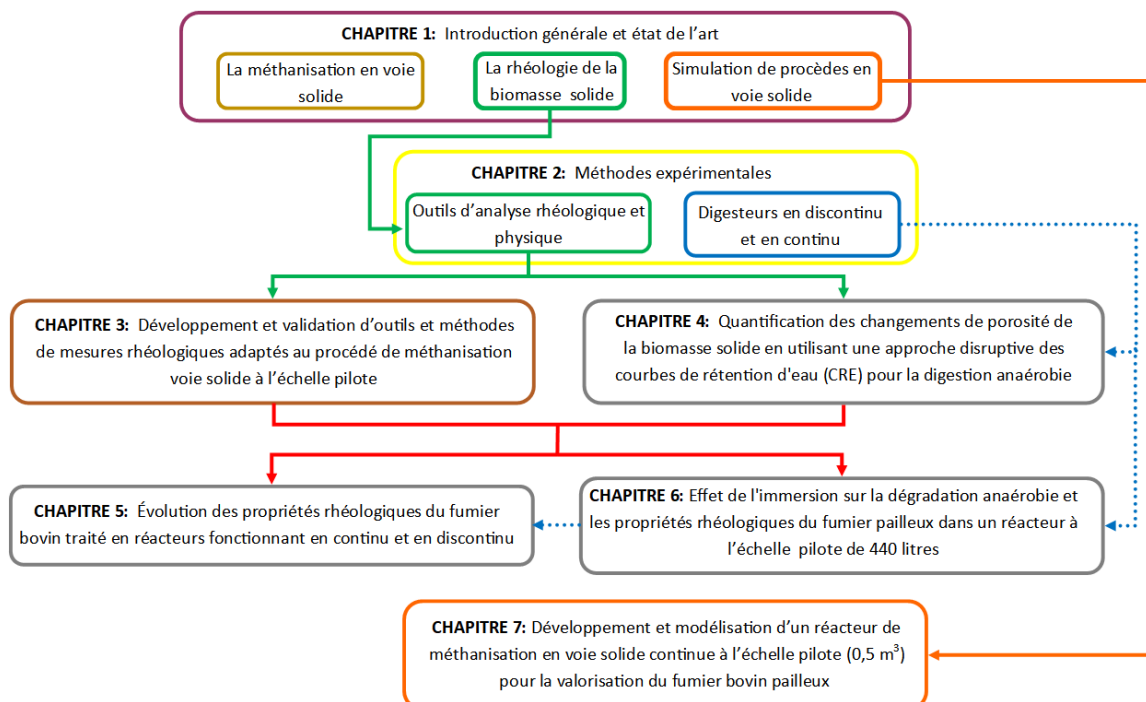
il est nécessaire d'abord d'investiguer scientifiquement le développement d'outils de caractérisation rhéologique de la biomasse brute. Le développement d'un système de modélisation multiphysique entre la CFD et les modèles biochimiques comme l'ADM1 semble encore loin pour des applications dans la méthanisation continue en voie solide.

1.12 Objectifs et structure de la thèse

Afin d'apporter des solutions aux problématiques liées au développement de la méthanisation en continu et plus particulièrement à la technologie Easymetha, ce travail a été subdivisé en plusieurs chapitres, chacun avec un objectif spécifique et correspondant à un article scientifique publié, soumis ou en cours de soumission, ces objectifs peuvent être considérés comme des petits pas d'un chemin parcouru pendant 3 années. Un schéma général de la structure de cette thèse et ses principales parties est montré dans la **Figure 1-21**.

Le **chapitre 1** présente un état de l'art qui a permis de contextualiser la méthanisation au niveau de l'Union Européenne, de la France et plus particulièrement de la Région des Hauts-de-France. La méthanisation, chacune de ses étapes et les paramètres chimiques intervenant sur le procédé a été définie. La rhéologie de la biomasse agricole brut et ses relations avec les paramètres chimiques ont été aussi définies. Ensuite on a montré les technologies existantes de méthanisation en voie solide en faisant un focus spécial sur les systèmes en continu, finalement on a défini les points bloquants de ces technologies, notamment pour la technologie Easymetha. Ensuite, le **chapitre 2** a montré les principales matériels méthodes analytiques utilisées dans l'ensemble de cette thèse, chaque méthode sera détaillée pour chaque chapitre, ainsi comme les digesteurs en discontinu et continu développés et opérés au cours de ces travaux.

Figure 1-21 Structure de la thèse



Les **chapitres 3 et 4** présentent le développement des nouveaux outils et méthodologies pour l'analyse physique et rhéologique des biomasses présentes dans la méthanisation voie solide continue. Le **chapitre 3**, concerne la conception et la validation de trois méthodes d'analyse

rhéologique alternatives pour mesurer les propriétés rhéologiques (seuil d'écoulement, viscosité, cohésion et angle de frottement) de la biomasse ainsi que sa coulabilité. Un Slump Test, un consistomètre et une boîte de cisaillement de grands volumes (>10 L) ont permis de caractériser les propriétés rhéologiques des mélanges artificiels de fumier pailleux brut et broyé. Dans le **chapitre 4** sont abordés le développement et l'application d'une méthode de courbes de rétention d'eau (WRC) pour la détermination de l'évolution de la distribution de pores pour du fumier traité dans des réacteurs batch en discontinu de 60 L et sacrifiés à différents moments pendant la méthanisation. La caractérisation des pores est faite sur la base de sa fonctionnalité (drainage et rétention) et sur le degré de liaison avec les particules solides. Les outils et méthodes développés dans le chapitre 3 et 4 seront utilisés dans des chapitres 5 et 7 pour mesurer le changement de propriétés physiques du fumier bovin dû à son traitement anaérobie.

Le **chapitre 5** est consacré à l'analyse de l'évolution des propriétés rhéologiques dans des réacteurs fonctionnant en continu et en discontinu en utilisant les outils développés et calibrés pendant les chapitres précédents. Des échantillons du solide ont été analysés à différents endroits d'un réacteur de méthanisation en voie solide continue. Additionnement, les réacteurs batch sacrifiés en discontinu de 60 L ont fourni les échantillons pour l'analyse des transformations rhéologiques au cours de la digestion.

Le **chapitre 6** établit l'effet de l'immersion, de l'absence de recirculation de la phase liquide et de la hauteur du massif solide sur la dégradation de la matière et ses propriétés physiques et rhéologiques en fonction de la hauteur. Pour ce faire deux colonnes de digestion de 2,5 m de hauteur et 440 L de volume total ont été construites. Deux niveaux d'immersion ont été testés permettant de mettre en évidence le faible besoin de recirculation du liquide une fois que le massif solide est immergé dans la fraction liquide. L'importance de ce paramètre pour les systèmes de méthanisation en continue et alimentés avec des substrats bruts est discuté, l'immersion peut favoriser la formation des joints hydrauliques en entrée et sortie de réacteur et le déplacement horizontal de la matière. Le chapitre 6 a apporté une base solide pour le prochain objectif qui porte sur le dimensionnement et la mise en opération d'un pilote de méthanisation en continu avec une conception le plus proche possible du procédé Easymetha.

Afin d'apporter une solution technologique la plus complète possible aux verrous de la technologie Easymetha et s'appuyant sur les résultats des chapitres précédents, le **chapitre 7** décrit le développement d'un nouveau système de méthanisation à l'échelle pilote. Ce système consiste en un digesteur horizontal alimenté en continu avec de la biomasse brute, ce nouveau réacteur comporte un volume de 500 L où la matière avance sur une longueur de 2 m. Ce pilote a été opéré en continu durant 100 jours, son fonctionnement a montré l'aptitude et la résilience de ce système pour la valorisation du fumier non broyé. Additionnement, un outil de simulation et prédiction du comportement du débit de méthane à partir des données en batch a été créé pour le suivi du pilote.

Le **chapitre 8** offre une conclusion générale des principaux résultats de cette thèse et donne des perspectives pour des futurs travaux. Finalement, le **chapitre 9** présente toutes les références bibliographiques de ce manuscrit.

2 Matériels et méthodes

2.1 Description des biomasses et *inocula*

Le fumier pailleux non broyé, la paille de blé et l'ensilage de maïs ont été collectés dans la litière et la zone d'ensilage de l'exploitation laitière de l'Institut Polytechnique UniLaSalle Beauvais (France) selon le protocole d'échantillonnage proposé [Gy \(1998\)](#). Le fumier pailleux à longues fibres a été utilisé comme matière première pour les expérimentations réalisées de méthanisation dans ces travaux de thèse. La litière utilisée dans cette ferme était de la paille de blé non broyée et contenant de longues fibres ($> 0,20$ cm). Une autre litière de paille broyée a été collectée à partir d'un système de litière automatique (Stromatic-Allemagne) dans une ferme laitière située à Talmas (France). Ce système est équipé d'un broyeur à marteaux qui a entraîné la réduction de taille des fibres (< 5 cm de longueur). Le lisier utilisé comme *inoculum* a été obtenu de la cuve à lisier placée en dessous du bâtiment laitier de la ferme de l'Institut polytechnique UniLaSalle Beauvais. La caractérisation physicochimique du lisier a révélé un *inoculum* fonctionnel et stable.



Figure 2-1 Fumière de la Ferme du Bois d'UniLaSalle Beauvais (France)

2.2 Caractérisation physico-chimique

2.2.1 Matière sèche et matière organique

La matière brute (MB) d'un échantillon est composée d'eau et de matière sèche (MS), elle-même constituée de matière minérale (MM) et de matière organique (MO). La détermination de ces taux de matières va se faire par la méthode gravimétrique et pesées différentielles après passage à plusieurs températures ([APHA, 2017](#)).

La détermination de la MS va se faire après une mise à l'étuve de l'échantillon à 105°C pendant 12h. Ce passage va conduire à l'évaporation de l'eau contenue dans la matrice. La détermination de la MO va ensuite être effectuée lors d'un passage de la matière sèche dans un

four à moufle à 550°C pendant 2 h. Il va éliminer la matière organique et donc garder la matière minérale. On peut alors en déduire le taux de MO à partir des différentes pesées effectuées.

Appareils utilisés

- Etuve à 105°C : Memmert, Allemagne
- Four à moufle à 550°C : Nabertherm, Allemagne
- Balance de précision +/- 0,001g : Mettler Toledo, Suisse
- Balance +/- 0,1g : Mettler Toledo, Suisse

2.2.2 pH et conductivité

La mesure de la conductivité d'une solution repose sur une différence de conductivité entre une deux électrodes planes. La conductivité va varier en fonction de la concentration en ions dans la solution. Elle est exprimée en mS.cm⁻¹ ou µS.cm⁻¹ (APHA, 2017). Pour la mesure du pH, une sonde va générer une tension électrique U lorsqu'elle va être en contact avec une solution aqueuse. L'équilibre entre la solution aqueuse et la tension électrique générée par la sonde représente une fonction affine $U = a - b \cdot \text{pH}$ avec a et b des coefficients dépendant des électrodes de la sonde, des solutions et de la température. L'étalonnage du pH-mètre ajuste les coefficients dépendant de la nature des électrodes, des solutions, de la température. L'étalonnage du pH-mètre ajuste ces valeurs (APHA, 2017).

Appareils utilisés

- Conductimètre : Mettler Toledo, Suisse
- pH-mètre : Mettler Toledo, Suisse

Réactifs utilisés

- Solution étalon pH=7 et pH=4 : Starlab, Espagne KCl à 3 mol.L⁻¹ : Mettler Toledo, Suisse
- Solution d'étalonnage (1413 µS.cm⁻¹ ; 12,88 mS.cm⁻¹) : Mettler Toledo, Suisse

2.2.3 Acides gras volatils (FOS) / Capacité tampon (TAC)

Le dosage FOS/TAC est une technique permettant de déterminer la capacité tampon de l'échantillon ainsi que la quantité d'acides gras volatils totaux. Le FOS représente la quantité d'acides gras volatils (AGV) de l'échantillon et le TAC, sa capacité tampon. Le pH de l'échantillon est dans un premier temps abaissé jusqu'à 5 par ajout d'acide sulfurique. Le volume d'acide permet de déterminer la capacité tampon de l'échantillon. Puis le pH est abaissé à 4,4 et permet d'obtenir la quantité d'acides gras volatils de l'échantillon (Nordmann, 1977).

Appareils utilisés

- Titrateur automatique : Mettler Toledo, Suisse
- Centrifugeuse : Eppendorf, Allemagne
- Balance +/- 0,1g : Mettler Toledo, Suisse

Réactifs utilisés

- H₂SO₄ à 0,5 ou 0,05 mol.L⁻¹
- Eau distillée

$$\begin{aligned} TAC &= \text{Volume } H_2SO_4 \text{ ajouté pour attendre le pH 5 (mL)} * 250 \\ &= \text{mg } CaCO_3. L^{-1} \end{aligned} \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} FOS &= (\text{Volume } H_2SO_4 \text{ ajouté pour attendre le pH 4.4 (mL)} * 1,66 - 0.15) \\ &* 500 = \text{mg } LHAc. L^{-1} \end{aligned} \quad (2-2)$$

2.2.1 Masse volumique apparent - Porosité sèche et humide - Perméabilité

Un échantillon sec ou humide est placé dans un perméamètre cylindrique construit en plastique (diamètre interne 0,26 m, hauteur totale 0,25 m) jusqu'à atteindre une hauteur solide d'environ 0,2 m. Afin d'éviter les changements de volume de l'échantillon au cours de l'étape suivante, le volume initial de l'échantillon a été fixé à l'aide d'une grille à ouverture métallique sur le dessus de l'échantillon. La densité apparente sèche et humide a été déterminée en utilisant le rapport masse-volume dans une forme cylindrique. L'analyse de masse volumique apparent et de porosité a été faite en duplicata pour chaque échantillon.

$$\rho_{s\grave{e}che} = \frac{\text{Masse d'échantillon sèche } (W_{s\grave{e}che})}{\text{Volume d'échantillon sèche } (V_{s\grave{e}che})} \quad (2-3)$$

$$\rho_{humide} = \frac{\text{Masse d'échantillon humide } (W_{humide})}{\text{Volume d'échantillon humide } (V_{humide})} \quad (2-4)$$

La porosité totale sèche ($\epsilon_{s\grave{e}che}$) et humide (ϵ_{humide}) ont été mesurées en divisant l'eau saturée par le poids total de l'échantillon sec et humide comme suit (André et al., 2015a; Lam et al., 2008b):

$$\epsilon_{s\grave{e}che} = \frac{\text{Masse d'eau pour saturer } (W_{sw})}{\text{Masse d'échantillon sèche } (W_{s\grave{e}che}) + \text{Masse eau pour saturer } (W_{sw})} \quad (2-5)$$

$$\varepsilon_{humide} = \frac{\text{Masse d'eau pour saturer } (W_{SW})}{\text{Masse d'échantillon humide } (W_{humide}) + \text{Masse d'eau pour saturer } (W_{SW})} \quad (2-6)$$

Le perméamètre décrit auparavant a été utilisé pour déterminer la perméabilité de chaque échantillon. La même procédure de remplissage a été effectuée et de l'eau du robinet a été ajoutée jusqu'à la limite du perméamètre (0,25 m). Ensuite, on a laissé l'eau percoler l'échantillon et les variations du niveau d'eau avec le temps ont été enregistrées à l'aide d'un téléphone portable (un plus 6,0). La vidéo a été analysée à l'aide du logiciel DaVinci afin de mieux estimer le temps de descente de l'eau. L'équation suivante a permis de déterminer la perméabilité à l'eau ($m \text{ s}^{-1}$).

$$K = \frac{H_{biomasse}}{t} * \ln \left(\frac{h_{o_water}}{h_{f_water}} \right) \quad (2-7)$$

où $H_{biomasse}$ est la hauteur de la biomasse (m), t est le temps enregistré (s), h_{o_water} et h_{f_water} étaient respectivement la hauteur d'eau initiale et finale (m). Cette analyse a été fait 5 fois pour chaque échantillon.

2.2.2 Teneur en fibres

Le dosage de la teneur en fibres par un appareil Fibretherm (Gerhardt, Allemagne) mettant en œuvre différentes hydrolyses et des étapes de séchage a été mis au point sur les déchets d'origine agricole. Une hydrolyse neutre, deux hydrolyses acides puis une étape de calcination permettent par différence de masse après séchage de quantifier la teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine (NF V18-122, 2013; van Soest et al., 1991). Des triplicatas sont effectués et les résultats sont exprimés en pourcentage de la matière brute.

2.2.3 Distribution de la porosité (Macro, Méso et Micropores)

Une nouvelle adaptation de l'analyse de la courbe de rétention d'eau (CRE) est utilisée pour caractériser la distribution des pores de biomasses lignocellulosiques en macropores, mésopores et micropores. L'analyse CRE est composée d'une analyse de drainage (DA) et d'une analyse thermogravimétrique (TGA). Deux répétitions sont faites et chaque fraction est exprimé comme pourcentage du volume d'échantillon (**Annexe 4**).

Appareils utilisés

- Perméamètre cylindrique (diamètre intérieur 0,26 m, hauteur totale 0,25 m)
- HD150 balance (My Weigh, United States, precision ± 20 g)
- Thermobalance Mark 160Top-Ray (BEL Engineering)

2.3 Caractérisation rhéologique

2.3.1 Slump Test

Le Slump test consiste à mesurer la déformation d'un matériau induite par la gravité et sa propre masse. Les expériences ont été menées sur une surface de polyéthylène haute densité (HD-PE) (1 m^2). Un conteneur cylindrique en PVC (diamètre 20 cm, hauteur 34 cm, volume 10 L) est doucement rempli avec le matériau à analyser. Le conteneur est rapidement soulevé, ce qui a permis l'effondrement et la déformation du matériau. Une plaque de disque (0,25 kg) du même diamètre que le cylindre a été utilisée pour éviter que le matériau n'adhère au périmètre interne du cylindre et ajouter une contrainte verticale. Deux types d'analyses ont été effectuées : l'analyse de la hauteur d'affaissement et l'analyse du diamètre d'épandage, qui donnent respectivement accès au seuil d'écoulement et la viscosité. Toutes les analyses ont été effectuées en duplicata (**Annexe 1**).

2.3.2 Consistomètre

La mise à l'échelle du consistomètre de Bostwick en PVC a été réalisée dans notre laboratoire. La chambre rectangulaire (14,7 L) m est remplie doucement avec le matériau. La hauteur totale de la chambre est de 0,5 m, dans ce travail la chambre a été remplie seulement à la hauteur de la rupture du barrage (0,2 m) simulant les conditions opérationnelles du consistomètre de Bostwick. La largeur du canal était de 0,25 m et la distance totale d'étalement de 0,75 m. Une fois l'échantillon chargé, la cloison du barrage est rapidement soulevée, permettant l'écoulement de l'échantillon. L'analyse vidéo a permis d'étudier le profil d'écoulement, le seuil d'écoulement et la viscosité. Toutes les analyses ont été effectuées en duplicata (**Annexe 2**).

2.3.3 Boîte de cisaillement

La boîte de cisaillement est constituée de deux demi-boîtes rectangulaires indépendantes superposées définissant un plan horizontal qui correspond au plan de cisaillement. Une boîte de cisaillement rectiligne a été construite dans notre laboratoire avec une surface de plan de cisaillement de $0,5 \times 0,3 \text{ m}$. La boîte de cisaillement contient un échantillon d'environ 60 L ou 30 L. Un capteur de force (H3C3-500 kg) fourni par ZEMIC avec un récepteur RS232 enregistre les changements de force pendant l'essai de cisaillement. Une fois installée, la boîte de cisaillement est doucement remplie manuellement ; l'effort normal souhaité est appliqué à l'aide de poids jusqu'à la pression de surface souhaitée sur l'échantillon. Quatre cisaillements avec des efforts normaux différents sont réalisés pour construire le domaine de rupture et déterminer la cohésion et l'angle de frottement de la matière (**Annexe 3**).

2.4 Mise en œuvre expérimentale

2.4.1 Etude des changements physiques et rhéologiques du fumier (réacteurs batch de 60 L)

Quatre réacteurs de 60L de volume total sont remplis avec 21 kg de fumier bovin et 22 kg d'inoculum sont introduits dans un réacteur en absence d'oxygène et thermostaté à 37 °C. Le ratio S/I mis en œuvre dans ces réacteurs est égal à 14. L'inoculum est recirculé du bas du réacteur vers le haut (100 L.h⁻¹, 2 min.2 h⁻¹). La quantité de biogaz produite est mesurée à l'aide des compteurs Ritter AMPTS I (Bioprocess Control, Suède). Les teneurs en méthane, dioxyde de carbone, oxygène et sulfure d'hydrogène sont mesurées quotidiennement au moyen d'un analyseur de gaz (Multitec 540, Sewerin, Allemagne).



Figure 2-2 60 L batch reactors avec recirculation de phase liquide

2.4.2 Etude des effets de l'immersion et les changements rhéologiques en fonction de la hauteur de la matière (réacteurs batch de 440 L et 2,5 de hauteur)

Deux réacteurs batch cylindriques sans recirculation de liquide ont été construits avec des tubes en chlorure de polyvinyle (PVC) (diamètre : 0,48 m ; hauteur : 2,42 m et volume total d'environ 440 L). La construction du montage expérimental et le schéma sont représentés sur la **Figure 2-3**. Deux ceintures chauffantes Vulcanic® 1000W ont été fixées autour des réacteurs cylindriques afin de régler la température. La température ambiante et la température interne ont été mesurées à l'aide de sondes fabriquées en laboratoire et équipées d'enregistreurs de données de température EL-USB. Une enveloppe en laine de verre (0,1 m d'épaisseur) a été utilisée pour éviter tout échange de chaleur avec l'environnement. Le débit de biogaz a été mesuré avec des compteurs de gaz BK-G2.5MT (Elster, Allemagne). Un analyseur de gaz (Multitec 540, Sewerin, Allemagne) a été utilisé quotidiennement pour déterminer la composition du biogaz (méthane CH₄, dioxyde de carbone CO₂, sulfure d'hydrogène H₂S et oxygène O₂).



Figure 2-3 Montage expérimental colonnes de 440 L

2.4.3 Développement d'un pilote de 500 L de méthanisation en voie solide continue

La section suivante comprenait tous les critères concernant la réduction d'échelle et la construction d'un réacteur pilote de laboratoire reproduisant le plus fidèlement possible la version 1.0 de la technologie Easymetha (Peultier, 2016). Le pilote est un outil essentiel pour le démarrage et l'optimisation des réacteurs à l'échelle industrielle.

2.4.3.1 Spécifications scientifiques et techniques

Le premier aspect à prendre en compte était la conservation des rapports de dimensions actuels autant que possible. Le volume de la zone de digestion aurait 26,6 m de longueur, 3,0 m de hauteur utile et 2,5 m de largeur, le pilote aurait dû au moins conserver le rapport hauteur/largeur du digesteur industriel Easymetha the (le rapport H_u/a est de 1,20). Ensuite, il doit avoir été un volume représentatif pour le traitement des fibres longues et de la biomasse, compte tenu de la taille des particules de la biomasse (fumier bovin non broyé), le volume du pilote doit avoir été adapté à la longueur des fibres du fumier ; le volume sélectionné doit également permettre l'observation et la caractérisation du déplacement de la matière. Ce mécanisme devrait être conçu en fonction des changements rhéologiques de la biomasse.

En ce qui concerne le matériau de la paroi intérieure, les parois des réacteurs Easymetha sont constituées de couches de fer, de ciment et de polyéthylène haute densité (PEHD) dans la couche intérieure. Les paramètres de frottement seront pris en compte ; il est donc important que les matériaux ressemblent le plus possible au réacteur d'Easymetha. Concernant le système de chauffage et l'isolation, même si le digesteur Easymetha actuel ne comporte pas de système de chauffage interne, la recherche et l'optimisation du procédé méthanisation en voie solide nécessitent un contrôle exhaustif de la température. Par conséquent, un système de chauffage

doit être envisagé pour le réacteur pilote avec un matériau d'isolation (polystyrène) pour maintenir le pilote dans des conditions appropriées. La phase liquide améliore la production de biogaz ; elle pourrait également faciliter le déplacement des matières à l'intérieur du réacteur. Par conséquent, un système de recirculation des liquides a été envisagé.

L'étanchéité du réacteur Easymetha est garantie par des mécanismes de siphon à l'entrée et à la sortie, afin de garantir la conservation de la phase gazeuse, des systèmes de siphon ont été envisagés. En conséquence, dans ce réacteur, un volume énorme de la phase solide sera immergé dans la phase liquide. En ce qui concerne les activités d'exploitation, toutes (alimentation, analyse...) auraient dû être prises en charge par une seule personne. Ainsi, les dimensions du pilote et le volume de travail doivent tenir compte de la normativité du laboratoire en fonction des activités et de la hauteur maximale.

L'avancement de la matière doit être observable et quantifiable, une surface supérieure transparente a été envisagée afin d'observer facilement le déplacement de la matière et les éventuelles zones de palissade. Une fois les caractéristiques rhéologiques des matériaux mesurées, la nécessité de systèmes mécaniques pour assurer le déplacement de la matière, dans ce cas la géométrie de la chambre d'entrée et un piston électrique ont été utilisés pour assurer le déplacement. Enfin, le pilote devrait envisager la possibilité d'échantillonner toutes les phases concernant le processus de méthanisation en voie solide. Les études de physique ou de rhéologie seront considérées comme des volumes d'échantillons solides jusqu'à 30 L pour l'analyse physique et rhéologique. Le **Tableau 2-1** présente les dimensions retenues pour le pilote.

Tableau 2-1 Dimensions retenues du pilote

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur
Hauteur totale	H	m	0.70
Hauteur utile	Hu	m	0.60
Largeur	a	m	0.40
Longueur	L	m	2.00
Volume total	Vt	m ³	0.56
Volumi utile	Vu	m ³	0.48
Rapport Hu/a	Hu/a	-	1.50
Rapport L/Hu	L/Hu	-	3.33
Rapport $Lt_{\text{Talmas}}/L_{\text{pilote}}$		-	2.7

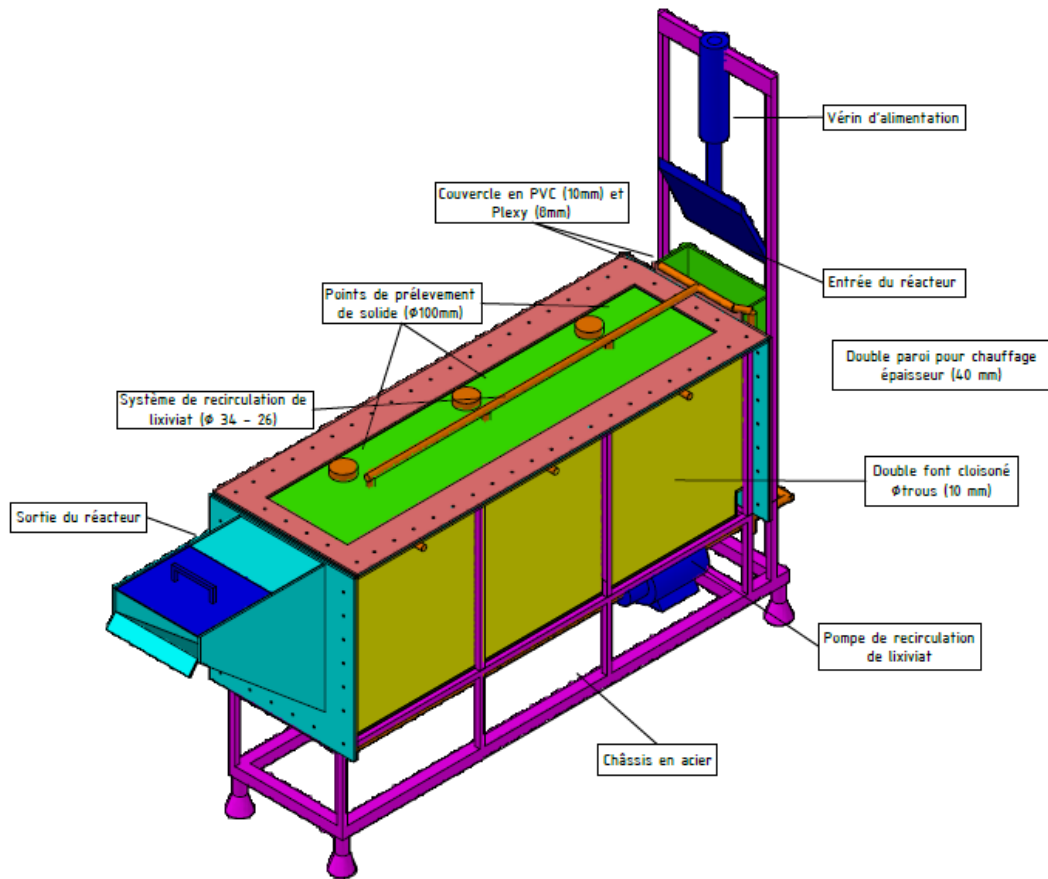


Figure 2-4 Schéma du réacteur de méthanisation en voie solide continue développé et du dispositif expérimental

Le réacteur pilote a été nommé :

Pilote de méthanisation en voie solide continue Easymetha® pour l'optimisation de la valorisation de la biomasse agricole

Une fois le volume et les dimensions du réacteur sélectionnés, une modélisation AutoCAD a été réalisée. La **Figure 2-4** Schéma du réacteur de méthanisation en voie solide continue développé et du dispositif expérimental montre le réacteur conçu. Des plans spécifiques du pilote ont permis la construction de celui-ci par une entreprise locale experte en modélisation plastique et structurelle.



Figure 2-5 Vues générales du pilote construit

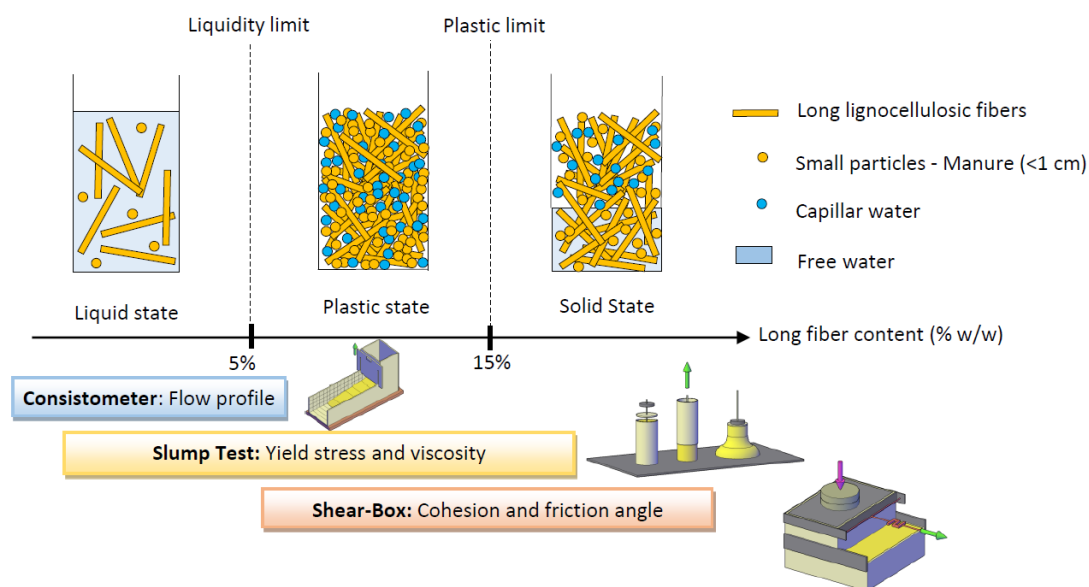


Figure 2-6 (a) PFR de la zone principale (b) Couverture supérieure, système de recirculation des liquides et points de prélèvement des solides et des gaz



Figure 2-7 (a) Emplacement de l'unité extérieure du laboratoire UniLaSalle (b) Système de chauffage et isolation

3 Développement et validation d'outils et méthodes de mesures rhéologiques adaptés au procédé de méthanisation voie solide à l'échelle pilote



Résumé

Le manque de caractérisation rhéologique de la biomasse à particules grossières limite la conception, l'exploitation et l'optimisation des procédés de digestion anaérobie sèche (D-AD) en continu. Dans ce travail, trois dispositifs rhéologiques alternatifs pour la détermination du comportement rhéologique de la biomasse grossière ont été mis à l'échelle et calibrés : le test d'effondrement, le consistomètre et la boîte de cisaillement. L'applicabilité et les limites de chaque dispositif ont été évaluées en utilisant des mélanges artificiels de paille-fumier de bovin préparés à partir de paille de blé (WS) brute et déchiquetée. Les résultats de l'essai d'affaissement et du consistomètre suggèrent que la limite d'élasticité augmente exponentiellement de 43 à 882 Pa avec l'augmentation de la teneur en paille de blé, ce qui réduit la fluidité. Les mesures de la cohésion et de l'angle de friction à l'aide de la boîte de cisaillement étaient comprises entre 1,39 et 3,17 kPa et 11,0 et 28,89° respectivement. Ce travail représente une avancée dans la mise en place de méthodes standardisées pour la détermination rhéologique de la biomasse grossière.

Publication sous forme d'article scientifique:

- *Development of devices for the determination of the rheological properties of coarse biomass treated by dry anaerobic digestion. Bioresource Technology Reports. 100686 (2021).*
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100686>

Publications sous forme de communication orale ou poster :

- *Mise en œuvre d'une boîte de Casagrande pour la caractérisation rhéologique de fumiers pailleux au cours de la digestion anaérobie en voie sèche. In : Journées de la Recherche et de l'Innovation 8-10 septembre 2020. Toulouse, France.*
- *Calibration et mise à l'échelle d'un test d'effondrement pour la détermination des caractéristiques rhéologiques des fluides viscoplastiques à particules grossières présents dans la méthanisation en voie sèche. In: 17ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nantes, France, octobre, 15-17. Récents Progrès en Génie des Procédés*
- *Adaptation de méthodes de mesure rhéologique pour la caractérisation de biomasse traitée par méthanisation en voie sèche : Coulabilité et rhéologie In : Journée Scientifique CODEGEPR – SFGP Sud-Est – 21 Novembre 2019 - INSA Lyon/DEEP – UCB Lyon 1/LAGEPP*

Faits saillants

- Trois dispositifs ont été adaptés et mis à l'échelle pour la détermination des propriétés rhéologiques de la biomasse brute
- La teneur totale en solides n'est pas le seul paramètre affectant le comportement rhéologique de la biomasse
- La taille et la porosité des particules jouent un rôle clé dans les propriétés rhéologiques
- La limite d'élasticité et la viscosité augmentent de façon exponentielle avec la teneur en particules.

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Bioresource Technology Reports

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/bioresource-technology-reports

Development of devices for the determination of the rheological properties of coarse biomass treated by dry anaerobic digestion

M.A. Hernandez-Shek^{a,b,c}, S. Mottelet^b, P. Peultier^c, A. Pauss^b, T. Ribeiro^{a,*}^a Institut Polytechnique UniLaSalle, Université d'Artois, ULR 7519, 19 Rue Pierre Waguet, BP 30313, 60026 Beauvais, France^b Université de Technologie de Compiègne, ESCOM, TIMR (Integrated Transformations of Renewable Matter), Centre de recherche Royallieu - CS 60 319, 60 203 Compiègne Cedex, France^c Easymetha, 6 rue des Hautes Cornes, 80000 Amiens, France

Highlights

- Three devices were adapted for rheological determination of coarse biomass
- Total solids content is not the only parameter affecting rheological behavior
- Particle size and porosity play a key role in rheological determination
- Yield stress increases exponentially with the coarse particles content.

Abstract

The lack of rheological characterization of coarse biomass limits the design, operation and optimization of continuous Dry Anaerobic Digestion (D-AD) processes. In this work, three alternative rheological devices for the determination of rheological behavior of coarse biomass were scale-up and calibrated; the slump test, the consistometer and the shear-box. The applicability and limitations of each device were evaluated using artificial mixtures of straw-cattle manure prepared using raw and shredded Wheat Straw (WS). The slump test and consistometer results suggest that the yield stress increases exponentially from 43 to 882 Pa with the WS content increase, reducing the flowability. Cohesion and friction angle measures using the shear-box were between 1.39 and 3.17 kPa and 11.0 and 28.89° respectively. This work represents an advance in the setting-up of standardized methods to the rheological determination of coarse biomass.

Keywords: Rheology; Lignocellulosic biomass; Complex fluid; Dry anaerobic digestion; Yield stress; Flowability

3.1 Introduction

The lignocellulosic biomass is defined as the biodegradable fraction of products and residues of biological origin, the term includes all the agricultural by-products and farm waste. The possibility of transforming lignocellulosic wastes into valuable products has given rise to many physicochemical and biological processes. Among them, the Anaerobic Digestion (AD) process is a microbial process in which organic matter is converted into biomethane by a bacterial consortium in anoxic conditions (Karthikeyan and Visvanathan, 2013; Sawatdeenarunat et al., 2015). Today, AD technologies have proved their versatility in producing renewable energy from biomass and from organic wastes, avoiding in this way, the harmful effects of greenhouse gas emissions from fossil energy production (Cadavid-Rodríguez and Horan, 2014). The rising demand for renewable energy and the physicochemical and biological variability of biomasses and organic wastes have led to the appearance of several AD technologies. These could be classified according to the Totals Solids (TS) content inside the reactor, the temperature of the process and the reactor type: Complete Stirred Tank Reactor (CSTR), Batch Reactor and Plug Flow Reactor (PFR). Wet Anaerobic Digestion (W-AD) treating biomass with fewer than 15% TS is the most popular technology in Europe (Kothari et al., 2014; Rocamora et al., 2020). In these systems, the low concentration of TS and the low-medium viscosity allow the use of stirred reactors for continuous biogas production. Despite the efficiency of W-AD and CSTR in the methane recovery from biomasses, this is not always adapted to all biomass types, principally coarse biomass. High reactor volumes, physical biomass pretreatments, pumping and mixing requirements made W-AD technologies profitable for very large agricultural operations but less suitable for small and medium biogas producers with lower investment capacities (André et al., 2018a).

In contrast to W-AD, Dry Anaerobic Digestion (D-AD) refers to systems treating concentrated biomass with more than 15% of TS. The fact of producing biogas from high-solid content biomasses makes these technologies very attractive for the treatment of agricultural by-products, green waste, farm waste and Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW) (Khalid et al., 2011; Rocamora et al., 2020). Considering the presence of coarse particles and high medium viscosity, mixed reactors are no longer a sustainable option, instead, Leach Bed Reactors (LBR) operated in batch are the most common D-AD technology for the treatment of straw cattle manure with commercial technologies such as Bekon, SEBAC and the Naskeo-Methajade, followed by continuous PFR technologies such as the DRACO, KOMPOGAS, VALORGA and the EASYMETHA Technologies (André et al., 2018a; Peultier, 2016; Rocamora et al., 2020). Given the possibility of feeding D-AD reactors with non-pretreated biomass, the lack of pumping and mixing systems and their reduced volume compared with W-AD technologies; D-AD seems to be a more attainable technology for small and medium producers treating farm and local biomasses.

Rheological issues have been highlighted as major technical and scientific limitations for both continuous and batch processes D-AD technologies (André et al., 2018a; Brambilla et al., 2013; Lague et al., 2005). Rheology concerns the study of matter deformation and flowability; rheological behavior of biomass would depend on the composition, the particle size and the physical properties (Dasari and Eric Berson, 2007; Lam et al., 2008a; Samaniuk et al., 2011). Conventional rheological determinations have already been successfully performed on concentrated animal slurry without the presence of coarse particles and long fibers. Depending on the TS content, this would behave as a Newtonian fluid or as shear-thinning fluid with a yield stress value (Hreiz et al., 2017; Keener et al., 2006; Landry et al., 2004; Stickel et al., 2009). However, in practice, animal slurry may contain coarse particles from the materials used as litter, which is basically lignocellulosic materials (straw, wood shaving, sawdust...) used to offer animal comfort, to avoid animal injuries and to keep dried the resting surfaces in animal sheds. The mixture of water, animal slurry and the lignocellulosic material would result in a new biomass material known in literature as spent livestock bedding or straw-cattle manure, which is an agricultural waste with a valuable energy recovery potential using D-AD process (Riggio et al., 2017b). In France for example, 70% of the total amount of wheat straw (WS) produced is used as animal bedding material, principally by dairy and beef cattle. Meaning a straw-cattle manure production estimated at 68.7 Mt/year representing a theoretical methane potential of $2.9 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{year}$ and 28.3 TWh of theoretical power generation (Degueurce, 2016).

In the literature, few data are available on the rheological behavior of coarse biomass. This is explained by the fact that conventional rotating rheometers are not well adapted to heterogenous biomass having coarse particles and long fibers. So far, designed rotational equipment allows determining the rheological properties of concentrated biomass containing particles of a maximal size of 2 mm to 3 cm. This is the case of the torque rheometer used to measure the rheological properties of industrially grinded corn stover and of the large size rheometer that has been used to measure the rheological characteristics of industrially shredded straw-cattle manure (Burlawar et al., 2019; Ruys, 2017; Samaniuk et al., 2012; Schneider and Gerber, 2020; Viamajala et al., 2008; Zafari and Kianmehr, 2012). All these studies agreed that concentrated biomass belongs to the category of yielding fluids and has a rheofluidifying behavior characteristic of non-Newtonian fluids where viscosity decreases non-linearly under a shear stress. Two rheological parameters are usually estimated: the yield stress (τ_0) which represent the stress required to initiate the flow of the material (Derakhshandeh et al., 2011), second is the apparent viscosity, which measures fluid's internal flow resistance. Unlike Newtonian fluids, this would depend on the shear rate for viscoplastic fluids. Despite its importance in rheological characterization of fluid, it appears to be poorly documented for coarse biomass in the literature.

Knowledge of flow behavior and rheological determinations are essential in the engineering design, modeling and operation of a process in which coarse biomass handling is involved (Lague et al., 2005). This especially limits the application of continuous D-AD. In PFR operation, matter is required to flow through the reactor volume to enhance biogas production. Therefore, rheological limitations must be measured and monitored to ensure accurate operation of the continuously fed anaerobic reactor and to measure the effect of pretreatment operations on the rheological behavior of the biomass. Fortunately, D-AD process is not the only field of knowledge concerned with the rheological determination of fluids incorporating coarse particles; the concrete industry, the food industry and the geosciences have also been concerned with this issue. In response, alternative rheological devices have been designed to achieve the rheological behavior of the studied matrices. Overall, the cement industry seems to have made the greatest advances in the development and international standardization of these devices; the slump test, the L-Box, V-funnel, J-Ring and sieve segregation are the most popular devices for determining the flowability and workability of fresh concrete (González-Taborda et al., 2017). The use Bostwick and Adams consistometers by the food industry to measure the consistency of viscoplastic fluids is longstanding (Perona, 2005). On the other hand, the use of Casagrande box and the ring shear test have been proved to be a suitable method for the cohesion and friction angle determination of soil aggregates (Bernard et al., 2016). The simplicity, the low-cost compared with rheological laboratory equipment and the possibility of carrying out these tests in field offer an interesting approach for the rheological determination coarse biomass.

Attempts have been made in order to adapt some of these devices to the rheological characterization of biomass. Baudez et al. (2002) have used a slump test for the characterization of pasty organic solids. Subsequently, Garcia-Bernet et al. (2011) used it for the yield stress determination of anaerobically digested biomass. The V-funnel and the Abrams cone from concrete industry have been used in the viscosity determination and yield stress of straw-cattle manure (Fernandez et al., 2020). No scientific evidence of the use of consistometers for biomass rheological characterization has been found in literature. Landry et al. (2004) have used a shear-box to determine the rheological properties of manure products, the limited sample volume of the shear box and the presence of coarse aggregates present in most of the samples may have been responsible for the inconclusive results. None of the previous studies has been able to determine rheological behavior on biomasses having long lignocellulosic fibers, which is the case for the usual substrates for industrial methane recovery by D-AD technologies.

The rheological behavior of coarse lignocellulosic biomass remains an open question. Therefore, the aim of this study was to adapt three alternative devices to the rheological characterization of coarse lignocellulosic biomass. For this purpose, prototypes of the slump test, the Bostwick consistometer and the shear-box devices were volume scale-up for the rheological analysis of coarse biomass. Analyses of simulated samples of straw-cattle manure

have allowed identifying the advantages and limitations of each device in characterizing the rheological behavior of biomass. Effects on physical and rheological characteristics due to changes in fiber length, TS content and the ratio of bedding material to animal slurry are discussed.

3.2 Theory and scientific background of rheological devices

3.2.1 Slump Test

The slump test was initially conceived for the empirical determination of consistency and workability of numerous mineral suspensions in the concrete industry by Duff Abrams in the early 20s. Since then, this is a standard technique widely used throughout Europe and Asia (ASTM, 2015). The slump test consists of measuring the deformation of a material induced by gravity and its own mass. Given the simplicity of the procedure and use of low-cost materials, this is one of the most popular methodologies to ensure different loads of concrete under field conditions (Domone, 1998). For its realization, a conical or cylindrical container is filled with the material to be tested. The container is rapidly risen allowing the collapse and deformation of the material. According to the rheological properties of the sample, two types of analyses can be performed (Figure 3-1a); analysis of the slump height and analysis of the spreading diameter, this last is often referred as spread flow test (BSI, 2010a). Mathematical and physical interpretation of the slump test results has made possible the correlation of its results with rheological properties of the materials. Hence, this has gained a special attention among the scientific community to determine the yield stress and the viscosity when the use of conventional rheometers is not sustainable given the presence of coarse aggregates and the need of carry out these measures in the field.

Since Abrams cone was the first experimental set-up developed, the conical shape has been more thoroughly studied and used than cylindrical shape in a slump test. The theoretical cone analysis relating the slump height with the yield stress was initially performed by Murata (1984). Chandler (1986) adapted the slump test to a cylindrical shape because of simplicity and easier filling of the container. Nevertheless, Chandler mathematical interpretation failed in the analytic correlation of the slump height with the yield stress. Successful outcomes in the experimental and analytical interpretation of cylindrical slump test were obtained by Pashias et al. (1996). According to their results, the velocity at which the container is lifted and the surface on which the test is undertaken do not affect the final slump height. These considerations might be correct for “true slump” analysis, however, in collapse or flow slump test the lifting velocity and the surface friction may play an important role in the results interpretation (Gao and Fourie, 2015b). A valuable asset of cylindrical shape over conical shape is the possibility of assembling additional weight on the top of the sample to increase pressure and the height of the slump, which allows the determination of high yield stress materials (Baudez et al., 2002). The cylindrical slump test has been used for the rheological characterization of concentrated biomass

which is the case of dry or semi-dry anaerobic digested biomass, effects of higher solid concentration and particle size over the yield stress have been studied by [Garcia-Bernet et al. \(2011\)](#) for biomass smaller than 50 mm using a sample volume of 1 L and the following cylindrical slump test model equation developed by [Baudez et al. 2002](#):

$$s = H_o - H_f = H_o + z_o - \frac{2\tau_o}{\rho g} \left(1 + \left(\frac{\rho g (H + z_o)}{2\tau_o} \right) \right) \quad (3-1)$$

$$z_o = \frac{m_o}{\rho \pi R^2} \quad (3-2)$$

Where the slump (s) is the difference between the initial (H_o) and final (H_f) height, this parameter directly depends on the water content and the aggregate shape and size distribution. g is the gravity, ρ is the density of the material, τ_o is the yield stress and z_o represents the equivalent height of the added mass. This last parameter is the relation between the added mass, the density and the surface area of the cylinder.

Regarding samples undergoing a collapse slump a second analysis can be performed; the slump flow test is performed in more “fluid” samples which would show the evolution of the initial diameter ([González-Taborda et al., 2017](#); [Saak et al., 2004](#)). Slump flow test is also a standardized method normed ([BSI, 2019](#)). In recent studies, [Bouvet et al. \(2010\)](#); [Liu et al. \(2018\)](#); [Sung Choi et al. \(2016\)](#) have performed and simulated the slump flow test considering the evolution of the spreading diameter as a function of time and its correlation with the rheological properties. The curve fitting on the spreading diameter-time evolution is executed by the equation:

$$D_n(t) = \alpha + \beta \ln(t + \gamma) \quad (3-3)$$

Where, D_n refers to the diameter evolution as a function of time, α is a constant, β is the slope of an increase in diameter over logarithmic time scale and γ is delayed period or the time taken until the material prescribes a linear deformation or flow. The delayed period is related to the yield stress of the material ([Gao and Fourie, 2015b](#)) which prevents the flow at the beginning of the experiment and the slope of the development period which is inversely influenced by the apparent viscosity ([Liu et al., 2018](#)).

3.2.2 Consistometer

Also called “Flum test or L-box” in the concrete industry or Botswick consistometer in the food industry, the consistometer is widely used to describe and analyze the flow behavior of viscoplastic suspensions (**Figure 3-1b**). It consists of a rectangular device composed of two parts: the sample chamber equipped with a dame brake and the canal of flowing ([Perona, 2005](#)). Research works for concrete suspensions have been conducted using a standard L-box ([BSI,](#)

2010b). To calculate the yield stress as a function of the spread length Nguyen et al. (2006) have developed the following equation:

$$\tau_o = \frac{\rho g l_o}{2L} \left(h_o + \frac{l_o}{2} \ln \left(\frac{l_o}{l_o + 2h_o} \right) \right) \quad (3-4)$$

Where τ_o is the yield stress, L is the spread length, h_o is the thickness of the deposit at $x=0$, l_o is the width of box, ρ is the density and g gravity. Shan et al. (2015) have proposed the presence of different zones in the consistometer profile while the experiment takes place. The hydraulic jump zone which is the nearest to the dam brake, the stable flow zone where the stable flow zone and a laminar flow zone are coupled, the sedimentation zone and the hydraulic drop zone. The physical and rheological properties of materials tested would modify the zones repartition, thus the distance achieved by the hydraulic drop zone.

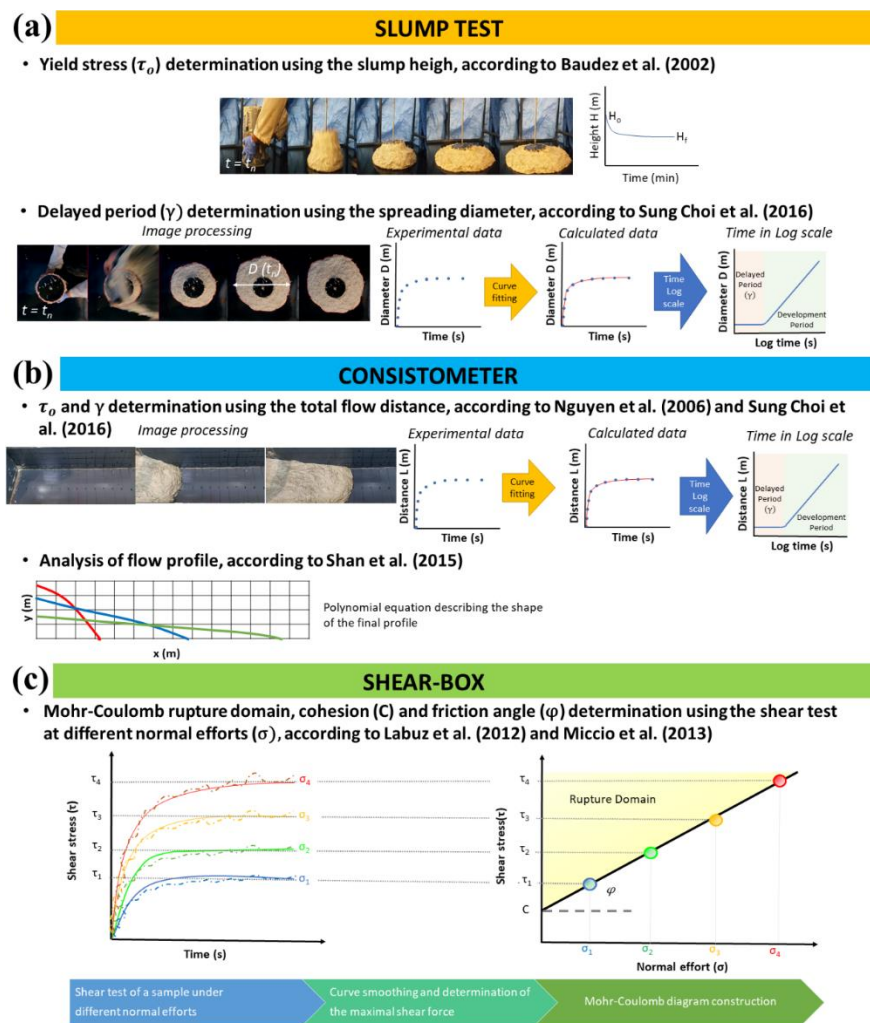


Figure 3-1 Procedures and analytical methods

3.2.3 Shear-box

Also named “Casagrande-box”, the shear-box consists of two independent rectangular half-boxes on a horizontal plane which corresponds to the shear plane. For its realization, a

sample is placed into the shear-box, then a normal effort is applied for compressing the sample. The upper box is tracked or pushed and the sample is sheared. Shear strength data is registered and analyzed to identify the maximal shear strength in which the sample is deformed. Finally, the sheared sample is taken out and the test will be performed with a new sample using different normal efforts. The results of the test are depicted using the Coulomb law expressing the rupture domain of a material (**Figure 3-1c**), the shear force (τ) directly depends on the applied normal effort (σ) and two intrinsic material characteristics: the internal friction angle (φ) and the cohesion (c) (Labuz et al., 2007).

$$\tau = \sigma \tan \varphi + c \quad (3-5)$$

Despite the potential of the shear-box characterizing rheology of different solid materials, its use remains dedicated to research on fine soils because of the limited sample shear plane area (from 5*5 cm to 10*10 cm). However, new shear-box size (from 30*30 cm to 50*50cm) has recently been implemented to determine shear strength of coarse aggregates such as ballasts (Bernard et al., 2016). A large volume shear box has been also used to determine landfill stability using a large shear-box having a shear plane area of 1*1.8 m and a working volume of 2 m³. Biologically treated, screened waste has shown friction angles from 33° to 38° (Kölsch, 2009). In an attempt for characterizing manure products, Landry et al. (2004) have performed measures of cohesion and internal friction angle using a shear-box 1.1L with non-screened samples, cohesion pressure and friction angle for cattle manure were around 3 kPa and 35° respectively. However, the presence of large aggregates and the limited volume of the box have been found responsible for inconclusive results.

3.3 Materials and Methods

3.3.1 Experimental set-up

3.3.1.1 Slump Test

The experimental device built for this research work is depicted in **Figure 3-2a**. A cylindrical PVC tube diameter 20 cm, height 34 cm and total sample volume of approximately 10 L was used as a sample chamber. This sample volume was identified as representative based on the heterogeneity of the biomass, the presence of long lignocellulosic fibers and the manipulability of the test. The cylinder mass was increased by adding iron bars in order to avoid leaks of material before the test realization. All the experiments were conducted over a high-density polyethylene (HD-PE) surface of 1 m². A disk (0.25 kg) of the same diameter of the cylinder was used to prevent the material from sticking to the inner perimeter of the cylinder. Weights (2 – 10 kg) can be loaded on the disc plate in order to increase the z_0 in **Eq. (3-2)** and determine high yield stress matrices. At first, the cylinder was gently filled using the hands and trying to avoid air cavities in the sample. Once the disc plate and the weights were mounted and

the cylinder chamber was removed allowing the collapse and flow of the material. A graduated vertical axis (1 cm diameter – 0.4 m height) was used to measure the final slump height. The final slump was measured 30 min after the start of the test. This experimental time was chosen on the basis of previous experiments, the results suggesting that more than 95% of the slump height was reached in this time. Once the slump height was measured, **Eq. (3-1)** was used to calculate the yield stress of the material. In the samples in which a collapse slump was observed, a video recording of the diameter evolution was made by means of a cell phone (One plus 6.0) placed on a PVC structure above the vertical axis at a height of 1.32 m from the HD-PE surface (**Figure 3-2a**). Diameter changes were recorded at a rate of 30 frames per second. A video processing technique was performed to measure the evolution of the diameter over time of the selected photographs using AutoCAD to calculate the surface and perimeter of the spreading after the collapse of the material. The roundness factor (RF) was selected as the parameter that determines the circular shape of spreading flow and the satisfactory performance of the experiment, using the following equation:

$$RF = \sqrt{\frac{a^{-1}}{a_c}} \quad (3-6)$$

Where a is the polygon surface and a_c is the circle surface having the same perimeter as the polygon; the value of RF would oscillate between 0 for a line and 1 for a perfect circular shape. Experiments having at least 0.9 RF value were considered as satisfactory. Curve fitting was performed on the data expressing the diameter evolution with time using **Eq. (3-3)**. Finally, the delayed period in the spreading of materials was estimated using the methodology developed by [Sung Choi et al., \(2016\)](#).

3.3.1.2 Consistometer

Scale-up of Bostwick consistometer in PVC was built in our laboratory (**Figure 3-2b**). The rectangular chamber (14.7L) was filled gently with the material. The total height of the chamber is 0.5 m, in this work the chamber was filled at the height of the dam break (0.2 m) simulating the operational conditions of the Bostwick consistometer. The width of the box was 0.25 m and the total spreading distance 0.75 m. The consistometer is equipped with a manual lifting jack allowing an inclination angle between 0° and 30°. For all the tests in the present work, the angle of inclination was 0°. Once the sample is loaded, the dam break is promptly open allowing the sample to flow. Video analysis made it possible to study the flow. First, the evolution of the spreading distance was analyzed following the same steps performed equally in the slump test analysis ([Sung Choi et al., 2016](#)). The same analysis developed by [Shan et al. \(2015\)](#) has been performed in this work by analyzing the flow statements in each experiment. The yield stress has been also calculated using **Eq. (3-4)**, values of yield stress using the slump

test and the consistometer have been compared. As in slump test technique, a sample having a spread along the box length, analysis proposed by [Sung Choi et al. \(2016\)](#) was developed.

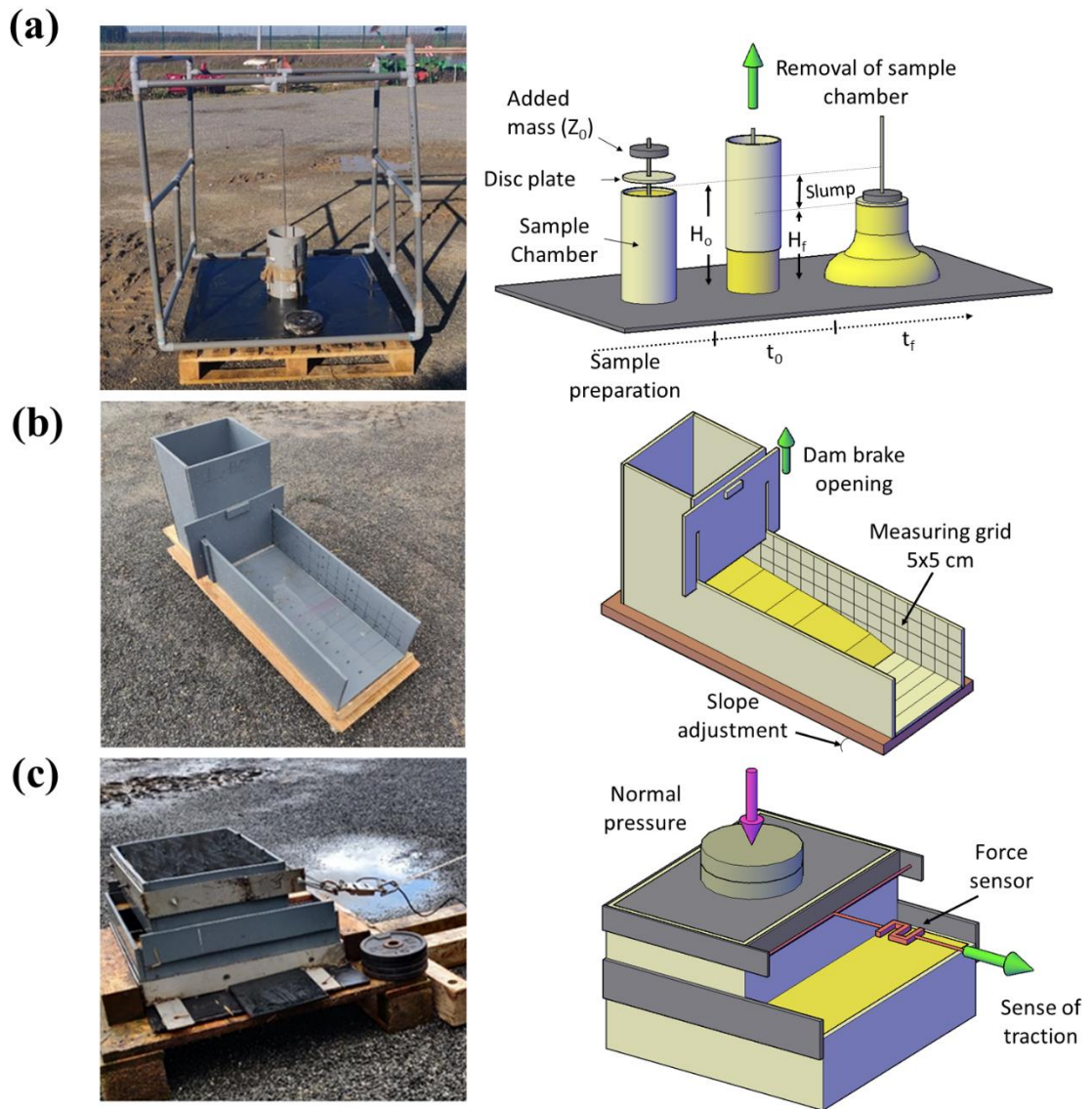


Figure 3-2 Experimental set-up and schema for (a) Slump test (b) Consistometer geometry and (c) Shear-box

3.3.1.3 Shear-box

A rectilinear shear-box with a shear plane area of 0.5*0.3 m has been constructed in our laboratory (**Figure 3-2c**). The approximative cost of the materials for this device was 600 €. The shear-box contains a sample of approximately 60 L. The shear-box has been designed to be movable, since the interest of determining rheological properties of biomass on site. A load cell (H3C3-500 kg) provided by ZEMIC has been used connected to a RS232 receptor to register the changes in force during the shearing test. Once installed, the shear-box is gently full using hands; the desire normal stress is with disc weights up to the desired pressure (0.1, 2, 4 and 6 kPa). A hand winch has been used to track the upper box and sample shearing. A computer reordered the experimental shear force. The experimental data were fitted with Scilab 6.0 using an asymptotic curve (Gompertz equation) to determine the maximal shear strength. The test was carried out four times per sample with a different normal pressure, the measured maximal shear strengths were used to plot the Mohr-Coulomb break lines allowing the determination of the friction angle and the cohesion expressed in **Eq (3-5)** for each sample.

3.4 Materials

Cow slurry and WS were sampled from farms in the northern of France (Figure 3-3). Cow slurry had a TS content of 12.8% and a measured density of $995 \pm 0.4 \text{ kg m}^{-3}$. Physical aspect of WS samples has been given as supplementary materials. The WS particle density (1275 kg m^{-3}) reported by [Lam et al. \(2008\)](#) were used to calculate the volume of particles and achieve porosity calculation. Regular mayonnaise used as control fluid was supplied by Promocash Ltd.

Table 3-1 presents the physical characteristics of the composites prepared from biomass used in this work.



Figure 3-3 Wheat straw samples

3.5 Experimental procedure

In order to evaluate the use of the proposed devices, the methodology has been divided in three phases as follows:

- **Phase A: Selection of the control fluid and comparing with literature values for animal slurry**

In literature, new rheological devices have always been first calibrated using a well-known rheological behavior fluid (i.e. clay, Carbopol gel) before determination of biomass rheology (Baudez et al., 2002; Klingenberg et al., 2017; Ruys, 2017). In order to identify the most convenient fluid to calibrate our rheological devices several alimentary plastics yield fluids have been considered and a check list was performed as follows: first of all, their rheological behavior must be similar to animal slurry. Agricultural wastes are usually heterogenous mixtures between animal slurries and bedding materials (straw, wood shaving, sawdust). Therefore, the standard fluid must emulate the presence of animal slurry. Secondly, control fluid had to be a food product to be used in available devices in rheological laboratories; the characterization of wastes is strictly forbidden in order to protect the health of laboratory users and avoid the chemical, physical or biological contamination of the equipment. In the third place, low rheological and biological evolution in environmental conditions of the control fluid were desired, the rheological behavior must be guaranteed by the commercial supplier. Finally, given the tested volumes of the constructed rheological devices, the control fluid should be commercially available in important volumes, regular in quality with time and also as cheap as possible. Considering the previous check list, the following fluids were considered: concentrated tomato puree, mayonnaise, prepared gels from starch, toothpaste and fruit jam.

- **Phase B: Rheological characterization of control fluid**

Using the previous check list, mayonnaise was chosen as control fluid, rheological characterization was performed and compared with rheological behavior of cow slurry. The rheological measurements of the control were performed in duplicate using a stress-controlled rheometer MCR92 (Anton-Paar) equipped with a parallel-plate ribbon (diameter 50 mm) and a gap of 1.5 mm. To validate the use of mayonnaise at room temperature for the calibration section, several rheological measurements were performed at temperatures ranging from 10 to 25°C. The experimental procedure was conducted as follows: a sample of mayonnaise is spread on the bottom plate of the rheometer, then the parallel-plate ribbon is lowered pressing the sample at the desire gap. Any excess material was removed and the thermal chamber was closed. Once the sample reaches the desired temperature, the sample was rotationally sheared by an increasing ramp of the strain from 0 to 25 s⁻¹. In addition, the Bostwick degree was used to

compare the consistency of the control and cow slurry at different TS content according to the protocol used by [Perona \(2005\)](#).

- **Phase C: Calibration of constructed devices and rheological characterization of mixtures of animal bedding (Wheat Straw) and the control fluid**

In this phase, several mixtures of the control fluid with wheat straw were prepared in order to emulate the straw-cattle manure. Non-Shredded and Shredded WS were used in the calibration section work. Non-Shredded WS was sampled from a dairy farm in Beauvais (France). In this farm cylindrical bales of WS are unrolled on cow sheds as litter without mechanical fiber size reduction twice a day. According to fiber-length distribution analysis of non-shredded WS, 93.7% of the total mass have length sizes between 5 and 20 cm. Fiber's diameter was between 3 and 5 mm. By other hand, Shredded WS was collected from an automatic litter system (Stromatic-Germany) on a dairy farm located in Talmas (France). This system is equipped with a hammer mill which led to fiber breakdown (<5 cm in length). Once the wheat straw bales are shredded, an air distribution system spread the bedding material on the cowshed's floor. Cowshed's mass balances were performed to estimate the ratio between WS and feces. In order to identify the bedding material treatment and operations in each farm, a research survey has been performed, its results suggested that between 3 and 8 kg of WS day⁻¹ cow⁻¹ is spread in the stalls; in addition, an adult cow would produce between 30 and 50 kg of feces per day ([Font-Palma, 2019](#)). Using the previous values in mass balance, WS represents between 4 and 14% of the total mass of animal manure, whereas 86 to 96% of the total mass is given by the feces and urine. Total solids (TS) content in straw-cattle manure has been found between 14 and 27%. However, in systems non-equipped with separation between urine and feces and bedding material the TS content has been found around 10%. Based on the mass balances results, eight mixtures w/w of WS and the control fluid (mayonnaise) were prepared to calibrate each of the constructed rheological devices (**Table 3-1**). This calibration has allowed to identify the range of applications and limitations of each device for the analysis of real biomass samples.

3.6 Physical Measurements

Total solid content, bulk density and total porosity of biomass samples were measured. Biomass samples were oven dried at 105 °C for 24 h to determine the total solid content (APHA, 2017). The bulk density of samples was calculated using the mass-volume ratio measurement and porosity (ε) with the following equation, where V_v is the empty volume over the total volume (V_T). The total volume is the sum of the empty volume and the volume occupied by the particles.

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_T} * 100(\%) \quad (3-7)$$

Table 3-1 Physical properties of raw materials and prepared mixtures between WS and mayonnaise

Sample	%WS	%TS _{eq}	Non-shredded WS		Shredded WS	
			Bulk density (kg m ⁻³)	Porosity (%)	Bulk density (kg m ⁻³)	Porosity (%)
Pure mayonnaise	0	10.6*	896 ± 12	0.0 ± 0.0	894 ± 15	0.0 ± 0.0
Mixture 1	1	11.4*	851 ± 21	5.2 ± 2.4	858 ± 5	4.4 ± 1.7
Mixture 2	3	13.0*	841 ± 13	6.9 ± 1.5	870 ± 5	3.7 ± 0.5
Mixture 3	5	14.6*	775 ± 6	19.1 ± 1.1	806 ± 13	11.2 ± 1.4
Mixture 4	10	18.5*	706 ± 3	22.9 ± 0.6	771 ± 21	16.2 ± 2.3
Mixture 5	15	22.5*	415 ± 9	55.5 ± 1.0	477 ± 18	48.9 ± 1.9
Mixture 6	20	26.5*	356 ± 3	62.4 ± 0.3	380 ± 15	59.9 ± 1.6
Mixture 7	25	30.5*	134 ± 2	86.0 ± 0.2	165 ± 15	82.9 ± 0.5
Raw wheat straw	100	90.0 ± 0.1	33 ± 2	97.7 ± 1.6	46 ± 3	96.8 ± 0.8

*TS values calculated by the results of phase A where cow feces at 10.6 % TS depicts the same flow behavior of the mayonnaise

3.7 Results and Discussion

3.7.1 Cow slurry vs. mayonnaise: rheological comparison

Mayonnaise rheograms were constructed for each temperature from 10 to 25°C considering the Herschel – Bulkey model (**Figure 3-4a**). Values for yield stress were on average 42.4 ± 2.8 Pa for mayonnaise at the evaluated temperatures. Viscosity appears more sensitive to changes in temperature than yield stress. At 10°C the consistency coefficient (K) 40.45 Pa.sⁿ, this value decreased until 36.84 Pa.sⁿ with the increase of temperature until 25°C. The flow behavior index (n) barely varied, obtaining values on average 0.32 ± 0.01 . Similar values for yield stress and viscosity of mayonnaise were reported in literature (Izidoro et al., 2007; Ma and Barbosa-Cánovas, 1995; Maurer, 1996). Odds-on viscosity values in literature are mainly explained by temperature effects and differences in the composition of commercial mayonnaise. Thus, in order to avoid experimental bias in the results in next sections of this work, rheological determinations with the slump test, the consistometer and the shear-box were performed at room temperature from 18.5 to 23.2 °C. Rheological analysis in literature for cow slurry has reported a shear-thinning Herschel-Bulkey behavior, similar behavior was observed for the mayonnaise, having a yield stress and the decrease of viscosity when the shear rate increases (**Figure 3-4a**). Moreover, experimental values of the rheological characterization for mayonnaise were close to the values for cow slurry presented in literature; 5 to 50 Pa for yield stress and 0.1 and 22.9 Pa.s⁻¹ for apparent viscosity varying TS content and the sample temperature (Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992a; Chen, 1986a; El-Mashad et al., 2005; Hreiz et al., 2017; Landry et al., 2004). Bostwick consistometer was used in another attempt to compare rheological properties of cow slurry and mayonnaise. The Bostwick test was suitable for samples of cow slurry having between 5 and 12.5% of TS (**Figure 3-4b**). Eq. (3-8) describes the logarithmic decrease in the flow distance (L) at 10 seconds caused by the increase of TS.

$$L = -30.82 \ln (\%TS) - 64.39 \quad R^2 = 0.97 \quad (3-8)$$

Flow behavior of mayonnaise resulted similar to cow slurry flow having between 10.0 and 12.5 %TS at 20°C (**Figure 3-4b**). Using Eq (3-8) and the mayonnaise Bostwick distance, the equivalent %TS would be around 10.6 %TS. This value was used in **Table 3-1** in order to estimate the possible TS content in real straw-cattle manure samples.

Although mayonnaise has a different chemical composition from cow slurry, similarities on rheological data and flow behavior of both fluids confirm the fact that mayonnaise was a sustainable control fluid to test and calibrate the developed rheological devices proposed in this work for the analysis of coarse biomass.

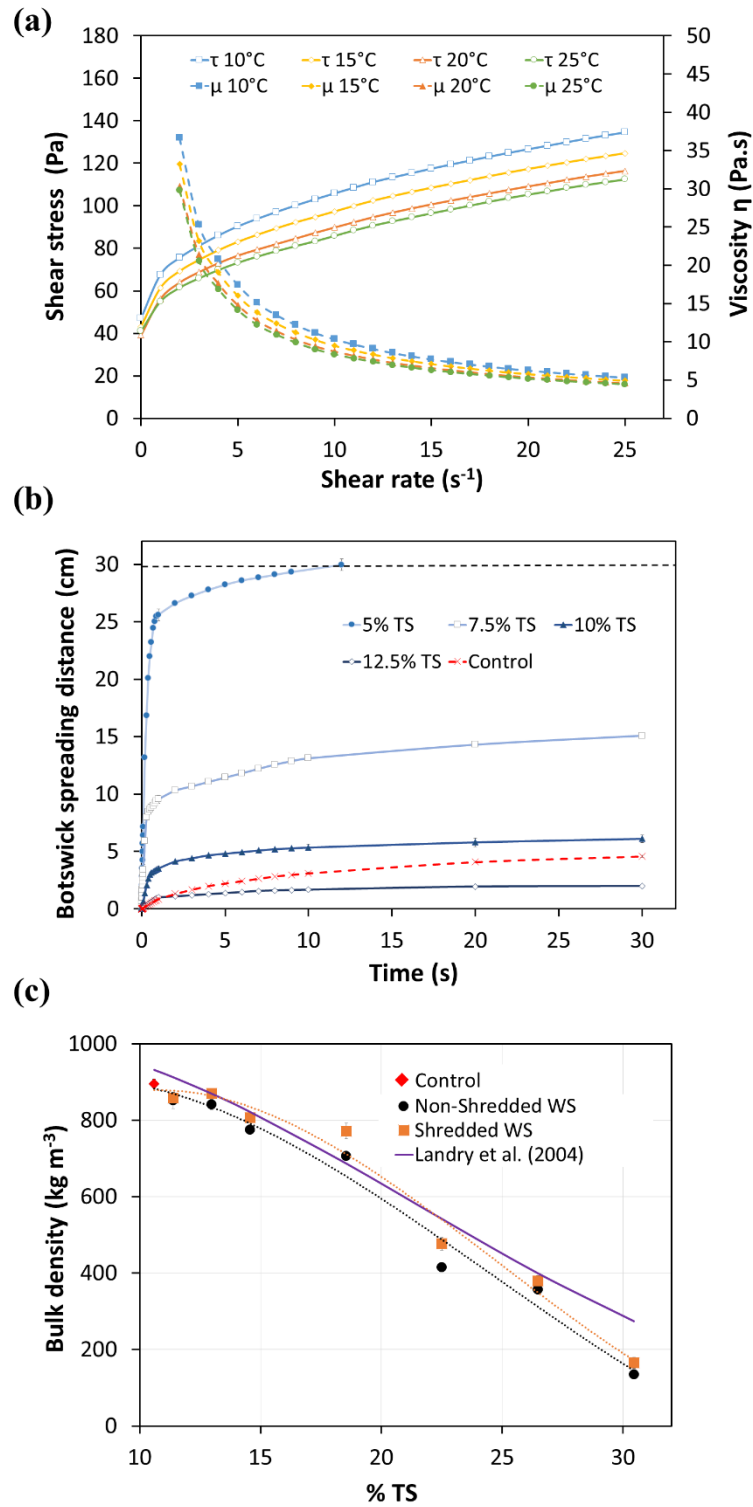


Figure 3-4 (a) Shear stress and viscosity as functions of shear stress at different temperatures for mayonnaise determined by using the rheometer MCR92 (Anton-Paar) (b) Consistency of mayonnaise compared with cow slurry at different TS determined by Bostwick consistometer (c) Bulk density for different mixtures of WS and mayonnaise

3.7.2 Effect of physical properties on rheological determinations

Bulk density and porosity play a key role in D-AD process. These would determine the physicochemical and biological interactions between the solid and the liquid phase in the D-AD digesters. Bulk density and porosity depend on material composition, moisture content, particle shape, size and orientation, specific density of individual particles, and applied axial pressure (Lam et al., 2008a; Mani et al., 2006; Naimi and Sokhansanj, 2018). Rheological and physical properties are intimately linked. The reliance of rheology on bulk density is easily seen in Eq (3-1) and Eq (3-4), where yield stress is dependent on the bulk density and the deformation of materials. It is noteworthy to mention that despite the importance of bulk density, few studies have highlighted its relation with rheological behavior of biomass. However, given the fact that bulk density depends on several material parameters, rheology of biomass is also a function of all these parameters. The relation between TS content and bulk density has been studied in the past for animal manure; mathematical models have been proposed relating the TS content with the bulk density (Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992b; Chen, 1986a; Houkom et al., 1974; Wang et al., 2019), Model of bulk density evolution with the TS content proposed by Landry et al. (2004) showed in Eq. (3-9) were compared with the results of this work; the bulk density of the prepared mixtures of mayonnaise and WS is depicted in Figure 3-4c. Considering the types of WS used in this work, two models for bulk density evolution with TS content have been proposed in Eq. (3-10) and Eq (3-11).

$$\begin{aligned} &\text{Dairy cattle (Landry et al., 2004)} \\ &\rho = 0.0367 TS^3 - 0.873 TS^2 + 8.9 TS + 1000 \end{aligned} \quad (3-9)$$

$$\begin{aligned} &\text{Non-shredded WS} \\ &\rho = 0.0493 TS^3 - 3.6305 TS^2 + 44.699 TS + 758.24 \\ &\quad (R^2 = 0.98) \end{aligned} \quad (3-10)$$

$$\begin{aligned} &\text{Shredded WS} \\ &\rho = 0.0827 TS^3 - 6.1497 TS^2 + 104.22 TS + 365.87 \\ &\quad (R^2 = 0.98) \end{aligned} \quad (3-11)$$

Porosity is a measure of the void spaces in a material. In

Table 3-1 Physical properties of raw materials and prepared mixtures between WS and mayonnaise porosity values and TS content increase exponentially with the increase of WS content. In this work, prepared mixtures with shredded WS have shown lower porosity values than those prepared with non-shredded WS. Porosity is an important parameter since liquid and solid animal dejection would be stocked in the void spaces of the litter material; micropores

would absorb water and macropores would stock solid animal manure (Hernandez-Shek et al., 2020). Porosity of the bedding material would determine the holding capacity of animal dejection, consequently, in cow sheds using shredded WS the frequency of litter change is four times per day; in contrast, systems using non-shredded WS the litter is changed twice a day. This fact is explained since water absorption is higher in shredded WS and the hold capacity is rapidly reduced. Thus, in order to keep dried the sheds, it is necessary to raise the frequency of litter change. Porosity of the bedding material would determine the distance and the interaction between particles affecting the matter friction and finally the rheological properties of the biomass determined by using the proposed devices in the next sections.

3.7.3 Slump test results

3.7.3.1 Yield stress determinations using height evolution

Yield stress values for mixtures analyzed using the slump test are depicted in **Figure 3-5a**. Slump test of mayonnaise has indicated similar results from those determined in section 4.1 using the rheometer, 44 ± 2 Pa and 43 ± 3 Pa, respectively. The sample volume (10 L) for this version of the slump test was found as sustainable for the analysis of samples with long fibers until 26.5% TS, beyond this value the test could not be achieved due to the large porosity of the sample, instead of slump development, the only deformation observed was the compression of the sample and a reduction of the volume caused by the adding mass.

Yield stress increases exponentially with WS content; this effect is more pronounced in the case of non-shredded WS whose values of yield stress were always higher than the samples with shredded WS. Two exponential models were established for the yield stress evolution of samples with coarse biomass (**Table 3-2**) using Eq. (3-12) proposed by Garcia-Bernet et al. (2011b).

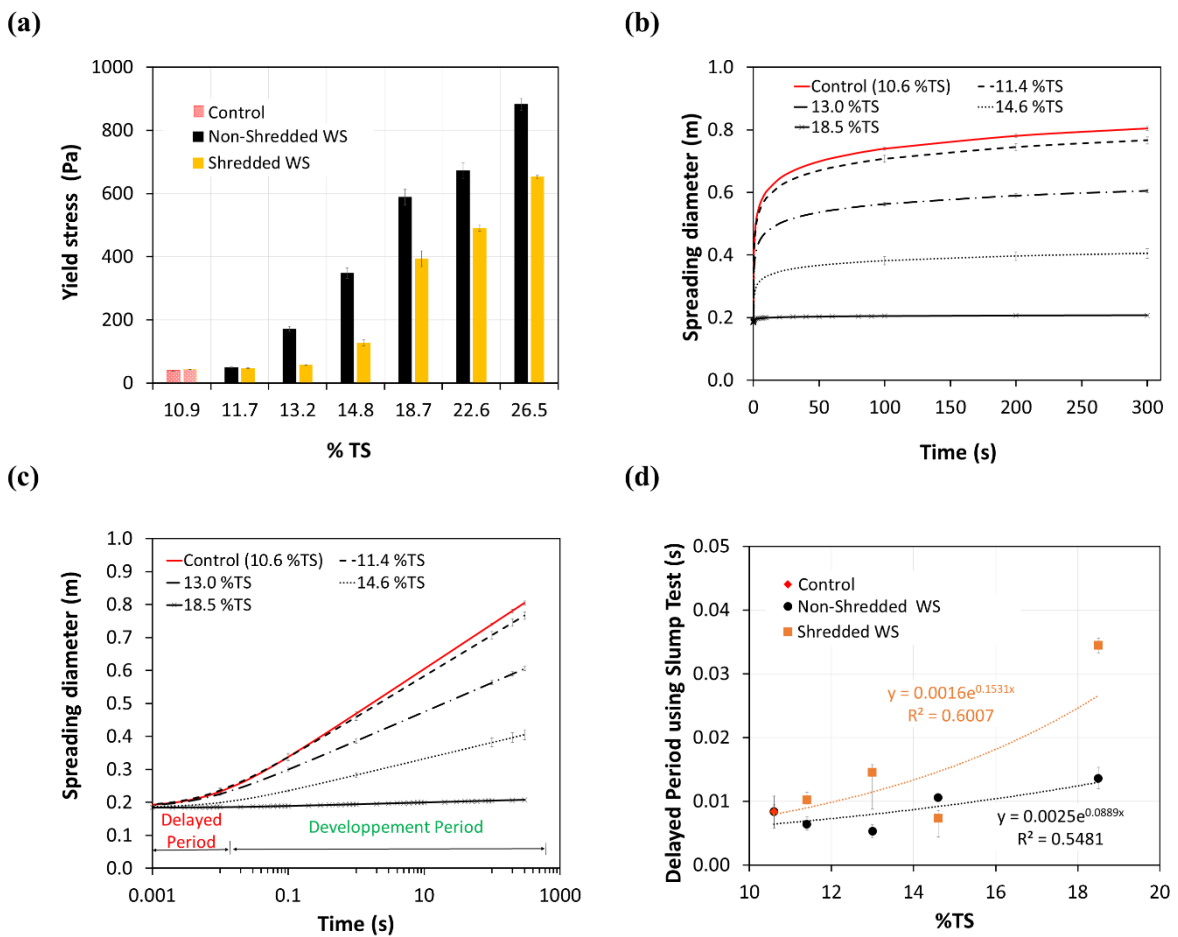
$$\tau_0 = a (e^{(b*TS)} - 1) \quad (3-12)$$

Where τ_0 is the yield stress, a and b are material dependent constants? The parameter a were between 10.02 and 15.65 for shredded and non-shredded WS respectively. The value of b obtained for this research was 0.158 for both WS types used, meaning that the particle size does not have a huge effect on this parameter. Similar values of a and b were obtained by Garcia-Bernet et al. (2011b) analyzing the yield stress of organic solid waste grinded at two different sizes, 12 and 50 mm using a sample chamber of about 1 L (diameter 10 cm, height 18 cm).

Yield stress could be reduced twice by decreasing the size of the particle **Table 3-2**. Prepared mixtures at the same WS (or TS) content using shredded and non-shredded WS have shown different yield stress value. This indicates that TS content is not the only parameter determining rheological behavior, particle size also plays a key role in rheological behavior (Ruys, 2017). Fernandez et al. (2020) have achieved a reduction of yield stress of cattle manure

from 755.3 to 281.0 Pa by the use of industrial hammer mills. Even if a reduction of yield stress has been observed by reducing the particles size, yield stress values for shredded WS are still very high, thus the flow of this biomass could not take place naturally, which implies the requirement to resort mechanical instruments to forward the matter inside the continuous D-AD reactors. Consequently, industrial size reduction may not be the optimal option to increase neither the flowability nor the methane potential of straw-cattle manure in continuous D-AD processes. On the contrary, energy requirements for size reduction could have an antagonistic role on the biomass energy recovery since it is a high-power consumption process.

Figure 3-5 Slump test results (a) Influence of particle size and %TS on yield stress (b)



Spreading diameter versus time curves for Non-shredded WS (c) Effects of viscosity and yield stress on spreading diameter over time for Non-shredded (d) Evolution of delayed period with the WS content in slump test

Table 3-2 Rheological properties estimated from the slump test results

Material	%TS	τ_o (Pa)	Round Factor (RF)	$\alpha \times 10^{-2}$	$\beta \times 10^{-3}$	$\gamma \times 10^{-3}$	R^2	Diameter (cm) 300 s
Control	10.6	43 ± 3	99.7 ± 0.2	46.8 ± 0.7	59 ± 2	8 ± 3	0.963	80.4 ± 0.6
	11.4	49 ± 1	95 ± 2	46 ± 1	54.1 ± 0.2	7 ± 1	0.942	76.7 ± 1.1
Non-Shredded WS	13.0	171 ± 8	93.4 ± 0.4	38.6 ± 0.7	54 ± 2	5 ± 1	0.955	60.6 ± 0.7
	14.6	361 ± 2	96 ± 2	28.2 ± 0.6	22 ± 2	10.7 ± 0.2	0.956	40.5 ± 1.5
	18.5	588 ± 25	99.3 ± 0.4	19.4 ± 0.2	2.35 ± 0.05	14 ± 2	0.851	20.9 ± 0.1
	22.5	673 ± 25		No spreading diameter observed				
	26.5	882 ± 19		No spreading diameter observed				
	11.4	47 ± 2	98.8 ± 0.1	45.3 ± 0.5	58.7 ± 0.1	10.3 ± 0.7	0.950	78.8 ± 0.5
Shredded WS	13.0	57 ± 1	97.2 ± 0.1	37 ± 1	43 ± 1	15 ± 6	0.907	62.0 ± 0.6
	14.6	127 ± 10	97.4 ± 0.1	31.8 ± 0.1	27 ± 2	7 ± 3	0.967	47.1 ± 1.1
	18.5	393 ± 26	99.6 ± 0.2	18.7 ± 0.1	0.55 ± 0.05	35 ± 1	0.816	19.0 ± 0.1
	22.5	491 ± 11		No spreading diameter observed				
	26.5	653 ± 5		No spreading diameter observed				

3.7.3.2 Delayed Period Determination Using Spreading Diameter Evolution

In this work, analysis of the slump height has been coupled with analysis of spreading diameter in order to achieve the determination of rheological characterization. The spreading diameter as a function of time for the control and the prepared mixtures with non-shredded WS is depicted in **Figure 3-5b**. Samples from 10.6% to 18.5% TS content showed the evolution of the diameter over time. Reduction in the spreading diameter inflicted by the increase of WS content was easily observable. Moreover, samples with the same TS content but different size of fibers showed different spreading behavior (**Table 3-2**). Over 18.5% TS content, biomass was severely structured and entangled by the WS presence, thus no spreading diameter was observed in the whole test duration. The RF has been calculated using **Eq. (3-6)** and values over 90% were considered optimal to continue with rheological analysis. As can be seen in **Table 3-2**, the circular shape of the spreading diameter was guaranteed with RF values over 91.2 %. Average and standard deviation of the diameter achieved at 300 seconds have been determined. Low values of SD of the duplicates indicate that the experiments were carried out in optimal conditions. **Table 3-2** presents the constant fitting values for each mixture of WS and mayonnaise. As can be observed, log equation was well correlated with the experimental data allowing the estimation of changes on parameters α , β and γ present in **Eq. (3-3)**.

The impact of rheological properties over the spreading diameter of the samples are observed as soon as the sample chamber is removed. Therefore, to analyze the first instants of the slump test, the time axis is presented in log scale (**Figure 3-5c**). In this representation, the existence of the delayed period (γ) indicated by [Sung Choi et al. \(2016\)](#) is easily observed graphically. The delayed period is the time undertaken for the fluid to overcome the yield stress and to reach a consistent slope in the spreading diameter vs log time representation. The yield stress is closely related to the delayed period; it would prevent the flow of the sample at the first instance of the slump test. Thus, the increase of WS has exponentially increased not only the values of yield stress but also of delayed period (**Figure 3-5d**). In the case of the control, the average delayed period was 0.0083 seconds; it means that the start of the flow does not take very long before of prescribing a slope in the spreading diameter evolution with the log time. Low R^2 values of curve fitting for the delayed period were obtained using the slump test. This is explained given the fact that video tracking struggled with interferences in the first moment of the test when the chamber is lifted, the flow starts and the measure of the first spreading diameters is difficult due to the presence of the chamber and the operator hands in video recording. [Sung Choi et al. \(2016\)](#) developed mini-slump test (190 cm³), using this volume, video tracking from the bottom of the test was feasible using a transparent surface. In this work, having a volume fifty times higher this condition could not be achieved because it was not possible to raise a transparent surface to carry out the slump test 2 meters over the soil. Thus,

video tracking was made from the top of the experiment according to the experimental set-up depicted in **Figure 3-2a**. Better results of γ have been determined by using the consistometer. In this case, the listed interferences were not present in the video recording analysis (section 4.3.2).

[Sung Choi et al. \(2016\)](#) has found linear relationship between the delayed period and the viscosity for Bingham fluids. In this type of fluids, the shear stress and the shear rate have a linear relationship, thus viscosity value is constant at different shear stress. Studies on coarse biomass rheology suggest that above a low mass fraction of solids, biomass suspensions are viscoplastic, shear thinning materials with a yield stress. The steady-state shear stress as a function of shear rate has been represented by the Bingham, Casson and Herschel-Bulkley models ([Battistoni, 1997](#); [Samaniuk et al., 2011](#); [Stickel et al., 2009](#)), being this last, the predominant model for coarse and concentrated biomass ([Klingenberg et al., 2017](#); [Ruys, 2017](#); [Schneider and Gerber, 2020](#)). As consequence, in this work the linear relationship of viscosity with the delayed period cannot be considered as lineal. Therefore, the consistency coefficient (K) and the flow behavior index (n) need to be included into the mathematical model to achieve a more complete rheological characterization based on the Herschel – Bulkey model. Further investigation and discussion of these relations are the subject of future work.

3.7.4 Consistometer results

3.7.4.1 Surge profile analysis and yield stress determination

Flow behavior is a function of physical and rheological properties (density, yield stress and viscosity) ([Nguyen et al., 2006](#)). **Figure 3-6a** shows the surge profile and front position experimentally obtained for mixtures with non-shredded WS at 300 seconds. Agreeing with slump test previous results, flow distance achieved by samples with non-shredded WS was always lower than those using shredded WS. **Table 3-3** shows the values of mathematical parameters describing the surge profiles. [Shan et al. \(2015\)](#) have used an empirical fitting model (order 4) of depth profiles (y) with the variable of the distance (x). In this work polynomial fitting was performed, second order presented **Eq. (3-13)** was enough to have an optimal correlation with the experimental values ($R^2 > 0.97$):

$$y = h_0 + A_1x + A_2x^2 \quad (3-13)$$

Where, h_0 denotes the thickness of the deposit at $x=0$, A_1 and A_2 are fitting parameters involves the shape of the profile, x denotes the distance.

Integration of the fitting equations was performed to achieve the sample displaced volume since the beginning of the experiment and also the sample volume stocked in the sample chamber which did not flow naturally. As can be seen in **Table 3-3**, for shredded WS at 14.6% TS the percentage of the sample volume that flowed was only the 9.7% of the total sample volume, the

remaining would be stocked in the sample chamber. The increase TS content would prevent the flow of the sample until inhibit completely the flow of values near to 18.5% TS. Yield stress was determined using **Eq. (3-4)** which relates this rheological property with the distance of the flow and the height (h_0) of the fluid at $x = 0$. This equation has been successfully used for the range yield stress from 14 to 75 Pa for self-compacting concretes (Hosseinpoor et al., 2017; Nguyen et al., 2006). Comparing yield stress values obtained from the slump test (**Table 3-2**) with those obtained in the consistometer (**Table 3-3**), some similarities are observed for mixtures using shredded WS. In contrast, the results for non-shredded WS were irregular while comparing the yield stress obtained using both devices, this could be explained as the edge effects are more important as the particles size increases. Unfortunately, the use of **Eq. (3-4)** for determining the yield stress from consistometer was sustainable only for samples having up to 13% TS content of non-shredded WS and 14.6% TS of shredded WS. This means that slump test was more versatile and with a wider measurement range for determining the yield stress than the consistometer.

Table 3-3 Yield stress and surge profile determination from the consistometer results

Material	%TS	τ_0 (Pa)	h_0 (cm)	A_1	A_2	Volume flow (%)
Control	10.6	32 ± 1	8.4 ± 0.1	$5 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$10.4 \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	55.6 ± 0.1
	11.4	42 ± 1	8.5 ± 0.1	$12 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	54.7 ± 0.1
Non-Shredded WS	13.0	111 ± 2	10.4 ± 0.4	$53 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$10 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	45 ± 1
	14.6	ND	12.9 ± 0.4	$28 \pm 9 \cdot 10^{-2}$	$46 \pm 10 \cdot 10^{-2}$	9.7 ± 0.8
	18.5	ND	18.8 ± 0.3	22 ± 7	6 ± 4	1.6 ± 0.8
Shredded WS	11.4	40 ± 1	8.4 ± 0.1	$6.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$10.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$	53.8 ± 0.3
	13.0	60 ± 8	9.5 ± 0.5	$44 \pm 11 \cdot 10^{-4}$	$5 \pm 5 \cdot 10^{-2}$	48.8 ± 0.8
	14.6	151 ± 10	12.1 ± 0.1	$2.5 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$	$11 \pm 6 \cdot 10^{-2}$	31 ± 2
	18.5	ND	19.1 ± 0.1	0.4 ± 0.3	6.0 ± 0.1	5.5 ± 0.4

ND = non-determined, A_1 and A_2 fitting parameters Eq. 16

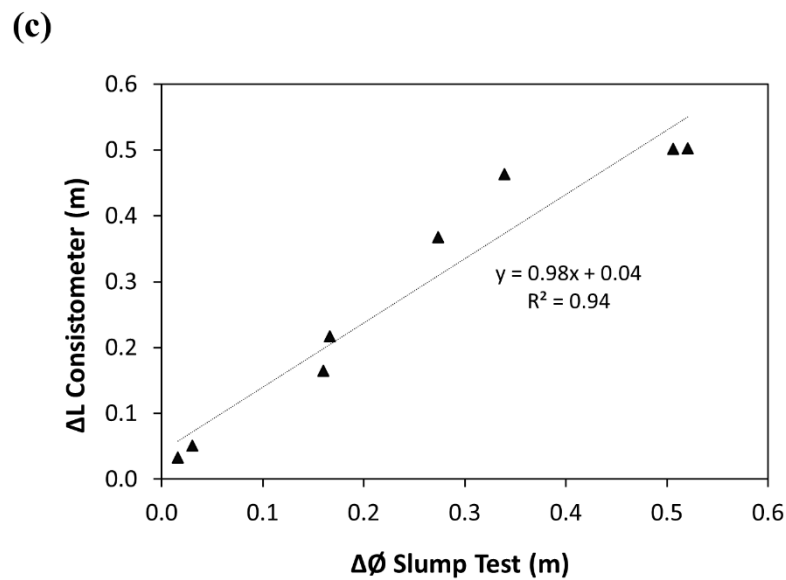
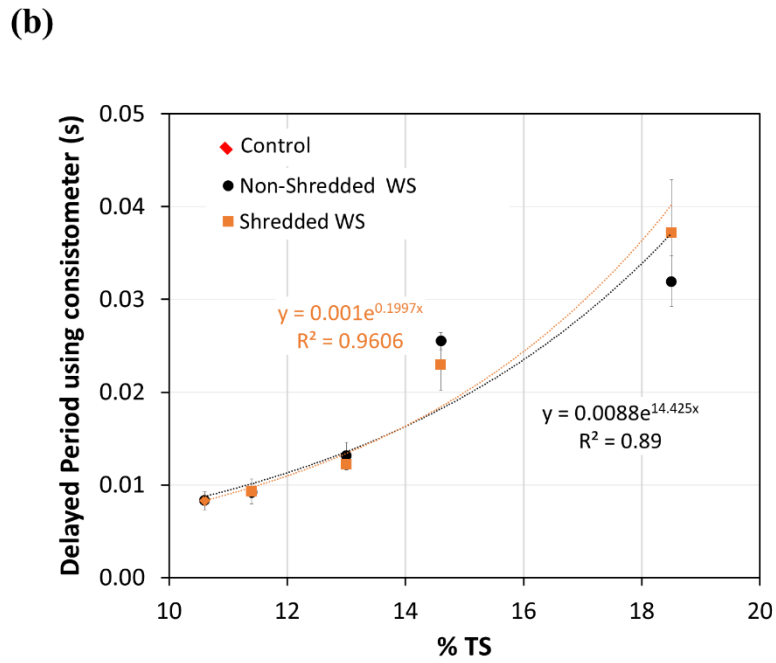
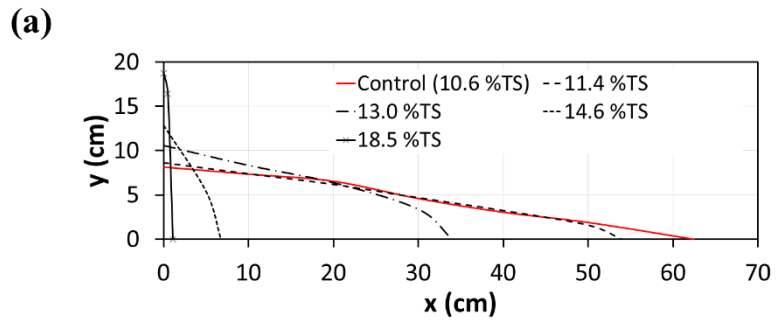


Figure 3-6 (a) Time variations in the surge profile from mixtures of non-shredded WS (b) Evolution of delayed period with the WS content in consistometer (c) Correlation between slump test and consistometer results for all shredded and non-shredded WS samples

3.7.4.2 Delayed period determination using spreading distance

Analysis of the spreading distance with time in consistometer has been performed in the same way as the analysis of the previous spreading diameter using slump test. **Table 3-4** presents the constant values determined using **Eq. (3-3)** changing diameter for spreading distance in the consistometer. **Figure 3-6b** depicts the evolution of the delayed period with the WS content. As can be noticed, better (R^2) with exponential fitting has been observed using data from video tracking of consistometer than with the slump test. The estimation of delayed period was easier, since videos do not have interferences in the first moment when the gate is open, thus. The calculated value of delayed period for the control using both devices was the same $8.3 \cdot 10^{-3}$ s. Corroborating that delayed period calculated with these devices do not depend on their geometry and their volume. Samples with non-shredded WS exhibited slightly superior values of delayed period than shredded WS; (except for 18.5% TS), meaning that inertia provided by non-shredded WS could be slightly higher in mixtures having Non-shredded WS than in those having shredded WS. **Figure 3-6c** depicts the correlation between the spreading diameter and flow inhibitions determined using the slump test and the consistometer at 300 seconds respectively. Since both devices remains under the same physical principles, good results correlation was observed.

Table 3-4 Spreading distance analysis from the consistometer results

Material	%TS	$\alpha \cdot 10^2$	$\beta \cdot 10^2$	$\gamma \cdot 10^2$	R^2	Distance (cm) 300 s
Control	10.6	27.1 ± 0.3	5.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.898	60.1 ± 0.1
	11.4	24.5 ± 0.6	5.3 ± 0.3	0.9 ± 0.1	0.914	54 ± 1
	13.0	14.9 ± 0.6	3.48 ± 0.05	1.3 ± 0.1	0.894	34.7 ± 0.9
	14.6	2.1 ± 0.2	0.58 ± 0.06	2.6 ± 0.1	0.726	5.4 ± 0.5
Non-Shredded WS	18.5	0.3 ± 0.1	0.09 ± 0.01	3.2 ± 0.3	0.593	0.8 ± 0.1
	11.4	25.1 ± 0.5	5.47 ± 0.04	0.9 ± 0.1	0.927	56.3 ± 0.3
	13.0	17.6 ± 0.4	4.08 ± 0.04	1.2 ± 0.1	0.913	40.9 ± 0.6
	14.6	6.7 ± 0.1	1.79 ± 0.04	2.3 ± 0.3	0.829	16.9 ± 0.2
Shredded WS	18.5	0.3 ± 0.1	0.08 ± 0.01	3.7 ± 0.6	0.487	0.67 ± 0.03

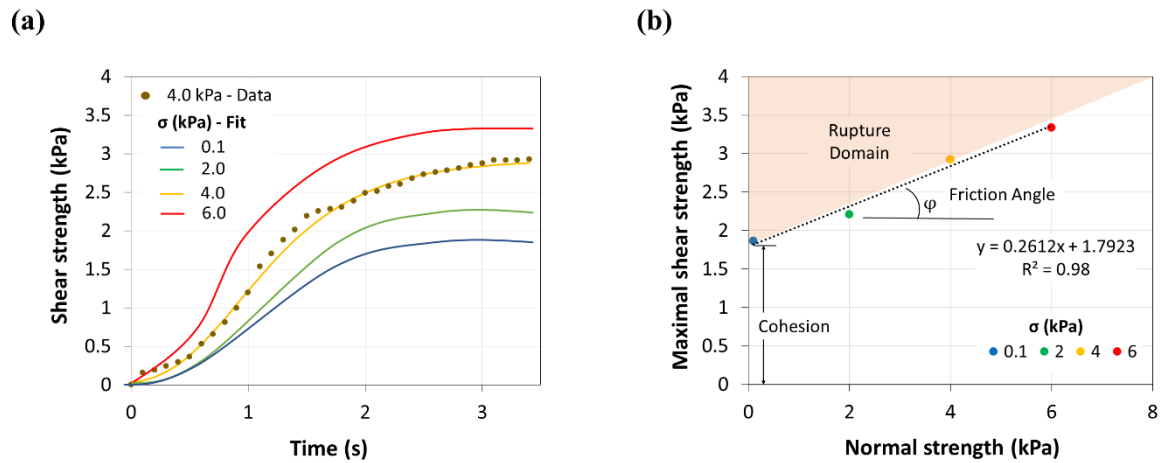
3.7.5 Shear-box results

Experimental data of shear force was fitted using an asymptotic curve (Gompertz equation) to facilitated and to standardize the determination of the maximal shear strength. **Figure 3-7a** depicts the experimental and calculated data for shear test performed in sample with 18.5% TS of non-shredded WS with different normal strengths. Coulomb planes were built by using 0.1, 2, 4 and 6 kPa of normal strength (**Figure 3-7b**). As state before, Coulomb planes constructed with **Eq. (3-5)** allow the determination of the cohesion and the internal friction angles. The results of direct shear test for samples with non-shredded WS and shredded WS are summarized in **Table 3-5**. Given the large sample volume of this device and the number of shear

test performed for each sample (at least 4 by sample), random duplicates were carried out to estimate the measure experimental error; 9.9 % of error is assumed for all values in this section. Shear text was suitable method for samples having more than 14.6 %TS, under this value, sample settlement and liquid state did not allow the use of the constructed device.

Changes on the cohesion values could be seen with the WS content for both types of WS studied. For non-shredded WS, the highest cohesion observed was 3.17 kPa for samples with 22.5% TS, after this value cohesion value decreased. In samples with shredded WS, similar observation was made, instead of having a maximal cohesion at 22.5% TS the maximal cohesion was observed at 26.5% TS. This behavior on cohesion evolution could be explained by the influence of the pore suction created by the mayonnaise stocked in pores of the WS matrix.

Figure 3-7 (a) Direct shear test results for sample NS_WS 18.5% TS using different



normal efforts **(b)** Mohr-Coulomb breaking line for sample NS_WS 18.5% TS.

Reducing the particle size would reduce the macro porosity of the biomass (**Table 3-1**). Differences on cohesion values comparing both WS types could therefore be explained by differences in pore size and distribution in the biomass. In a hypothesis established by [Viamajala et al. \(2010\)](#), size reduction would reduce the amount and size of macropores, so less liquid would be necessary to fill the pores raising the amount of free water and reducing the interaction between particles and finally reducing the rheological properties. This hypothesis was demonstrated by the use of the shear box, as can be seen, mayonnaise would increase the pore suction differently in mixtures with the same amount of WS but different particle size. The cohesion of the biomass would rise, but once the mixture does not have enough mayonnaise to partially fill the pores, the cohesion would be reduced and similar phenomena observed in “sand castle” building would be observed.

Angle of internal friction was around 15° for non-shredded WS samples between 18.5 and 22.5% TS. The presence of long fibers presented in samples of non-shredded WS explain higher angle of internal friction than shredded samples. As cohesion, angle of internal friction can be

affected by the porosity of the biomass. In shredded samples, the control fluid would fill the pores reducing friction between particles thus shear strength is also reduced. In samples with shredded WS having more than 26.5% TS, higher values of internal friction angle were observed in contrast to samples with non-shredded WS. Quantifying changes in cohesion and friction angle of biomass could offer a valuable information about the rupture domain and the necessary strength to shear the matter as a function of material depth in continuous D-AD reactors.

Table 3-5 Angle of internal friction and apparent cohesion for mixtures of non-shredded and shredded WS and mayonnaise

%TS	Non-shredded WS				Shredded WS			
	18.5	22.5	26.5	30.5	18.5	22.5	26.5	30.5
Normal Effort (kPa)	Shear strength (kPa)							
0.1	1.86	3.57	2.60	1.54	1.48	1.93	2.06	1.93
2	2.21	3.49	2.40	2.22	1.63	2.41	3.65	2.84
4	2.92	4.49	3.33	3.13	2.29	2.92	4.42	3.71
6	3.34	4.81	3.72	3.34	2.54	3.11	5.44	4.23
Cohesion (kPa)	1.56	3.17	2.16	1.37	1.39	1.97	2.22	1.98
Friction angle (°)	15.1	15.9	14.7	19.8	11.0	11.6	28.9	21.5
R²	0.90	0.91	0.89	0.90	0.94	0.96	0.97	0.98

3.7.6 Applications of the constructed devices according to the apparent rheological behavior of coarse biomass

Since standardized measurement systems are not feasible for coarse biomass, in this work different systems have been adapted allowing for the aspired rheological measurements. In **Figure 3-8**, the use of the alternative devices developed in this work is based on the apparent rheology of the sample and the consistency limits between liquid, plastic and solid states (Mousavi et al., 2019); considering the state of each sample one device could achieve better results than others. A general overview of applicable volume ranges, particle sizes, TS and long fiber concentration, advantages, disadvantages, and applications of measuring devices used for rheological characterization of coarse biomass is presented in **Table 3-6**. The biomass particle size and water content would be important considerations to choose the device to use. For agricultural biomass, the transition between these limits and the rheological behavior are not only function of the TS content but is also depending on the livestock species, the diet of the animals, the type, amount and change frequency of the bedding material, the presence of other residues and the conditions of waste storage before handling (Lague et al., 2005; Landry et al., 2004).

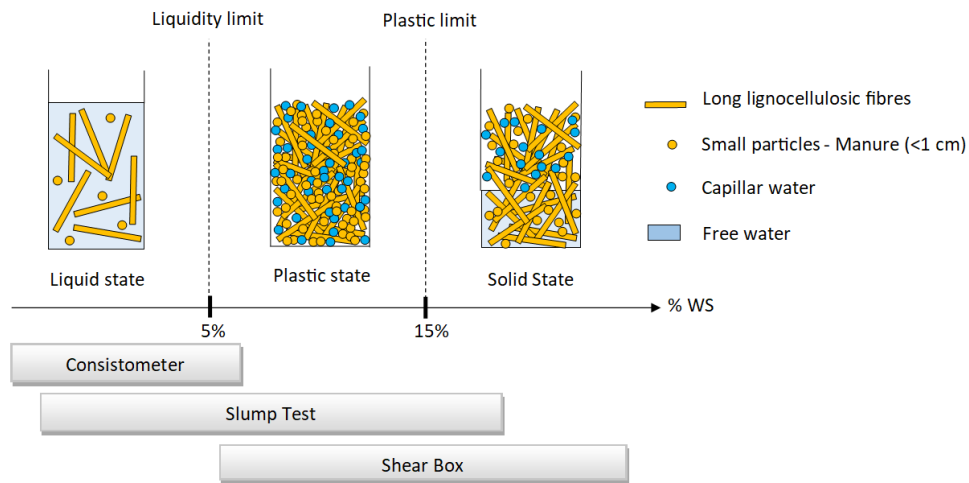


Figure 3-8 Consistency limits and range of applicability of the rheological devices according to the physics and rheological behavior of biomasses

Considering the application of each device, below from the liquid limit, the biomass would behave as a liquid, given the large amount of free water its shear resistance would be insignificant and it would easily spread when it is spilled, this is the case of cow slurry with TS content below 5% determined by the Botswick consistometer (**Figure 3-4b**). This biomass can be pumped and mixed effortlessly. Once the liquid limit is exceeded by an increase in TS content, the biomass would increase its rheological properties, the biomass water absorption would reduce the free water, increasing the amount of capillary and bound water ([Garcia-Bernet et al., 2011a](#)). Non-Newtonian behavior appears; shear-thinning behavior is one of the most frequently present in non-diluted livestock slurry, at this moment, slump test offers better results in rheological behavior than the consistometer and the shear-box. Once the TS content exceeds the plastic limit, the biomass should behave as a porous viscoelastic solid and would not flow under applied stress; instead, other deformations may be observed, for instance compression and torsion. For samples with this rheological behavior, the shear-box can be used to achieve cohesion and friction angle measurements.

Biomass heterogeneity implies different and particularly adapted handling processes. These processes might impact the physical and rheological properties of biomass. For instance, the untreated cow spend bedding is a porous elastic solid, its physical and rheological characteristics would change while AD is enhanced to a plastic material. The three devices proposed in this work could offer a sustainable range of options for understanding and measure the evolution of biomass rheological behavior treated by D-AD. Moreover, they are low-cost compared to conventional rheometers and could be operated in the field, avoiding the transport of samples, and facilitating the decision making based on the rheological properties and the flowability of the biomasses treated in D-AD. Finally, procedures and protocols to implement

and standardize the use of these devices in the rheological analysis of biomass could be easily modified from their original application from the concrete, food and soil analysis.

3.8 Conclusion

Three alternative devices were adapted and calibrated to the rheological analysis of coarse biomass. Flowability and rheological properties of biomass are function of fiber content and particle size. Yield stress and delayed period were measured using the slump test, the flow profile was measured using the consistometer and the variations on the cohesion and friction angle were determined using the shear-box. These devices are cheap, simple and their operation is easy to perform in the field. This work represents an advance in the setting-up of standardized methods to the rheological determination of coarse biomass.

3.9 Acknowledgments

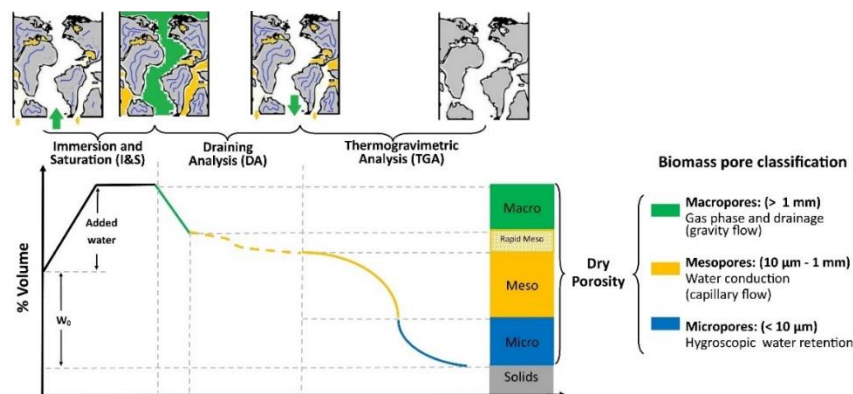
The authors wish to thank the Association Nationale Recherche Technologie (ANRT) for the financial support of this work and for the Ph.D. grant of Manuel HERNANDEZ-SHEK (CIFRE n° 2017/0352). The authors want to thank Joseph Fayolle for his careful reading of this manuscript. For their kindness and help, a special thanks to Mathieu Forster, Benoît Lerzy, Laura André, Jérôme Rançon, Luc Hanneuse, Cyril Druon and François Buche, members of different platforms from UniLaSalle (Beauvais).

Table 3-6 Overview of applicable volume ranges, particle sizes, TS and long fiber concentration, advantages, disadvantages, and applications of measuring devices used for rheological characterization of coarse biomass

Measurement system	Analysis	Volume	Applicable particle size	Applicable TS and fiber concentration*	Advantages	Disadvantages	Application in field
Slump Test	Yield stress determination using the slump height	1-10 L	< 15 cm fiber length	< 20 % w/w of coarse fiber concentration < 27 %TS	<ul style="list-style-type: none"> - Simple set-up - Feedback and state of the art for concrete applications - Mobile use possible - Low-cost (around 200 €) - Not rotating parts - Change of cylindrical volume to adapt to samples with higher coarse particles samples 	<ul style="list-style-type: none"> - Video recording of first instant of test limited by physical interferences - Shear rate values still undefined, thus difficult to rely the delayed period with rheological parameters 	<ul style="list-style-type: none"> - Solid and viscoplastic samples of feeding and digestates - Untreated digestate
	Delayed period determination using the spreading diameter			< 5 % w/w of coarse fiber concentration < 15% TS			<ul style="list-style-type: none"> - Liquid phase of digestate - Concentrated sludge
Consistometer	Yield stress and delayed period determination using the total flow distance	15 – 45 L	15 cm fiber length	< 5 % w/w of coarse fiber concentration < 15% TS	<ul style="list-style-type: none"> - Simple set-up and handling - Effective flow characterization - Easy data analysis, possibility of including image analysis systems - Easily profile of flow acquisition at different times - Effect of slope - Low-cost (around 200 €) - Feedback and state of the art for food and concrete applications - Possibility of study the effect of an applied pressure at the sample chamber in the flow 	<ul style="list-style-type: none"> - Bulky set-up - Liquid samples with yield stress values lower than 100 Pa - Shear rate values still undefined, thus difficult to rely the delayed period with rheological parameters 	<ul style="list-style-type: none"> - Liquid phase of digestate - Concentrated sludge
	Analysis of flow profile						
Shear-box	Mohr-Coulomb rupture domain, cohesion and friction angle	20 - 60 L	15 cm fiber length	5 - 25 % w/w of coarse fiber concentration 15 – 30 % TS	<ul style="list-style-type: none"> - Possible automatization - Measure of the shear strength necessary at different normal effort - Feedback for soil analysis - Low-cost compared to conventional rheological devices (around 600 €) - Fast calibration procedure - Adaptable volume 	<ul style="list-style-type: none"> - Bulky set-up - Large sample volume - Important use of weights to achieve normal strength 	<ul style="list-style-type: none"> - Viscoplastic and solid samples with low porosity values - Determination of necessary shear force at different materials heights

*These are indicative values, the use of each device depends on the TS and the particle size distribution of samples

4 Quantification des changements de porosité de la biomasse solide en utilisant une approche disruptive des courbes de rétention d'eau (CRE) pour la digestion anaérobie en voie solide



Résumé

La connaissance de la distribution de la porosité de la biomasse est cruciale pour comprendre l'écoulement du flux liquide au travers de la biomasse solide poreuse traitée en digestion anaérobie solide. Dans cette étude, une nouvelle adaptation de l'analyse de la courbe de rétention d'eau (CRE) a été validée pour caractériser la distribution des pores de biomasses lignocellulosiques représentatives : fumier de bovins (CM), herbe de bord de route et ensilage de maïs. L'analyse CRE est composée d'une analyse de drainage (DA) et d'une analyse thermogravimétrique (TGA). Les valeurs des macro, méso et micropores varient de 33 à 63 %, 25 à 44 % et 7 à 16 % pour les biomasses brutes répertoriées. En outre, les changements dans la distribution de la porosité du CM traité dans le réacteur à lit de lixiviation (LBR) sacrifié ont été quantifiés ; le volume des macropores a diminué de 30,4 à 1,7 %, la dégradation des fibres réduisant considérablement la perméabilité et augmentant le compactage du lit solide. Les résultats de cette étude suggèrent que le volume quotidien de liquide recirculé pourrait être progressivement adapté en fonction de l'évolution physique du lit solide.

Publication sous forme d'article scientifique:

- *Quantifying porosity changes in solid biomass waste using a disruptive approach of water retention curves (WRC) for dry anaerobic digestion. Bioresource Technology Reports. 100585 (2020).*
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100585>

Publication sous forme de presentation poster:

- *Distribution de la porosité de biomasses solides : une nouvelle approche originale en méthanisation en voie sèche. In : 6ème Edition Wallonie/Nord de France de la Journée des Jeunes Chercheurs. Vers la conception de procédés éco-innovant. 7 novembre 2019. Mons (Belgique)*

Faits saillants

- Le volume de macro, méso et micropores de la biomasse a été déterminé par l'analyse de courbes de rétention d'eau
- L'analyse du WRC a été validée avec quatre biomasses représentatives de la méthanisation en voie solide
- La hauteur du fumier de bovins a diminué de 57 % en 31 jours dans un réacteur dans un réacteurs batch à lit fixe avec recirculation de lixiviat
- Le volume des macropores du fumier bovin a été réduit de 30,4 à 1,7 %.
- La perte de perméabilité a été liée à la réduction des macropores et à la dégradation des fibres



Quantifying porosity changes in solid biomass waste using a disruptive approach of water retention curves (WRC) for dry anaerobic digestion



M.A. Hernández-Shek^{a,b,c}, M. Mathieux^{a,b}, L. André^a, P. Peultier^c, A. Paus^b, T. Ribeiro^{a,*}

^a Institut Polytechnique UniLaSalle, Université d'Artois, URL 7519, 19 rue Pierre Waguet, BP 30313, 60026 Beauvais, France

^b Université de technologie de Compiègne, ESCOM, TIMR (Integrated Transformations of Renewable Matter), Centre de recherche Royallieu - CS 60 319 - 60 203 Compiègne Cedex, France

^c Easymetha, 6 rue des Hautes Cornes, 80000 Amiens, France

Highlights

- Macro, meso and micropores volume were determined by WRC analysis for biomass
- WRC analysis was validated with four representative biomasses for D-AD
- Bulk height of cattle manure decreased 57 % in 31 days in batch leach-bed reactor
- Macropores volume of cattle manure was reduced from 30.4 to 1.7 %
- Permeability loss was linked with macropores reduction and fiber degradation

Abstract

Knowledge of the porosity distribution of biomass is crucial to understand the liquid flow through porous solid biomass treated in dry anaerobic digestion (D-AD). In this study, a novel adaptation of Water Retention Curve (WRC) analysis was validated to characterize the pore distribution of representative lignocellulosic biomasses; Cattle Manure (CM), roadside grass and corn stover. WRC analysis is composed of a drainage analysis (DA) and thermogravimetry analysis (TGA). Macro, meso and micropores values ranged from 33 to 63 %, 25 to 44 % and 7 to 16 % for listed raw biomasses. Additionally, changes in porosity distribution of CM treated in sacrificed Leach-Bed Reactor (LBR) were quantifying; macropore volume decreased from 30.4 to 1.7 % with the fiber degradation reducing considerably the permeability and increasing the solid bed compaction. The findings of this study suggest that the daily recirculated liquid volume could be progressively adapted considering the physical evolution of the solid bed.

Keywords: Water retention curve; Porosity distribution; Dry anaerobic digestion; Solid biomass; Leach-bed reactor

Nomenclature

BMP	Biochemical methane potential (NmL CH ₄ g _{VS} ⁻¹)
CCS	Chopped corn stover
CFD	Computational fluid dynamics
CHP	Combined heat and power
CM	Cattle manure
DA	Drainage analysis
D-AD	Dry anaerobic digestion
DM	Dried matter
DW	Drained water (kg)
I&S	Immersion and saturation
I/S	Ratio <i>inoculum</i> VS /substrate VS
K	Hydraulic conductivity (m s ⁻¹)
LBR	Leach-bed reactor
MIM	M-mobile/IM-immobile
PWP	Permanent wilting point
RSG	Roadside grass
S-CM	Shredded cattle manure
SW	Stagnant water (kg)
TGA	Thermogravimetry analysis
TS	Total solids (%)
VS	Volatile solids (% _{TS})
W ₀	Initial water content in the sample (kg)
W _{added to I&S}	Added water to immersion and saturation (kg)
WHC	Water-holding capacity (g _{water} g _{DM} ⁻¹)
WMB	Water mass balance (%)
WRC	Water retention curve
ε _{dry}	Dry porosity (%)
ε _{wet}	Wet porosity (%)
θ _{immobile}	Immobile water volume (L)
θ _{mobile}	Mobile water volume(L)
θ _{total}	Volumetric total water (L)
ρ _{dry}	Dry bulk density (kg m ⁻³)
ρ _{wet}	Wet bulk density (kg m ⁻³)

4.1 Introduction

Dry Anaerobic Digestion (D-AD) has already proven its efficiency in the methane recovery from lignocellulosic biomass having more than 15 % of Total Solids (TS) content (Ge et al., 2016; Karthikeyan and Visvanathan, 2013; Rocamora et al., 2020). Accessibility and availability of biomass are related to the cost of collection and transportation. Biomass with higher concentration of TS involves lower transportation costs per unit of solids compared to low TS feedstocks (Brown et al., 2012). Agricultural residues, such as cattle manure and corn stover are the most common substrates for D-AD process in France (FranceAgrimer, 2016). Furthermore, yard waste, which includes grass, is a major biowaste generated from municipalities, which has become an interesting substrate for D-AD (Koch et al., 2010).

Given its simplicity and the physical characteristics of solid biomass, Leach-Bed Reactor (LBR) operated in batch is the most common technology for the anaerobic treatment and valorization of solid biomass (Riggio et al., 2017b). In this reactor, the solid biomass is irrigated with a liquid *inoculum* -named leachate percolating the solid bulk until being recovered at the reactor bottom. Liquid recirculation has a positive effect on the methane production, it improves the contact between the microorganisms and the solid substrate and avoid possible failures by diluting inhibitory compounds (Degueurce et al., 2016c; Kusch et al., 2012; Shahriari et al., 2011). Despite the positive effect of liquid recirculation on biogas production (Degueurce et al., 2016c; Kusch et al., 2012), there is no clear consensus between the parameters leading liquid recirculation. In general, once an operation mode is chosen (total volume, frequency, flow), this would be kept until the end of the batch operation.

Liquid percolation through the solid bed is feasible due to its porosity (Valencia et al., 2008). The total porosity of a matrix represents the fraction not occupied by solid and which is available for the liquid and gas phases. Porosity has been identified as a major element influencing the liquid distribution and the degradation efficiency of biomass in LBR (Myint and Nirmalakhandan, 2008). Despite the importance of biomass porosity and its evolution through D-AD process, its analysis is poorly documented in literature. The physical changes of the solid bed like the loss of permeability limit the efficiency of liquid percolation to maintain the solid degradation (André et al., 2015a). Unfortunately, to our knowledge, there is no method able to efficiently describe the changes in porosity distribution of the solid bed. As consequence, daily recirculated liquid volume still being established without considering the physical evolution of the solid phase.

Pore media is frequently studied by its physical relation with water (Gerke and van Genuchten, 1993). Initially developed for the analysis of soils, two-region MIM (M-mobile/IM-immobile water) model has allowed the modeling of successive percolation and drainage operations and the presence of non-uniform flow pathways in cattle manure (André et al., 2015a;

Shewani et al., 2015). This model considers as mobile water the one present in the macropores and that drains rapidly into the solid bed, while water retention is assured by the micropores (immobile water). MIM model does not consider capillary region or mesopores, being this one of the highest drawbacks in its application to porous media. Consequently, capillary effects have been responsible for differences between the experimental and numerical analysis of percolation operations in LBR treating cattle manure. Meaning the importance of considering capillary pores (mesopores) as an intermediate pore size between the macropores and the micropores. Furthermore, thermogravimetric analysis (TGA) has been used for determining the free and bound water present in biomass (Dumas et al., 2015; Garcia-Bernet et al., 2011a). Some other studies have focused only on the Water-Holding Capacity (WHC) of biomass without considering the pores fraction responsible for water retention (Fernandez et al., 2020; Sanchez et al., 2019).

Biomass porosity distribution and its evolution through D-AD process remains an open question, limiting the D-AD process optimization and the liquid recirculation operation. Thus, new methodologies need to be adapted and developed for solid biomass analysis. The Water Retention Curve (WRC) analysis is a technique relating the soil water content with the matric suction (Du, 2020; Wassar et al., 2016). This is a method frequently used to estimate the water distribution and hysteresis in soils (hygroscopic water, the capillary water and the gravitational drained water) thereby fixing water irrigation operations according to the soil type, the season and the crop water necessities. The WRC of soils is built using pressured systems as the Richards chambers or the sand pressure tables (Darwish, 2009; Jordan and Cerdá, 2010; Lavelle et al., 2014; Menéndez et al., 2005). Hitherto, no application of WRC methodology has been documented in literature for biomass, this could be explained by the fact that existed pressured chambers do not correspond to the needed volume for biomass analysis.

The aim of this work was to present a novel adaptation of WRC methodology to determine the pore distribution of solid biomass quickly and efficiently. This approach was inspired by the analysis of soils, allowed to determine the macro, meso and micropores of porous medium (Luxmoore, 1980). It integrates a first phase of immersion / saturation (I&S) of the sample with water, followed by drainage analysis (DA) and finally the thermogravimetry analysis (TGA). In the first part of this work, WRC methodology was used to characterize the pore distribution of four of the most common lignocellulosic biomasses used as substrate in D-AD; Cattle Manure (CM), Shredded Cattle Manure (S-CM), Chopped Corn Silage (CCS) and Roadside Grass (RSG). Additionally, bulk density, WHC and permeability of biomasses were determined for each biomass. Secondly, pores distribution evolution was determined from digested CM from four LBR's of 60L started up in parallel and sacrificed at different stages of the D-AD process (10, 15, 21 and 31 day). Changes in porosity distribution, fiber content of the solid phase and permeability values were quantifying and correlated. The impact of porous

changes over the management of the liquid recirculation during the batch and methane production in LBR are also discussed.

4.2 Materials and Methods

4.2.1 Tested materials

Biomass samples were collected in summer to avoid any variability due to seasonality following the protocol described by Gy (1998). No conservation of samples was undertaken, these were analyzed the same collection day.

4.2.1.1 Cattle Manure (CM)

CM is a mixture of cow slurry with the bedding material which is in most cases wheat straw. Two kinds of CM, non-shredded CM and Shredded CM (S-CM) were respectively collected from the farm of the Institute LaSalle Beauvais and from another farm located in Talmas (France). Non-shredded CM presented fibers of wheat straw < 20 cm. Otherwise, industrially size reduction enhanced fibers with less than 5 cm length in S-CM (Figure 4-1a-d).

4.2.1.2 Chopped Corn Stover (CCS)

CCS is used as animal feed in farms. Silage fermentation of stored CCS could reduce its nutritional value, then this is considered as a farm waste needed treatment, a sample of wasted CCS was collected from the farm located in Beauvais. CCS particles have a cylindrical shape and sizes between 1.0 and 2.0 cm length (Figure 4-1b).

4.2.1.3 Roadside Grass (RSG)

RSG recently harvesting by cutting machines was collected in Beauvais (France). RSG was still green and fresh at the moment of collection. It was composed of fibers between 10 and 15 cm in length and <3 mm of thickness (Figure 4-1c).

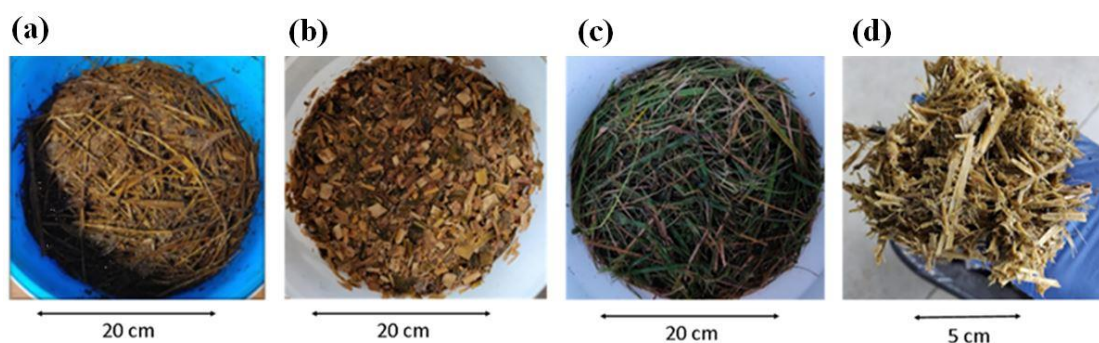


Figure 4-1 Tested biomasses (a) cattle manure (b) chopped corn stoves (c) roadside grass and (d) shredded cattle manure

4.2.2 Analytical methods

4.2.2.1 Biomass physicochemical characterization

For all the experiments, the total solids (TS) and volatile solids (VS) of the raw and anaerobically digested biomass were determined (APHA, 2017). Dry and wet bulk density was determined using the mass-volume ratio in a cylindrical shape. Total dry (ϵ_{dry}) and wet porosities (ϵ_{wet}) were measured by dividing the saturated water by the total weight made up of dry or wet sample weight and water with as following (André et al., 2015a; Lam et al., 2008b):

$$\epsilon_{dry} = \frac{\text{Added water to fully saturate } (W_{SW})}{\text{Weight of dry sample } (W_d) + W_{SW}} \quad (4-1)$$

$$\epsilon_{wet} = \frac{\text{Added water to fully saturate } (W_{SW})}{\text{Weight of wet sample } (W_w) + W_{SW}} \quad (4-2)$$

Van Soest fractionation allowed the determination of the hemicellulose, cellulose and lignin content (van Soest, 1963). The biochemical methane potential (BMP) of the biomass was also measured following the methodology proposed by (Holliger et al., 2016). Experimental data will be presented as average values, in addition, the standard derivation of the results will be shown as well.

4.2.2.2 Water Retention Curve (WRC) Analysis

Adapted from the analysis performed using the Richard's chambers to determine the porosity distribution and the field capacity in soils (Darwish, 2009; Klute, 1986; Richards, 1948). The proposed approach integrates a first stage of immersion and water saturation of the biomass (I&S), followed by a second stage of drainage analysis (DA) and finally, the last stage of evaporation of residual water and measurement by thermogravimetry (TGA) (Figure 4-2). DA and TGA allowed the quantification of water stocked in the different pores of the solid, Luxmoore, (1980) pore size classification and definitions were considered in this work, macropores would consider the pores larger than 1 mm, mesopores from 10 μm to 1 mm and micropores inferior to 10 μm . The determination of the different volumetric fractions satisfied the following equation:

$$\% \text{ Macropores} + \% \text{ Mesopores} + \% \text{ Micropores} + \% \text{ Solids} = 100\% \text{ volume} \quad (4-3)$$

Pore distribution tests were performed in duplicate for each biomass, except the sample of CM which analysis was performed on four occasions to better statistical analysis and representativeness of the proposed methodology.

- Sample preparation

The medium to be analyzed is gently placed in a cylindrical plastic laboratory constructed permeameter (internal diameter 0.26 m, total height 0.25 m) until reaching about 0.2 m solid height. In order to avoid sample volume changes during the next step, the initial sample volume was fixed using a metallic aperture grill on the top of the sample.

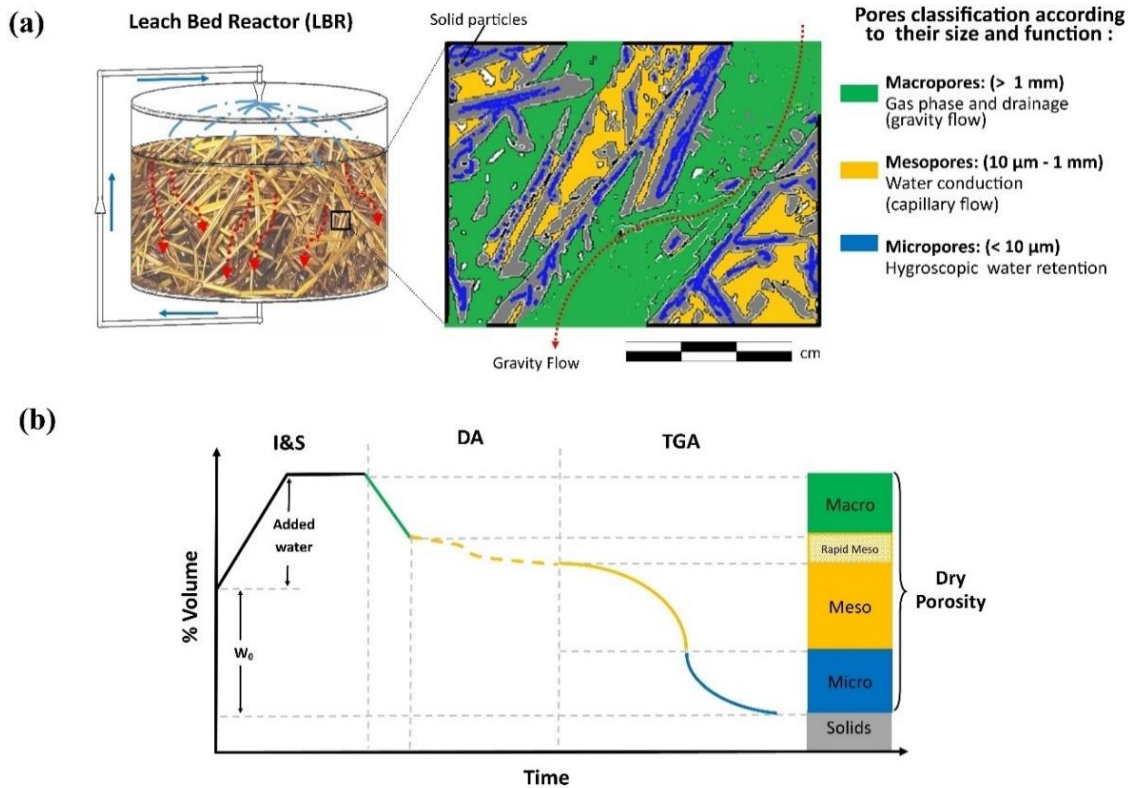


Figure 4-2 (a) Schematic pores structure of the biomass and definitions of pores function (b) Theoretical WRC with the test phases: Immersion and saturation (I&S), Drainage analysis (DA) and Thermogravimetric analysis (TGA)

- Immersion and Saturation (I&S)

Tap water was gently injected from the bottom until the solid bed was completely filled with water. When water levels decreased for biomass absorption, more water was added until the top grill. At this stage wet porosity was determined using Eq. 2. The system was maintained closed for two hours to make the wetting and saturation process more efficient (Fernandez et al., 2020; Shewani et al., 2015). At this stage, it is assumed that total biomass porosity was completely filled with water, and biomass achieved the maximum WHC.

- Draining analysis (DA)

Once the submerged time ended, water was gravitationally drained from the permeameter bottom for 24 h. Drained water mass was measured using a HD150 balance (My Weigh, United States, precision ± 20 g). The weight values were taken every 5 seconds during the first minute and then every minute until completing the first 10 minutes of DA. From this moment, data was registered each 10 min until the first hour and from there each hour to the end of the DA. Disruption of linear behavior of recovered water with time in the DA indicated the limit between the macropores and the rapid mesopores. According to [Luxmoore \(1980\)](#) in macropores drainage may occur very rapidly with the presence of surface ponding or perched water, while rapid mesopores or capillary flow may occur without the of theses last. Thus, once the slope of drainage drastically changed, the recovered water concerned rapid mesopores flow.

- Thermogravimetric analysis (TGA)

Once the previous test was achieved, 20 g of remaining solid was collected and placed on an aluminum pan (diameter 10 cm). Then, the sample was introduced into a moisture weight Mark 160Top-Ray (BEL Engineering). Water evaporation was carried on at 105°C and sample weight loss data were registered each second using a RS232 port connected to a PC ([Dumas et al., 2015](#); [Garcia-Bernet et al., 2011a](#)). Samples weight data was analyzed using the moisture derivation of the Savitzky-Golay filter in Scilab 6.0 ([Savitzky and Golay, 1964](#)). This derivation allowed to identify the limit between the water present in mesopores and water present in the micropores of biomass. The Savitzky-Golay filter derivative of the resulted curve from the evaporation test of the RSG sample is illustrated in **Figure 4-3**. At first, a period of increasing temperature is depicted until α , this is succeeded by a constant water evaporation until β , the fraction of water evaporated since the beginning of the test until β refers to water presented in capillary or mesopores.

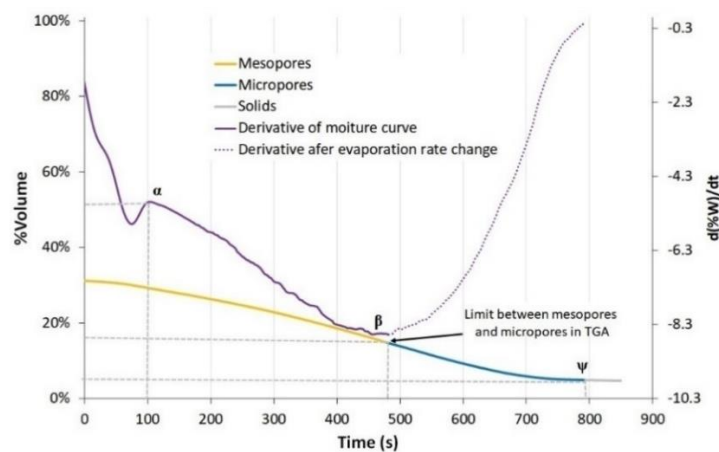


Figure 4-3 Savitzky-Golay filter derivation over time of TGA results for RSG

4.2.2.3 Water mass balance in WRC analysis

Draining and evaporation test results allowed the construction of the experimental WRC for each biomass; DA allowed the quantification of water present in macropores and in rapid mesopores, whereas the TGA allowed the quantification of water stocked in capillaries (mesopores) and water very attached to the biomass, these pores spaces were considered as micropores. Water mass balance analysis was used to validate the results of WRC methodology using the following equations:

$$\% \text{ Water mass balance (WMB)}: \frac{\text{Drained water (DW)} + \text{Stagnant water (SW)}}{\text{Water in sample (W}_0\text{)} + \text{Added water (W}_{\text{added to I\&S}}\text{)}} \quad (4-4)$$

With:

Water in sample (W₀): initial water weight in the sample determined by multiplying the initial biomass weight by the humidity.

Added water (W_{added to I&S}): added water to achieve immersion and saturation of the sample

Drained water (DW): drained water weight once DA is complete (Macropores and rapid mesopores volume)

Stagnant water (SW): water present in the samples after DA determined by multiplying the remaining mass by the humidity determined by TGA (Slow mesopores and micropores volume)

Determination of Mobile and immobile water volume fractions

In this work mobile (θ_{mobile}) and immobile (θ_{immobile}) water volume fractions were determined from the previous mass balance. These fractions have been determined from the total and added water to achieve I&S.

$$\frac{\theta_{\text{mobile}}}{\theta_{\text{added}}} = \frac{DW}{W_{\text{added to I\&S}}} * 100 \quad (4-5)$$

$$\frac{\theta_{\text{immobile}}}{\theta_{\text{added}}} = \frac{W_{\text{added to I\&S}} - DW}{W_{\text{added to I\&S}}} * 100 \quad (4-6)$$

$$\frac{\theta_{\text{mobile}}}{\theta_{\text{total}}} = \frac{DW}{W_{\text{added to I\&S}} + W_0} * 100 \quad (4-7)$$

$$\frac{\theta_{\text{immobile}}}{\theta_{\text{total}}} = \frac{SW}{W_{\text{added to I\&S}} + W_0} * 100 \quad (4-8)$$

4.2.2.4 Hydraulic conductivity

The permeameter described in [section 4.2.2.2](#) was used to determine the permeability of each sample. The same procedure of filling was performed and tap water was added until the permeameter limit (0.25 m), then, water was allowed to percolate the sample and the changes in water level with time were recorded using a cell phone (one plus 6.0). Video was analyzing using DaVinci software to better estimate the time of the water descent. The following equation allowed the determination of the water permeability (m s^{-1}).

$$K = \frac{H_{\text{biomass}}}{t} * \text{Ln} \left(\frac{h_{\text{o_water}}}{h_{\text{f_water}}} \right) \quad (4-9)$$

Where H_{biomass} is the biomass height (m), t is the recorded time (s), $h_{\text{o_water}}$ and $h_{\text{f_water}}$ were the initial and the final water height respectively (m).

4.3 *Inoculum* characterization

Liquid *inoculum* was obtained from a previous D-AD cycle in a 500L batch digester fed with CM operated under mesophilic temperature (37°C) for two months. Thereafter, it was stored in drums at room temperature for one week. Before sampling for D-AD experiments, the *inoculum* was homogenized. TS content was measured at 1.9 % and the VS averaged 42.5 %_{TS}. The initial pH was 8.4 and the VFA/alkalinity ratio was measured at 0.125.

4.4 Dry Anaerobic Digestion of CM in Sacrificed LBR's

Given its highlighted importance in agricultural methane production, CM was chosen as a substrate for D-AD process to validate and compare the results of this study with literature. In order to follow physical changes of biomass with the already proposed WRC method. Four batch reactors with liquid recirculation were started in parallel, and each was sacrificed at different stages of degradation according to the typical biogas flow behavior in a batch D-AD digester treating CM ([André et al., 2015a](#)). The first batch reactor corresponded to the initial conditions of the CM before anaerobic digestion (day_0). The second reactor corresponds to the first peak of methane production (day_10), third reactor corresponds to the methane production valley founded between days (day_15), the fourth reactor was sacrificed once reaching the second peak of methane production (day_21) and finally, the fifth reactor was sacrificed when biogas flow would decrease until the batch end (day_31).

The four reactors used in this study were made of polyethylene; the internal diameter and the total height were 39 cm and 50 cm, respectively, for a total volume of approximately 60 L. A mesh (5 mm holes) placed at the bottom avoided solid blockage of liquid phase pipes recirculation. Twenty-one kilograms of CM were gently placed in the reactor using hands, subsequently, 22 kg of *inoculum* (liquid phase) was added obtaining a ratio *Inoculum*/Substrate (I/S) of VS content equal to 0.05.

Loaded reactors were hermetically sealed and a thermostatically controlled water bath allowed to keep mesophilic temperature (37°C) during all the batch duration. Approximately 40 L of the liquid phase was daily recirculated (2 min each 2 h with a flow rate of 100 L h⁻¹) using MasterFlex peristaltic pumps. A valve in the liquid phase circuit enabled samples to be taken for analysis. Biogas production was continually measured using drum gas meter TG5 (Ritter, Germany), biogas composition (CH₄, CO₂ and H₂) was monitored daily by a MGA300 multi-gas analyzer (ADC Gas Analysis Ltd, Hoddesdon, United Kingdom).

In order to follow and control the anaerobic digestion process, the liquid phase was sampled and analyzed on a daily basis. The pH and the conductivity were measured using Mettler Toledo (Switzerland) SevenEasy™ S₂₀. The buffer capacity and the volatile fatty acid concentration (VFA) were determined by two acidification steps using sulphuric acid. The first acidification down to pH 5.0 allowed the buffer capacity to be determined, and the second acidification down to pH 4.4 allowed the quantity of volatile fatty acids to be determined. These analyses were carried by means of an automatic titrator T₅₀ (Mettler Toledo, Switzerland).

Once each reactor was sacrificed, physical characterization of the solid phase was performed according [section 4.2.2.1](#). In order to minimize any structural changes of the samples for WRC analysis, similar core drilling procedure performed in soils was used, representative sampling amount (around 3 kg) of the solid was taken using a sharpened cylinder and carefully introduced into the permeameter. Finally, Pearson linear correlation analysis was performed to assess the significance and correlation between the pore distribution with TS content, VS content, the fiber content, the bulk density, and permeability.

4.5 Results and Discussion

4.5.1 Biomasses physical characterization

Physical properties of four of the most common biomasses treated by D-AD process were measured in this section (**Table 4-1**). Physical properties such as the TS, the VS and the bulk density are essential parameters for D-AD because they determine the loading of biomass, and consequently the methane yield per volume of reactor (Caicedo et al., 2017; Møller et al., 2014). For tested biomass, TS values ranged from 14.5 and 20.1 % except for corn silage with 37.7 % TS (**Table 4-1**). These values of TS are in the range of lignocellulosic biomass treated by D-AD process (Brown et al., 2012; Rocamora et al., 2020; Sawatdeenarunat et al., 2015). Biomass is considered as a spongy material; it means that according to their particle size, biomass can integrate and absorb high water quantities inside the vegetal tissues, hence, dry biomass is frequently used as bedding by livestock activities. Biomass WHC increase with size reduction due to an increase of the contact surface of biomass (Dumas et al., 2015; Fernandez et al., 2020). This fact was observed when comparing CM with S-CM, the WHC were 6.7 ± 0.2 and 7.4 ± 0.2 g_{water} g_{DM}⁻¹ respectively.

Bulk density and porosity depend on the particle shape, size and orientation, the particle specific density, the particles size distribution, the moisture content and the applied pressure (Lam et al., 2008a). In shredded CM, the fibers size reduction and a larger presence of feces increased the humidity, as a consequence, higher wet and dry bulk density values compared to non-shredded CM (**Table 4-1**). Initial bulk density has been identified as a key factor in the anaerobic treatment of municipal solid waste in LBR, indeed, over 1000 kg m⁻³ inhibition of methane production was observed (Caicedo et al., 2017). Degueurce et al., 2016a have reported similar values of non-shredded CM bulk density for samples collected during the winter, they have used the “Schaub-Szabo” device to measure the evolution of the bulk density with the material height from 0.2 to 2.2 m, their results suggest an increase in bulk density from 311 to 577 kg m⁻³ with the material deep, meaning an increase of 85 % of the bulk density.

Biomass porosity values are shown in **Table 4-1**, the dry porosity concerns the total porosity after drying the sample at 105°C, whereas the wet porosity refers to the total available porosity of the sample at the moment it was collected. Total dry porosity values were around 90 % for all biomass, according to Jordan and Cerdá (2010), total porosity is very high over 60 % and too low under 30 %. Similar values of dry bulk density and dry porosity have been presented by André et al. (2015) treating non-shredded CM, however, values of dry porosity barely changed between the initial CM and the digestate. In consequence, total dry porosity by itself does not represent the physical changes of CM treated in D-AD.

Table 4-1 Biomass characterization

Biomass	RSG	CCS	S-CM	CM
Particle shape	Plate	Angular	Plate	Cylindrical
Particle size	Length: 10-15 cm Thickness: <2 mm	1-2 cm	Length: <5 cm Thickness: <2 mm	Length: 10-20 cm Diameter: <5 mm
TS (%)	22.6 ± 0.6	37.9 ± 0.6	14.5 ± 1.7	18.6 ± 0.4
VS (%_{TS})	85.3 ± 0.6	95.8 ± 0.7	79.4 ± 1.5	86.4 ± 0.1
ρ_{wet} (kg m⁻³)	174.1 ± 4.5	166.2 ± 0.7	797.8 ± 11.4	407.8 ± 14.1
ρ_{dry} (kg m⁻³)	39.4 ± 1.0	63.0 ± 0.3	115.6 ± 1.7	75.8 ± 2.6
ϵ_{wet} (%)	78.7 ± 0.1	77.9 ± 0.4	18.6 ± 1.7	51.7 ± 1.3
ϵ_{dry} (%)	95.2 ± 0.1	91.6 ± 0.1	88.2 ± 0.3	91.0 ± 0.2
$\theta_{\text{mobile}} / \theta_{\text{added}}$ (%)	76.1 ± 0.8	73.7 ± 2.3	5.5 ± 1.0	60.0 ± 3.6
$\theta_{\text{mobile}} / \theta_{\text{total}}$ (%)	62.9 ± 0.6	62.6 ± 2.2	1.2 ± 0.1	33.5 ± 2.7
WHC (g_{water} g_{DM}⁻¹)	7.4 ± 0.1	4.1 ± 0.2	7.4 ± 0.2	6.7 ± 0.2
WMB (%)	96.7 ± 0.1	99.0 ± 0.8	99.0 ± 0.2	98.5 ± 2.2
K (m s⁻¹)	1.3 ± 0.3 · 10 ⁻³	8.6 ± 0.6 · 10 ⁻⁴	1.2 ± 0.2 · 10 ⁻⁸	2.5 ± 0.2 · 10 ⁻³

Wet porosity values showed higher variability than dry, meaning that water presence and its distribution may play an important role in the porosity volume of biomass and in the hydraulic behavior. Initial moisture in biomass samples indicates that a portion of porosity is already water filled. Comparing S-CM with non-shredded CM, size reduction enhanced important physical changes in the biomass, reducing wet porosity values from 51.7 ± 1.3 % to 18.6 ± 1.7 %. Moreover, despite the differences in particle size and shape and TS content, CCS and RSG presented similar values of porosity and bulk density, both dry and wet. Based on the previous results, it appears that physical parameters present a high variability given their interdependent correlation, more research should be performed in order to establish detailed physical models than the existed ones to easily determine the potential biomasses that could be treated in LBR for methane recovery.

4.5.2 WRC analysis of biomass for pores distribution determination

As describe before, total porosity can be distinguished according to its function and relation with water (**Figure 4-2**); macropores are the larger ones and allow the rapid percolation of water and the presence of a gas phase in the biomass. Next, the mesopores ensure the presence of capillary water, they can be divided into rapid and slow mesopores. Finally, the micropores water volume concerns vicinal or bound water. Water stocked in mesopores can be removed by mechanical dewatering, whereas the water in the micropores can be only withdrawn using heat. **Figure 4-4** illustrates the experimental WRC for each tested biomass, this analysis is composed of two sub-sequential analyses; the DA and the TGA giving as result the porosity distribution for each biomass, macro-, meso-, micropores and solid percentages of the total biomass bulk

volume. Macropores were represented with green color, mesopores with yellow, micropores in blue and solid fraction in gray.

4.5.2.1 DA: Macropores and rapid mesopores volumes

According to the proposed WRC methodology, the water volume present in macropores channeling would flow with a linear behavior in the first seconds of the DA, a change in this linear behavior indicates the macropores water stock depletion, from this point, recovered water in the next hours for DA concerns the water stocked in rapid mesopores channeling (dash yellow line). According to [Luxmoore \(1980\)](#), macropores drainage occurs very rapidly once DA start, while, rapid mesopores drainage includes slow capillary water flow without the presence of ponding or perched water in the solid. The DA was maintaining for 24 hours in order to ensure maximal water recovery from rapid mesopores. Time log-scale was useful to represent the draining behavior since higher changes are expected in the first minute of the test. Similar values of macropores volume for CCS and RSG were measured, 58.0 % and 62.0 % respectively (**Figure 4-4a** and **b**). However, the draining was faster for the RSG than for the CCS, this explains the slight difference between the macropores slopes of these two biomasses. Even if these samples have similarities in their physical properties, the solid particle shape is different affecting the shape of pores, as a consequence, differences in the drainage velocity have been observed. Further research is necessary in order to fully determine the effect of particles shape on the pores shape structure for solid biomass. Otherwise, WRC results of S-CM presented low macropore volume (1.1 %) affecting the amount of water recovered in DA (**Figure 4-4d**). Contrary to S-CM (**Figure 4-4c**), non-shredded CM had better macropores structure with 30.4 %. As indicated before, rapid mesopores volume was determined after the linear macropores draining for each biomass, for RSG, CCS and CM, the rapid mesopores volume was 7.9 %, 8.43 % and 5.32 % respectively, whereas for S-CM only had 0.31 % for this type of pore channeling.

The presence of macropores is linked with the permeability values of matter (**Table 4-1**). In biomasses with lower values of macropores, lower values of permeability have been observed. Considering the S-CM, the measured permeability value (**Table 4-1**) was only $1.2 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$, this was very low compared to the other tested biomass with values from $8.6 \cdot 10^{-4}$ to $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Concentrated biomasses with lower values than 10^{-4} as the S-CM could not be an indicated substrate for D-AD process with liquid recirculation, because water can barely infiltrate the biomass and very low percolation rate is observed. This kind of biomass could be subject better of a reactor type different from LBR.

Finally, the DA allowed the determination of the WHC at 24 h of drainage of biomasses. Compared to other biomasses, S-CM was the biomass with higher WHC value with $(7.4 \pm 0.2 \text{ g water / g TS})$ (**Table 4-1**). WHC values for CM, RSG and CCS were 6.74, 7.35 and 4.08 g water / g TS respectively. [Fernandez et al. \(2020\)](#) showed similar results of WHC for samples of CM

before and after industrial size reduction. Consequently, biomass WHC is affected by the same parameters determining physical properties described before.

4.5.2.2 TGA: Slow mesopores and micropores volumes

The next step in the proposed methodology concerns the TGA, here a sample of the remained solid of DA was analyzing using a thermogravimetric balance in order to quantifying the slow mesopores and the micropores volume. Whilst the former refers to water trapped inside crevices and interstitial spaces, the latter made emphasis on the hydration water (water chemically bound to the particles) and the vicinal or surface water (monolayer and multilayer) (Garcia-Bernet et al., 2011a). The limit between mesopores and micropores for RSG sample is depicted in **Figure 4-3**. The fraction of water evaporated since the beginning of the test until β refers to water presented in capillary or mesopores which is less influenced by the solid particles. This fraction of water plays a key role in D-AD since it determines the available water for microorganisms (Garcia-Bernet et al., 2011a). As can be seen, β mark a sudden change of the water evaporation derivative at time 480 seconds, it means that the constant water rate evaporation ended and from this point the remaining humidity is harder to evaporate, thus a reduction in the evaporation rate indicating the limit between mesopores and micropores. Water evaporated from β to ψ is considered as micropores volume water, given its strong relation with the solid, this water fraction is not available from metabolic activities of microorganisms (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Garcia-Bernet et al., 2011a).

The results of TGA for each biomass are also depicted in **Figure 4-4**. Total mesopores volume fraction concerns the sum of the volume of rapid mesopores determined in DA and the slow mesopores quantifying using the TGA. Similar values were obtained for the mesopores volume of RSG and CCS with 26.4 ± 0.8 % and 25.2 ± 0.3 % respectively. In contrast, CM samples presented more significant number of mesopores and micropores than RSG and CCS, the presence of animal slurry would be responsible for these higher values. S-CM achieved 64.9 ± 3.6 % of mesopores volume, while for CM this fraction represented 44.4 ± 3.4 % of the total porosity. As can be seen, in S-CM the macropores volume was transformed in mesopores volume due to the size particles reduction. Mesopores volume could include dead-end pores and isolated or closed pores of the solid volume (Nishiyama and Yokoyama, 2017; Yokoyama and Takeuchi, 2009), in these pores water and gas could be stocked and limited mass transfer may enhance local inhibition of D-AD process .

Similarities between the values of solid and micropores volumes percentages for all biomasses were observed (**Figure 4-3**), this could be explained due to micropores are inside the solid fraction and on its walls surface; indeed, SEM images have already allowed the observation of the internal micropore structure of wheat straw fibers (Han et al., 2012). In S-CM, size reduction increased the microporosity volume by the creation of more surface of solid, thus

higher WHC. Otherwise, compared with the other tested biomasses, RSG obtained the lower value of micropores 6.8 % and solid volume fraction 4.8 %, this could be due to that sample was analyzed fresh and green, just after harvesting; thus, the vegetal structures were not degraded and were naturally filled with water and less water absorption took place while the test was performed. It seems that biomass sponginess increases by drying due to a partial irreversible collapse of pores and the creation of larger water absorption pores ([Meng et al., 2013](#)).

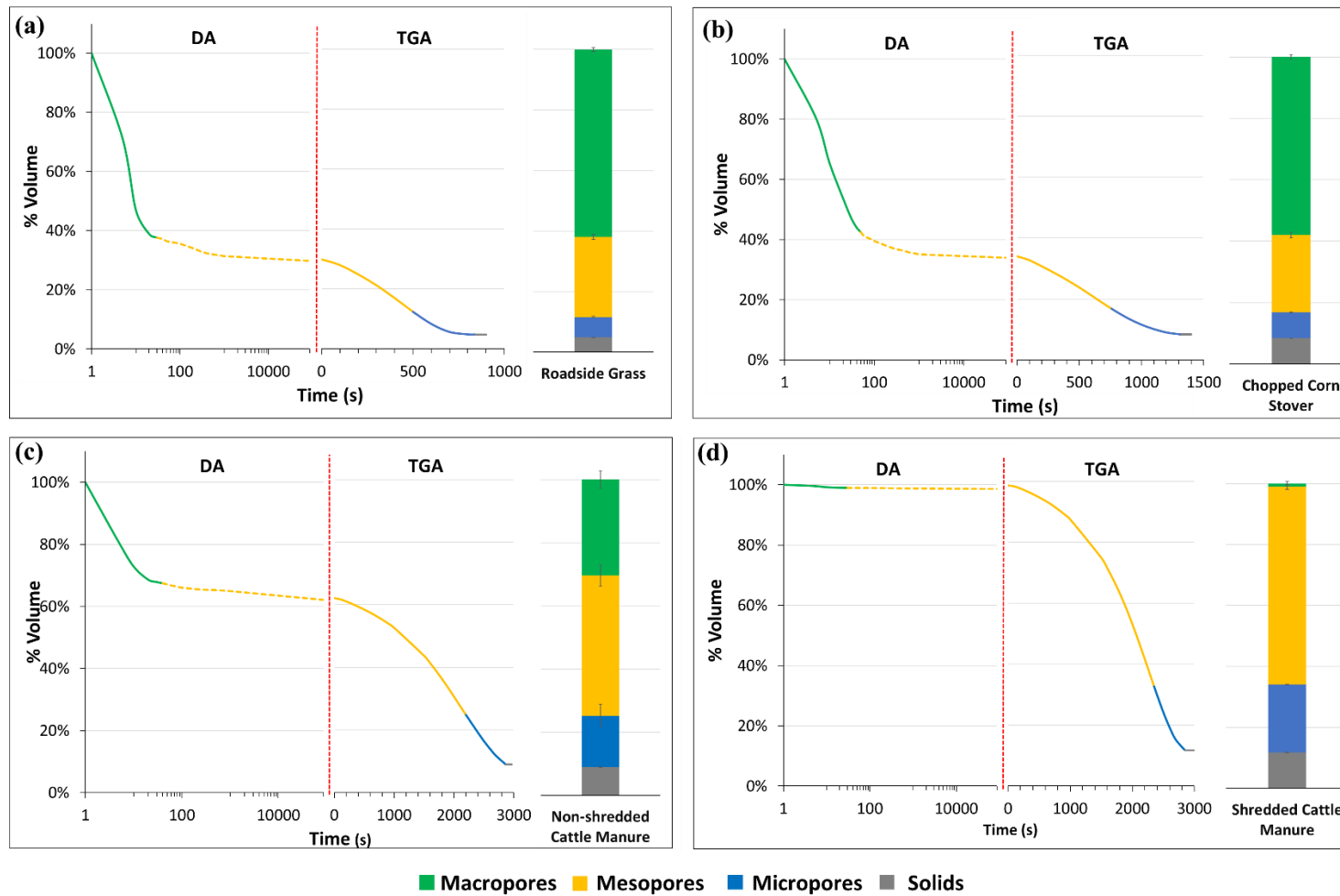


Figure 4-4 WRC and porosity distribution for (a) Roadside grass (RSG), (b) Chopped corn stover (CCS) (c) Cattle Manure (CM) and (d) Shredded Cattle Manure (S-CM)

4.5.2.3 WRC analysis Vs MIM model

In the double porosity MIM model, the volumetric water content is assumed to be divided into two distinct volumetric regions; mobile (θ_{mobile}) also called macropores and immobile (θ_{immobile}) known as micropores. In order to compare WRC analysis with previous works using double porosity model and setting the advantages of the proposed methodology, mobile (θ_{mobile}) and immobile (θ_{immobile}) water volume fractions have been determined from the total water and the added water to achieve I&S. $\theta_{\text{mobile}}/\theta_{\text{added}}$ refers to the drained water after 2 hours over the added water, thus the sum of macropores and rapid mesopores volume, controversy, $\theta_{\text{immobile}}/\theta_{\text{added}}$ indicate the stagnant water fraction stocked in slow mesopores and microporosity over the added water.

Analysis of CM gave as results 60.0 ± 3.6 % of $\theta_{\text{mobile}}/\theta_{\text{added}}$ and 40.0 ± 3.6 % of $\theta_{\text{immobile}}/\theta_{\text{added}}$; similar values were reported by [André et al. \(2015\)](#) as macro and microporosity, 64 % and 36 % respectively, using modeling of tracer tests. MIM model limitations have been observed since it does not consider the initial absorbed water by the sample before the test in which diffusion and convection of the tracer is more difficult. As a consequence, inconsistent results in the first 21 days of D-AD process indicates difficulties in determining the pore distribution of digested samples of CM. In WRC analysis, the initial volumetric was including in the mesopores and micropores volume calculation, this could represent an advantage over MIM model.

In another work, [Shewani et al. \(2015\)](#) using double region porosity model have measured values from 18 to 50 % for macroporosity, 42 to 70 % for microporosity and 8 to 12% for the solid volume of CM with different compaction levels. In this work, using the same calculation proposed by the previous authors for CM with 18.59 ± 0.43 %TS, values in the same range of measure were determined at 30.5 %, 60.5 % and 9 % respectively for macroporosity, microporosity and solid volume, Even though [Shewani et al. \(2015\)](#) have for the first time given values for macropores, micropores and solid volume, their method for porosity distribution does not consider the mesopores or capillary volumes. Consequently, this fraction of pores was responsible for differences between experimental and calculated drainage results using Computational Fluid Dynamic (CFD) tool. The proposed WRC analysis included the mesopores or capillary volume and offer a better pore distribution information for future studies of these kinds of porous media.

In order to measure the applicability and accuracy of WRC analysis to determine the water distribution in biomass samples, water mass balances (WMB) were performed using Eq. (4-4) (see **Table 4-1**) obtaining higher values than 96.7 ± 0.1 %. WRC methodology coupled with tracer tests and digital volumetric imaging could be powerful tools in the understanding

of the pore distribution network evolution of treated biomass in D-AD. Finally, the effect of pore distribution, tortuosity and preferential flow pathways on liquid recirculation could be fully simulated using CFD (Vallabh et al., 2011).

4.5.3 Dry Anaerobic Digestion of CM in Sacrificed LBR

In the previous section, the use of WRC analysis has successfully quantifying the pores distribution of several biomasses. This section presents the results of the changes in porosity distribution of anaerobically digested CM from days 10, 15, 21 and 31 have been sampled from 60 L sacrificed LBR's. Reactor mass balances between the inlet and the outlet ranged from 93.28 % to 99.62 % indicating a good D-AD experimental performance (**Table 4-2**). The BMP value of CM was measured at 222.8 ± 4.4 NmL CH₄ g_{VS}⁻¹, this BMP was recovered at 98.66 % on day 31. Monitoring of the volatile fatty acids, pH and buffer capacity did not evidenced inhibition problems during the D-AD process.

Table 4-2 Process performance and mass balances of LBR's (60 L)

		Day 0	Day 10	Day 15	Day 21	Day 31
Solid phase	Height (cm)	42.0 ± 2.0	32.7 ± 0.4	25.8 ± 0.2	20.3 ± 1.1	18.0 ± 0.4
	Total weight (kg)	20.94 ± 0.02	21.38	17.88	17.12	14.70
	Water (kg)	17.05 ± 0.02	18.89 ± 0.03	15.39 ± 0.02	15.32 ± 0.06	13.07 ± 0.08
	TS (kg)	3.89 ± 0.02	2.49 ± 0.03	2.49 ± 0.02	1.80 ± 0.06	1.63 ± 0.08
	VS (kg)	3.26 ± 0.01	2.06 ± 0.01	2.05 ± 0.01	1.41 ± 0.01	1.24 ± 0.01
Liquid phase	Total weight (kg)	21.99 ± 0.01	20.5	21.26	24.22	25.78
	Water (kg)	21.57 ± 0.01	19.66 ± 0.01	20.54 ± 0.01	23.52 ± 0.01	25.00 ± 0.01
	TS (kg)	0.42 ± 0.01	0.84 ± 0.01	0.72 ± 0.01	0.70 ± 0.01	0.78 ± 0.01
	VS (kg)	0.18 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.36 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.40 ± 0.01
Produced gas	Biogas production (NL)	0	480.1	653.6	1142.4	1278.4
	Biogas production (kg)	0	0.64	0.90	1.42	1.61
	Methane yield (NL CH ₄)	0	242.09	304.1	658.21	718.58
	Methane yield (NL CH ₄ g ⁻¹ VS)	0	73.68	92.69	201.29	219.81
Process performance	BMP recovered (%)	0	33.07	41.60	90.35	98.66
	Liquid/Solid VS Ratio	0.05	0.24	0.18	0.25	0.32
	VS destruction (%)	0	25.76	29.98	48.66	52.30
	Reactor Mass balance (%)	NA	99.06	93.28	99.62	98.06

4.5.3.1 Biogas Production

Similar behavior on methane production was observed for the four LBR compared with literature (Degueurce et al., 2016d; Riggio et al., 2017a), **Figure 4-5a** presents the biogas and methane flow of the last reactor sacrificed at day 31. The first gas peak was observed around day 3, this was mainly carbon dioxide produced by aerobic digestion of rapid fermentative matter partially given the initial oxygen present in matter before the reactor sealing. Second gas peak production was achieved for all reactors between days 9 and 11. The valley between peaks 2 and 3 mark the slack on methane production. The third and last gas production peak was observed at day 16.5 ± 1.5 for the two remaining reactors. The cumulated methane for all reactors and the average production at the sacrificed days of still working reactors is depicted in **Figure 4-5b**. Differences in methane production were attributed to the starting-up of the heating baths at the first moment of the experiment and to the experimental uncertainties. The results of methane production of these four LBR's were similar to the results presented by André et al. (2015) using recirculation each 2 h during 2 min with 100 L h^{-1} of flow.

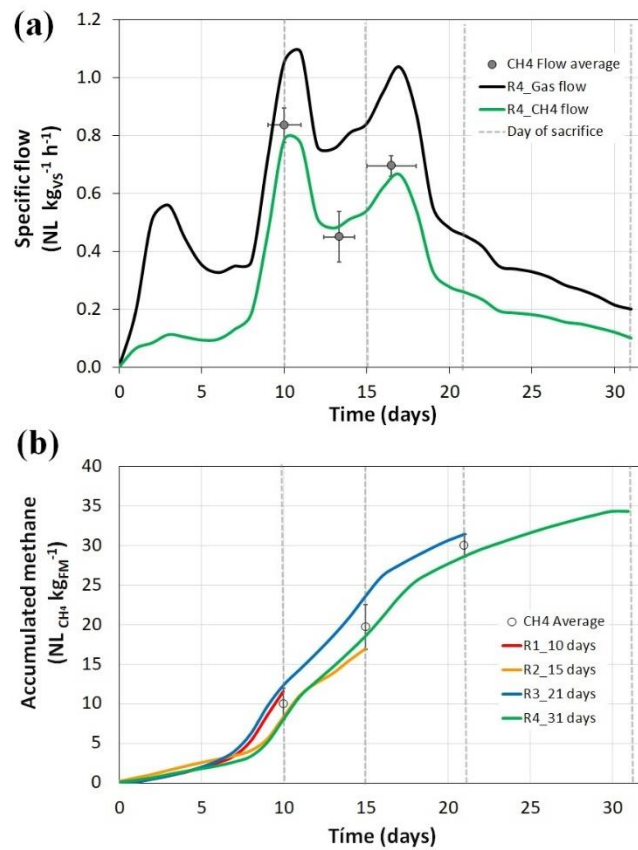


Figure 4-5 (a) Specific biogas and methane flow in 60 L sacrificed batch reactors (b) Accumulated methane

4.5.3.2 Cattle Manure Physical Characterizations at Different Stages of D-AD

Physical characterization of cattle manure at different stages of D-AD process included the TS content, VS content, dry and wet bulk density and porosity and the WHC (**Table 4-3**). TS content decreased from 18.59 ± 0.43 % to 11.10 ± 0.51 % between the initial CM and the digestate at 31 days. VS consumption presented a linear behavior with time, probably matter degradation would have continued for some days more after day 31. Water impregnation and solid degradation enhanced the augmentation of wet bulk density from 407.8 ± 14.1 to 914.2 ± 10.9 kg m⁻³, in contrast, wet porosity values decreased from 51.7 ± 1.3 to 10.2 ± 1.5 % with time proving the bulk compaction with D-AD process with liquid recirculation. Dry values of bulk density and porosity did not present important changes as wet values (**Table 4-3**), thus water in samples plays an important role in physical characterization of CM and digestates. Similar results were obtained comparing the values of TS, VS, dry bulk density and dry porosity with the reported values by [André et al. \(2015\)](#). Otherwise, similarities between the values of the wet bulk density determined at the 60 L LBR's (data not shown) and those determined with the permeameter for WRC methodology were observed, meaning that the use of a 13 L permeameter did not inflect important changes in the structure of the digested biomass once this was sampled and placed in the permeameter.

Table 4-3 Physical characteristics evolution of digested CM

Event	CM_Day 0	CM_Day 10	CM_Day 15	CM_Day 21	CM_Day 31
TS (%)	18.6 ± 0.4	11.7 ± 0.1	13.9 ± 0.1	10.5 ± 0.3	11.1 ± 0.5
VS (% _{TS})	86.4 ± 0.1	82.7 ± 0.2	82.1 ± 0.3	78.6 ± 0.2	76.0 ± 0.3
ρ_{wet} (kg m ⁻³)	407.8 ± 14.1	556.0 ± 4.0	594.6 ± 13.8	766.2 ± 15.3	914.2 ± 0.9
ρ_{dry} (kg m ⁻³)	75.8 ± 2.6	64.8 ± 0.5	82.9 ± 1.9	80.6 ± 1.6	101.5 ± 1.2
ϵ_{wet} (%)	51.7 ± 1.3	29.8 ± 3.2	28.4 ± 0.2	23.9 ± 1.1	10.2 ± 1.5
ϵ_{dry} (%)	91.0 ± 0.2	91.8 ± 0.4	90.0 ± 0.1	92.0 ± 0.1	90.0 ± 0.2
WHC (g _{water} g _{DM} ⁻¹)	6.7 ± 0.2	8.9 ± 0.1	7.5 ± 0.3	10.4 ± 0.3	8.9 ± 0.2
WMB (%)	98.5 ± 2.2	95.1 ± 0.1	95.3 ± 4.6	88.3 ± 1.3	96.6 ± 0.7

4.5.3.3 WRC and porosity distribution of CM at different stages of D-AD in sacrificed LBR

The WRC of CM and digested samples recovered at days 0, 10, 21 and 31 are depicted in **Figure 4-6a**. In DA, the slope determining macropores in D-DA decreases with the anaerobic degradation of the solid medium. Initially, the macropores slope value in DA was -0.09, this value gradually decreased with the solid degradation, on day 10 the slope value was -0.059, at day 15 this was determined at -0.056, at day 21 was -0.029 and finally at day 31 the slope value was reduced until -0.006. Rapid mesopores (dashed yellow line) slopes presented lower variability than macropores slopes, they changed from -0.006 and -0.004 from days 0 to 31. TGA's results are also shown in **Figure 4-6a**, as can be observed, the time of the test was slightly different for all samples even if the sample amount was the same in all performed TGA. In samples at day 0, the total humidity was removed in average 2865 seconds, this time increased at days 10 to 3150 seconds, degraded mater was able to hold more water, thus micropores volume increased from 16.2 ± 3.6 % to 21.1 ± 3.9 in the first 10 days. After this point, micropores volume remains almost similar until the end of the experiment on day 31. Evaporation time was inferior on days 31 and 21, with 2670 and 2250 seconds, respectively. Moreover, water mass balance (Eq. (4-4)) values obtained for WRC analysis ranged from 88.3 ± 1.3 to 98.5 ± 2.2 % (**Table 4-2**), meaning a good WRC analysis performance.

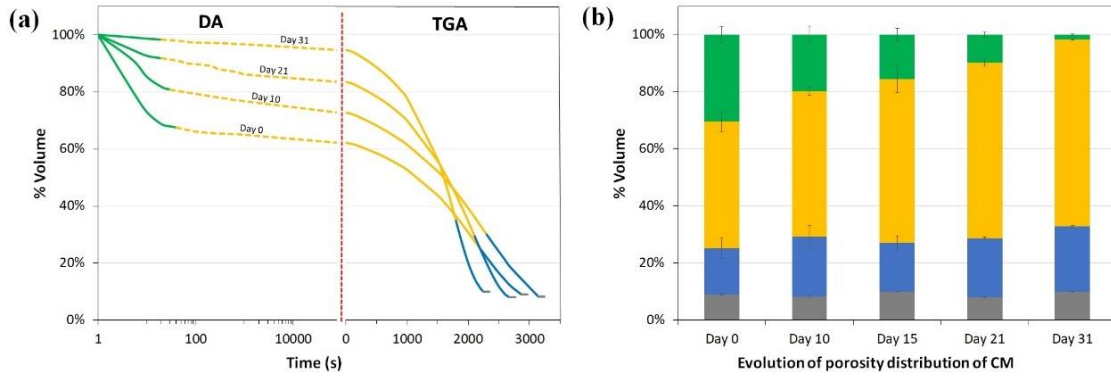


Figure 4-6 WRC for CM treated in 60 L LBR's (b) Porosity distribution evolution of CM anaerobically digested

Volume porosity distribution changes are depicted in

Figure 4-6b. Macropores decreased linearly from 30 ± 3 on days 0 to 1.7 ± 0.3 % on day 31, meaning a reduction of 94.3 %. Macropores were converted into mostly mesopore volume which increased linearly from 44.4 ± 3.4 to 65.4 ± 0.2 %. Moreover, micropores volume slightly increased from 16.2 ± 3.6 to 22.9 ± 0.3 %. Previous results drive to a group of linear regression equations able to estimate the volumetric fractions of CM related in Eq. (4-4). **Table 4-3** shows the slope (m) and the y-intercept which represent the initial percentages of macro, meso and micropores of CM. The use of these equations can allow the estimation of pores distribution changes of anaerobically digested CM between 0 and 31 days in 60 L LBR.

Table 4-4 Evolution of linear regression parameters for CM treated in sacrificed batch LBR's

	Parameter (y)	m	y ₀	R ²
Porosity distribution (% Total volume)	Macropores	-0.0090	0.2945	0.99
	Mesopores	0.0068	0.4529	0.96
	Micropores	0.0019	0.1665	0.61
Fiber content (% TS)	Hemicellulose	-0.0310	0.2705	0.97
	Cellulose	-0.0031	0.3337	0.89
	Lignin	0.0110	0.0772	0.95
Compaction	Height (m)	-0.0081	0.4026	0.93
	Wet bulk density (kg m ⁻³)	16.69	390.76	0.98

4.5.3.4 Effect of fiber degradation on pore distribution evolution and the permeability of the solid bed

In this section the structural changes of the solid phase were related with fibers biological degradation. As defined before, CM is a mixture between cow feces and the wheat straw used as bedding material. The presence of wheat straw fibers gives a solid structure and high porosity

values allowing the liquid percolation in LBR in the first days of batch. As a vegetal material, wheat straw is composed of fibers of cellulose, hemicellulose and lignin. Fiber content has been determined for samples from sacrificed D-AD reactors (**Figure 4-7a**). Hemicellulose decreased from 27.2 ± 0.2 to 17.2 ± 0.6 %_{TS}, whilst cellulose decreased from 31.9 ± 1.2 to 22.9 ± 1.0 %_{TS}. The lignin is a non-degradable molecule by D-AD, thus, increase of the lignin content in the solid fraction was observed from 7.4 ± 0.2 % to 10.8 ± 0.5 %_{TS}. **Table 4-4** depicts the linear regression parameters determining the kinetic degradation of hemicellulose and cellulose respectively, similar patterns of biological degradation were observed for both.

According to the Pearson correlation results between the pore distribution changes with fiber degradation and loss of permeability, macropores volume and the mass height were linearly related to the degradation of cellulose and hemicellulose content of the biomass. Strong correlations between these parameters were observed. Macropores reduction was correlated with hemicellulose and cellulose degradation in 0.98 and 0.93 respectively with p-values inferior to 0.05 (**Table 4-5**). Moreover, fiber degradation was found responsible for the loss of solid permeability from $2.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$ to $6.1 \pm 0.7 \cdot 10^{-5}$ m s⁻¹ (**Figure 4-7b**). The permeability was reduced in 97.6 %, which is a very approximate value of the macropores reduction of 94.3 % in 31 days of D-AD treatment of CM. Similar permeability reduction behavior was observed by [André et al. \(2015\)](#) in quantifying non-uniform flow using tracer experiments.

Table 4-5 Results linear regression comparing the results of characterization of digested CM

Parameters	Coefficient R	p-value	Confidence level (%)
VS ↔ Hemicellulose	0.97	$6.17 \cdot 10^{-3}$	95
VS ↔ Cellulose	0.94	$1.94 \cdot 10^{-2}$	95
Hemicellulose ↔ Macropores	0.98	$2.56 \cdot 10^{-3}$	95
Cellulose ↔ Macropores	0.93	$2.36 \cdot 10^{-2}$	95
Macropores ↔ Solid Height	0.98	$4.37 \cdot 10^{-3}$	95
Macropores ↔ Permeability	0.87	$5.56 \cdot 10^{-2}$	90

Methane production was well correlated with solid physical changes and fiber degradation with Pearson coefficient values higher than 0.79. Macropores volume reduction was strongly related to the settlement and compaction of the biomass with correlation coefficient of 0.98 (**Table 4-5**), indeed, the CM height was reduced from 42 ± 2 to 18.0 ± 0.4 cm in LBR between days 0 to 31, meaning height reduction of 57.1 %. Hence, solid height decrease can be used as an indicator of macropores and permeability reduction. This consideration is important since at the industrial scale, following of the solid height would be easier than macropores and permeability; additionally, this does not entail the reactor sacrifice necessarily for solid sampling.

4.5.3.5 *Implication of macropores reduction on the liquid recirculation operation in D-AD process*

In literature the positive effect of liquid recirculation on biogas production in LBR is well known (Degueurce et al., 2016c; Kusch et al., 2012). However, there is no clear consensus between the parameters leading liquid recirculation. In general, an operation mode is chosen once (total volume, frequency, flow) and is kept until the end of the batch operation without considering the physical changes occurred on the solid bed. André et al. (2015) has reported poor percolation through the digestate on day 32, instead, liquid flow occurs at the reactor boundary, which is useless to keep moisture content inside the solid bed and to maintain solid degradation.

Since liquid percolation is possible due to the presence of macropores, the recirculated liquid volume should be adjusted according to the macropores reduction. This could enhance important reductions of energy consumption by recirculation pumps and extend their useful life period in industrial biogas production. In this work, approximately 40 L of liquid was discontinuously recirculated daily (2 minutes each 2 hours with flow 100 L/h), this recirculation mode was chosen for several reasons: the first 40 L was the initial solid working volume in the reactor, secondly, this recirculation mode has shown good D-AD performance for CM in previous research works (André et al., 2016, 2015a). An alternative pattern of recirculation is shown in **Figure 4-7c**, here the daily recirculated volume is reduced considering the loss of macropores. Hitherto, none study about the effects of decreasing recirculation volume over D-AD has been found in literature. In this type of recirculation, only the liquid volume able to pass through the solid bed would be irrigated, avoiding excessive recirculation and liquid flow on the reactor boundary. Thus, the recirculated volume could be reduced in 50 % in around 15 days (**Figure 4-7c**), and completely suppressed at day 31 in the treatment of CM.

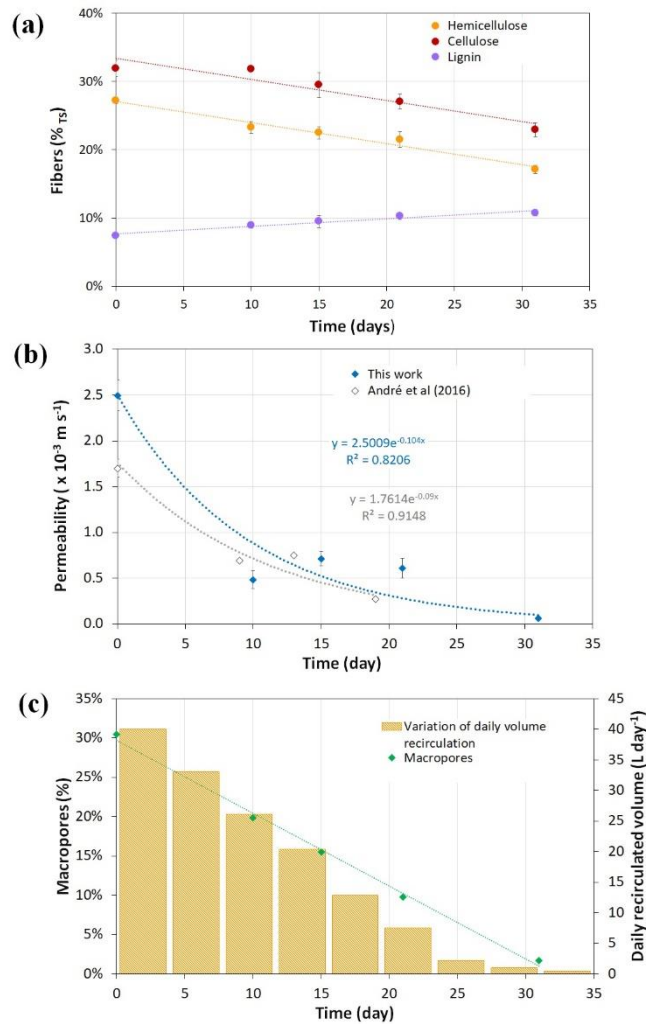


Figure 4-7 (a) Fiber content degradation of CM (b) Permeability changes of CM (c) Reduction of daily recirculated volume with macropores evolution in D-AD

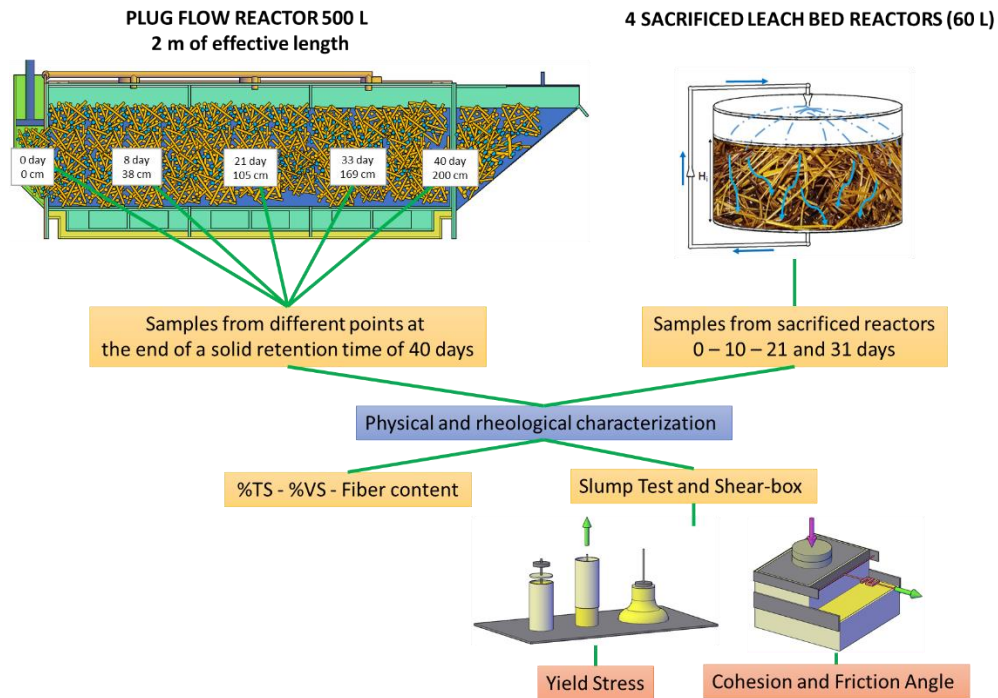
4.6 Conclusion

D-AD using LBR system is often used in practice, while leaching pattern and strategy are not well understood. Therefore, characterization of the pore in the digestion medium is required. WRC analysis was useful to quantify the pore distribution of various raw solid biomasses into macro, meso and micropores. Solid compaction and loss of permeability during CM batch fermentation were related with the linear decrease of macropores and structural changes due to lignocellulosic fiber degradation. As macropores are essential to ensure percolation of the liquid, the recirculated volume could be progressively reduced considering the kinetics of macropores volume decrease.

4.7 Acknowledgments

The authors wish to thank the Agence Nationale Recherche Technologie (ANRT) for the financial support of this work and for the Ph.D. grant of Manuel HERNANDEZ-SHEK (CIFRE n° 2017/0352).

5 Évolution des propriétés rhéologiques du fumier bovin traité en réacteurs fonctionnant en continu et en discontinu



Résumé:

Deux méthodes alternatives d'analyse rhéologique, le test d'effondrement et la boîte de cisaillement ont été utilisées pour étudier l'évolution rhéologique du fumier bovin pailleux (FBP) traitée dans des systèmes de méthanisation fonctionnant en mode discontinu et continu à la température mésophile (37°C). Dans le premier cas, trois réacteurs discontinus de 60L (21 kg de fumier, 22 kg de lisier, I/S = 0,06) ont été démarrés en parallèle et arrêtés à différents stades du processus de méthanisation aux jours 0, 10, 21 et 31. Dans le second cas, un réacteur de 500 L et une longueur de digestion de 2 mètres a été opéré mode continu avec 40 jours de temps de rétention des solides et 1,43 kgvs jour⁻¹ de charge organique, les échantillons ont été récupérés à 0, 0,4, 1,1, 1,7 et 2 mètres de longueur de digestion, ce qui équivaut à 0, 8, 21, 34, 40 jours de rétention. Le test d'effondrement et la boîte de cisaillement ont permis de mesurer l'évolution du seuil d'écoulement, de la cohésion et de l'angles de frottement du FBP pendant son traitement anaérobie. D'après les résultats, la dégradation anaérobie des fibres de lignocellulose induit une réduction du seuil d'écoulement d'entre 22.7 and 50.8 % et une augmentation de la cohésion de 18.4 %.

Publication en cours de rédaction sous forme d'article scientifique :

Rheological evolution of straw-cattle manure treated in dry anaerobic batch sacrificed reactors and plug flow reactor at pilot scale. En cours de rédaction.

Publication sous forme de communication orale : Mise en œuvre d'une boîte de Casagrande pour la caractérisation rhéologique de fumiers pailleux au cours de la digestion anaérobie en voie sèche. In : Journées de la Recherche et de l'Innovation 8-10 septembre 2020. Toulouse, France.

Faits saillants

- L'évolution des propriétés rhéologiques du fumier bovin pailleux (FBP) traité en réacteur discontinu et continu a été étudiée
- Le test d'affaissement et la boîte de cisaillement ont été utilisés pour mesurer le seuil d'écoulement, la cohésion et les changements d'angle de frottement de FBP
- Les propriétés rhéologiques dépendent de la teneur en matière sèche et de la dégradation des fibres
- La digestion anaérobie en phase solide réduit les valeurs du seuil d'écoulement de la biomasse solide

Highlights

- Evolution of rheological properties of straw cattle manure (SCM) treated in batch and continuous reactors has been studied
- Slump test and shear-box have been used to measure yield stress, cohesion and friction angle changes of SCM
- Rheological properties depend on the TS content and the fiber degradation
- Dry Anaerobic digestion reduces the values of yield stress of solid biomass

Abstract

Two alternative methods of rheological analysis, the slump test and the shear-box, were used to study the rheological evolution of straw cattle manure (SCM) treated in discontinuous and continuous dry anaerobic reactors operated at mesophilic temperature (37°C). In the first case, three 60L batch reactors (21 kg of manure, 22 kg of slurry, I/S = 0.06) were started in parallel and stopped at different stages of the anaerobic digestion process on days 0, 10, 21 and 31. In the second case, a 500 L plug flow reactor (PFR) with a digestion length of 2 meters was operated in a continuous mode with 40 days solid retention time (SRT) and 1.43 kgvs day⁻¹ organic load, samples were recovered at 0, 0.4, 1.1, 1.7 and 2 meters digestion length, which was equivalent to 0, 8, 21, 34, 40 days of solid retention time. The slump test and the shear-box allowed to measure the evolution of the yield stress, cohesion and friction angle of the SCM during its anaerobic digestion treatment. The results showed that anaerobic degradation of the lignocellulosic fibers induced a reduction of the yield stress between 22.7 and 50.8 % and an increase of the cohesion of 18.4%.

Keywords: Cattle manure, Dry anaerobic digestion, Leach bed reactor, Plug flow reactor, Rheology,

5.1 Introduction

Livestock is defined as the group of farm activities in order to raise useful animals to produce commodities such as food, fiber and labor. Manure is an unavoidable by-product of any livestock production system, it represents a potentially important source of methane (CH_4) emissions related to the climate change (Getabalew et al., 2019; Moss et al., 2000). According to Husted (1994), cattle and dairy manure accounts for 6 to 10 % of total planetary CH_4 emissions due to human activity. This situation becomes dramatic taking into account the population growth which requires the intensification of animal husbandry. In order to avoid the negative effects of methane release to the atmosphere livestock waste should be treated.

Anaerobic digestion (AD) is a biological process in which organic matter is transformed under anoxic conditions by bacterial consortium into digestate and biogas (CH_4 and CO_2) which is a renewable source of energy (Lansing et al., 2008). This process has already proved its efficiency in the treatment and valorization of livestock wastes such as manure and other agricultural by-products into biogas and digestate which could be used as an organic fertilizer (Lusk, 1998). Given the large physicochemical and biological variability of manure, several AD processes have emerged for the sake of offering a better handling option adapted to each livestock manure type. Livestock manure could be classified either as liquid, slurry, semi-solid, or solid product as a function of the total solids (TS) content and based on its mass flow and rheological characteristics. From a rheological point of view, manure wastes can be classified in those with Newtonian behavior ($< 5\% \text{TS}$) such a liquid and slurries, then, those products having a non-Newtonian behavior while increasing total solids content ($5 - 15\% \text{TS}$), and over $20\% \text{TS}$, solid manure has non-zero shear strength as it can resist shear and move in bulk under the effect of a shear force (Brambilla et al., 2013; Lague et al., 2005; Landry et al., 2004).

AD processes are classified according to the TS content of the biomass in wet anaerobic digestion ($< 15\% \text{TS}$) and dry anaerobic digestion (D-AD) ($> 15\% \text{TS}$). Whist the former is able to continuously produce biogas from manure products with a liquid rheological behavior, the latter are specific to semi-solid and solid wastes in batch or plug-flow reactor (PFR) systems in which pump and stirred systems could not operate given the high viscosity and particle size of the products involved in the process (André et al., 2018a; Rocamora et al., 2020). Batch reactor remains the most common D-AD technology, biogas production in batch systems have found several drawbacks such as the irregular biogas flow and the high demand for labor (Riggio et al., 2017b). In addition, to process inhibitions. Furthermore, PFR has been identified as promising technology in order to implement D-AD with a continuous feeding (Dong et al., 2020, 2019; Patinvoh et al., 2017). However, the lack of knowledge of rheological changes of the solid biomass through D-AD process has been a limiting factor in order to estimate energy requirements to displace matter inside the reactor.

Current rheological models have focus attention on the classification of manure products as function of their TS content and the temperature, these have left aside the importance of other important characteristics of the matter such as the size of the particle, the fiber content, and the degree of matter degradation. These physical properties of manure are affected by the livestock species, the type and amount of bedding materials used and the frequency of change, the diet fed to the animals and the presence of other agricultural residues (Lague et al., 2005). The rheological behavior of manure products with fine particles at different TS contents and temperatures have been successfully achieved using rotatory equipment (viscometer, rheometers...)(Ruys, 2017; Schneider and Gerber, 2020). For other side, rheological properties and constitutive models of manure wastes with coarse particles (>1 mm) in the semi-solid and solid regime are not well documented in the literature, this could be explained by the lack of sustainable rheometric equipment with the representative volume. The lack of rheological characterization of manure limit the design, operation and modeling of continuous D-AD systems and other handling and valorization systems of agricultural wastes (Lague et al., 2005).

In the last decade, efforts have been made in order to adapt and use alternative rheological methods from other scientific knowledge to the characterization of solid biomass present in D-AD process. Being this the case of the slump test, the v-funnel and the shear box equipment that has their origins in the fresh cement and soil consistency analysis (Fernandez et al., 2020; Landry et al., 2004). However, the size of aggregates continues being larger in D-AD process than the particles of some soils and cement, as a consequence, these alternative methods are still limited to the characterization of straw-cattle manure (SCB) with fibre longer than 20 cm and digestates. In chapter 3 of this manuscript, new alternative rheological tools have designed, built and validated for the analysis of biomass with coarse particles; the consistometer, the slump test and the shear-box.

The aim of this study is to determine the evolution of the rheological properties of SCM with solid degradation during its D-AD treatment in batch and in continuous reactors working at mesophilic temperature (37°C). In the first case, three batch reactors of 60L (21 kg manure, 22 kg slurry, I/S = 0.06) were started in parallel and stopped at different stages of AD process at days 0, 10, 21 and 31. In the second case, a PFR of 500 L and 2 meters digestion length was operated in a continuous mode using 40 days of solid retention time and a loading rate of 10 kg SCM day⁻¹, samples were recovered at 0, 0.4, 1.1 , 1.7 and 2 meters of digestion length equivalent to 0, 8, 21, 34, 40 retention days. Two rheological methods, the slump test and the shear box allowed to measure the evolution of the yield stress, the cohesion and the friction angle with the residence time.

5.2 Materials and Methods

5.2.1 Substrate and *inoculum* collection

The SCM was obtained from the dairy farm of the UniLaSalle Polytechnic Institute (Beauvais, France). In this farm, the bedding material used was non-shredded wheat straw and the cow brand was Prim' Holstein. Liquid *inoculum* was obtained from the liquid manure pit from the same farm. No conservation of the tested materials was undertaken, they were directly characterized and used in the D-AD reactors.

5.2.2 Biomass physicochemical characterization

For all the experiments, the total solids (TS) and volatile solids (VS) of the raw and anaerobically digested biomass were determined (APHA, 2017). Van Soest fractionation allowed the determination of the hemicellulose, cellulose and lignin content, the test was performed in 70°C dried and grinded samples (van Soest, 1963). Concerning the *inoculum*, the TS content was measured at 1.9% and the VS averaged 42.5%TS. The initial pH was 8.4 and the VFA/alkalinity ratio was measured at 0.125.

5.2.3 Rheological characterization

5.2.3.1 Slump Test

The slump test consists of measuring the deformation of a material induced by gravity and its own mass. The schema of the experimental device built for this research work is depicted in **Figure 5-1**. Experiments were conducted over a high-density polyethylene (HD-PE) surface (1 m²). A cylindrical PVC container (diameter 20 cm, height 34 cm, volume 10L) was gently filled with the material to be analyzed. The container was quickly raised allowing the collapse and deformation of the material. A disc plate (0.25 kg) of the same diameter of the cylinder was used to avoid material stick to the cylinder internal perimeter. All analyses were performed in duplicate. Yield stress was determined using the slump height and the model equation developed by Baudez et al. (2002).

$$s = H_o - H_f = H_o + z_o - \frac{2\tau_o}{\rho g} \left(1 + \left(\frac{\rho g (H + z_o)}{2\tau_o} \right) \right) \quad (5-1)$$

$$z_o = \frac{m_o}{\rho \pi r^2} \quad (5-2)$$

Where the slump (s) is the difference between the initial (H_o) and final (H_f) height, this parameter directly depends on the water content and the aggregate shape and size distribution. g is the gravity, ρ is the density of the material, τ_o is the yield stress and z_o represents the equivalent height of the added mass (2 – 10 kg weights). This last is the relation between the added mass, the density and the surface area of the cylinder.

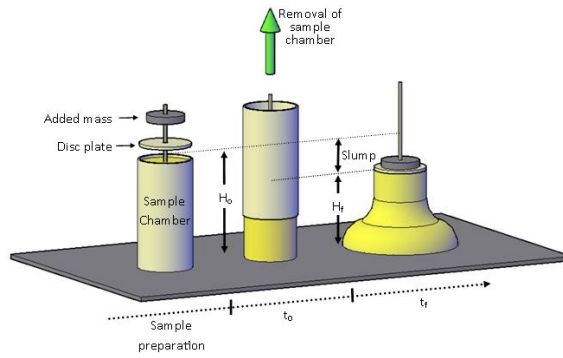


Figure 5-1 Slump test set-up and procedure

5.2.3.2 Shear-box

The shear box consists of two independent rectangular half-boxes on a horizontal plane which corresponds to the shear plane. Based on the device developed by [Bernard et al. \(2016\)](#) A rectilinear shear box has been built in our laboratory with a shear plane area of 0.5*0.3 m (**Figure 5-2**). The shear-box can operate in samples from 10 to 60 L. A load cell (H3C3-500 kg) provided by ZEMIC has been used connected to a RS232 receptor to register the changes in force during the shearing test. Once installed, the shear-box is gently full using hands; the desire normal effort is applied using disc weights until the desired surface sample pressure (0.1, 2, 4 and 6 kPa). A manual winch has been used to track the upper box and shearing the sample. Experimental data were analyzed with Scilab 6.0 using a Gompertz equation. Maximal shearing force at different normal pressures were used to construct the Mohr-Coulomb breaking lines allowing the determination of the friction angle (φ) and the cohesion (c) expressed in Eq Erreur ! Source du renvoi introuvable. for each sample ([Miccio et al., 2013](#)).

$$\tau = \sigma \tan \varphi_i + c \quad (5-3)$$

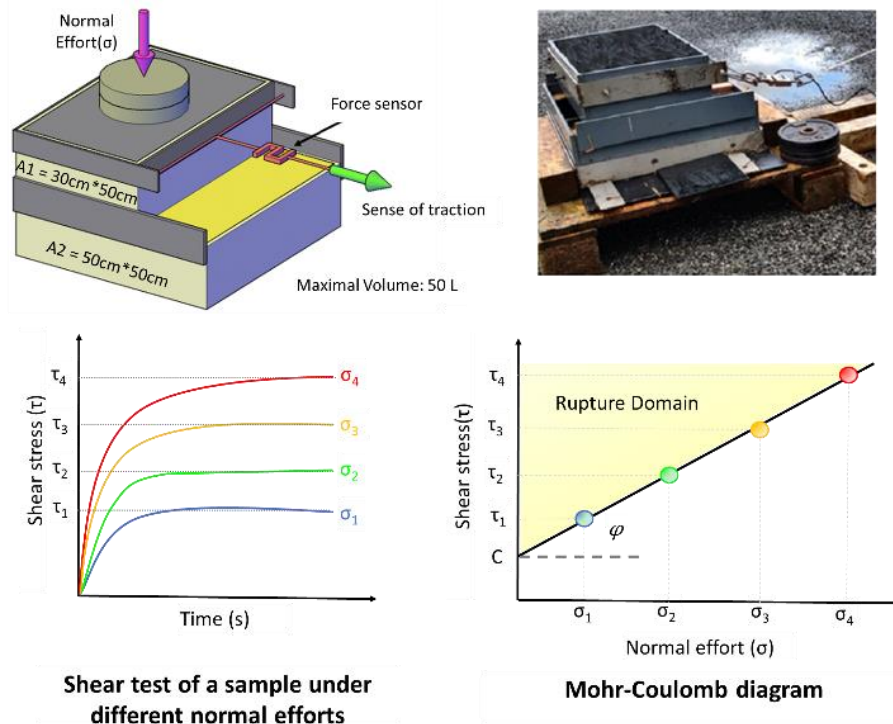


Figure 5-2 Shear box experimental set-up and calculations

5.2.4 Dry Anaerobic Digestion of CM in Sacrificed LBR's 60 L

Four batch reactors with liquid recirculation were started in parallel, and each was sacrificed at different degradation stage in 0, 10, 21 and 31 days. The reactors used in this study were made of polyethylene; the internal diameter and the total height were 39 cm and 50 cm, respectively, for a total volume of approximately 60 L. A mesh (5 mm holes) placed at the bottom avoided solid blockage of liquid phase pipes recirculation. Twenty-one kilograms of CM were gently placed in the reactor using hands, subsequently, 22 kg of *inoculum* (liquid phase) was added obtaining a ratio *Inoculum*/Substrate (I/S) of VS content equal to 0.05. Reactors were hermetically sealed and a thermostatically controlled water bad allowed to keep mesophilic temperature (37°C) during all the batch duration. Approximately 40 L of the liquid phase was daily recirculated (2 min each 2 h with a flow rate of 100 L h⁻¹) using MasterFlex peristaltic pumps.

5.2.1 Experimental procedure PFR reactor

PFR pilot was built in high-density polyethylene (HDPE) with a total volume of approximately 0.65 m³ between the inlet, the main and the outlet zones. The volume for methane recovery was approximately 0.5 m³. The main zone reactor is equipped with three water jackets in order to fix the interior temperature of 37°C. The biogas was measured with a volumetric drum gas counter (TG05, Ritter, Germany) and the biogas composition was determined using a gas analyzer (Multitec 540, Sewerin, France). The experiment started in batch mode for 34 days, then, the reactor operated in semi-continuous for two cycles with a loading rate of 10 kg

of Fresh Matter (FM) per day and a solid retention time of 40 days. No-liquid addition took place during the continuous operation; instead, leachate was recirculated with each reactor feeding.

At the end of each retention time, samples were taken at different points of the main zone length (**Figure 5-3**) and TS, VS, Van Soest and rheology (yield stress, cohesion and friction angle) were measured in order to quantifying biomass degradation and physical and rheological changes.

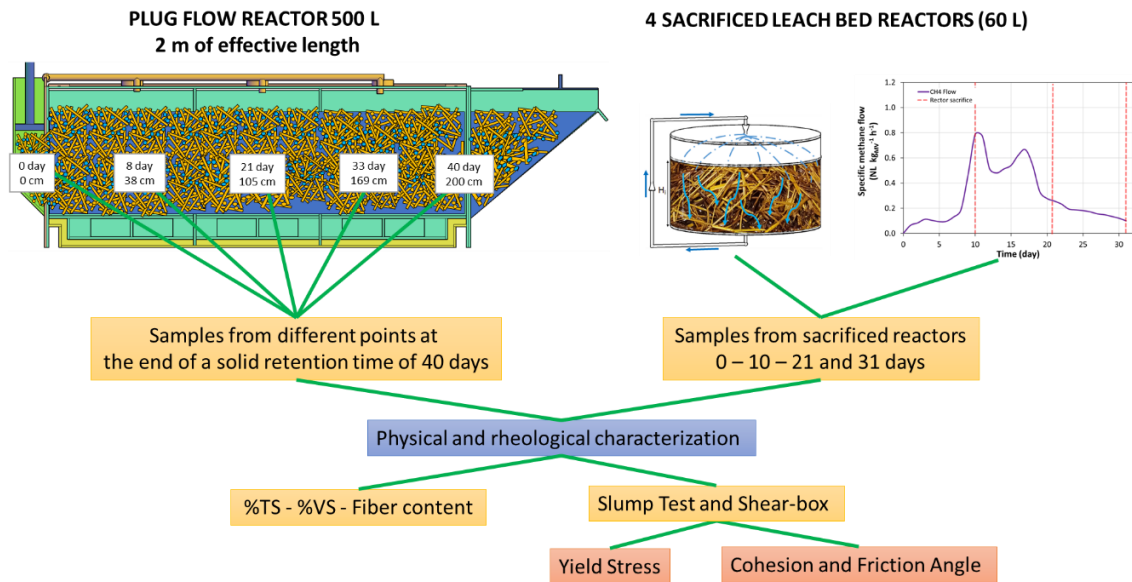


Figure 5-3 Experimental set-up, sampling and physical and rheological analysis

5.3 Results and discussion

5.3.1 Physical and fiber characterization of SCM and digestates

In D-AD, the solid biomass is degraded by anaerobic microorganisms during its time of residence inside the reactors. The solid degradation is usually measured in terms of VS degradation or Chemical Oxygen Demand (COD) degradation. The D-AD treatment of SCM follows the same kinetics of VS degradation in sacrificed batch reactors and in continuous PFR reactor sampled at different points of the reactor length (**Figure 5-4**). Similar VS degradation was determined by [André et al. \(2015a\)](#) using sacrificed batch reactors for the D-AD of SCM. VS removal is explained by the hemicellulose and cellulose degradation in both reactors ([Hernandez-Shek et al., 2020](#); [Patinvoh et al., 2017](#)). Given the similarities to solid degradation kinetics between these reactors, it could be said that the PFR used in this work behaves as a group of sequential batch D-AD reactors.

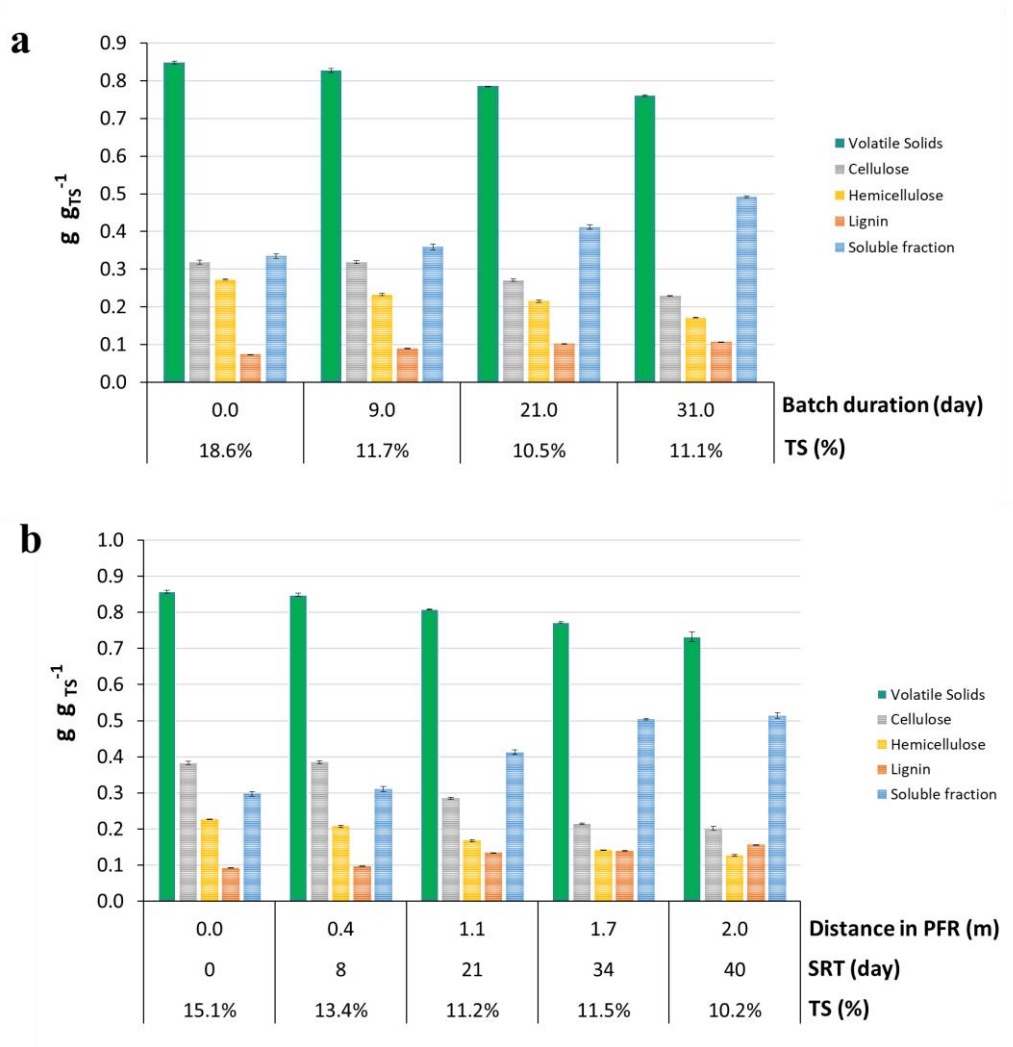


Figure 5-4 %TS, %VS and fiber content (a) sacrificed batch reactors (adapted from Hernandez-Shek et al. 2020) and (b) PFR operation

5.3.2 Rheological evolution of SCM in D-AD

Rheological behavior of biomass depend on the composition, the particle size and the physical properties (Dasari and Eric Berson, 2007; Lam et al., 2008a; Samaniuk et al., 2011), thus, this could be a function of the state of matter degradation. The rheological determinations using the slump test and the shear-box for samples from batch and continuous reactors are depicted in **Figure 5-5** and **Table 5-1**. Yield stress was reduced in 22.7 % from the beginning until day 31 in batch reactors, PFR reactor with a SRT of 40 days achieved 50.8 % of reduction of the initial yield stress determined using the slump test. In the first 15 days, the value of yield stress did not present important variation, during this period hydrolysis and acidogenesis were performed and fiber content remains similar in both reactor (see **Figure 5-4**), once fiber degradation (hemicellulose and cellulose) began, the yield stress of SCB was reduced from 1.8 to 1.5 Pa. This means that SCM progressively changed its rheological behavior from a porous elastic solid behavior to one viscoelastic, similar conclusion was made by Garcia-Bernet et al.

(2011b) in the analysis of several digested solid wastes with particles inferior to 5 cm size using the slump test.

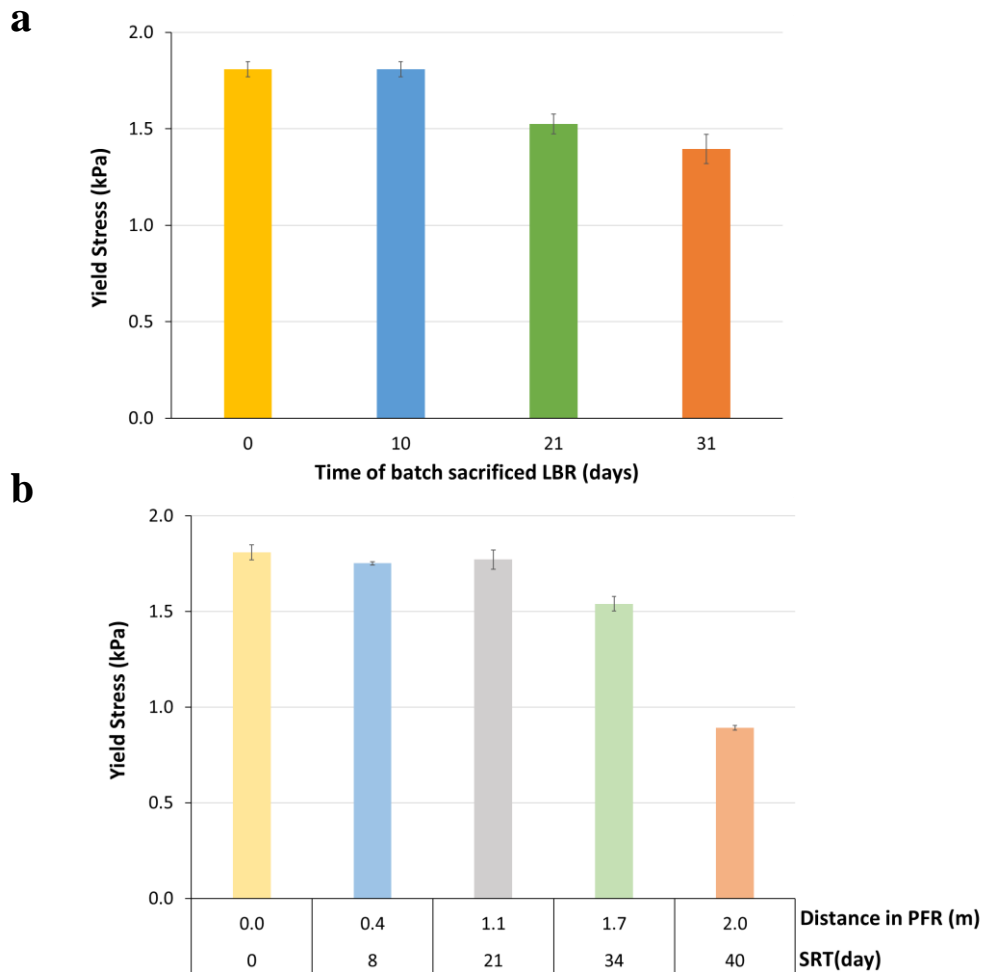


Figure 5-5 Yield stress of SCM and digestates from (a) batch reactors and (b) PFR

Shear -box allowed the determination of cohesion and friction angles of the SCM and digestates. Each sample was sheared under different normal efforts and the Mohr-Coulomb diagram allowed the determination of the cohesion and the friction angle; the shear-text applied to the SCM is depicted in **Figure 5-6**. The values of shear strength at the different normal efforts, as well as the calculated values for cohesion and fiction angle for all samples are presented in **Table 5-1**. Increase of water content and fiber degradation would change the rheological properties of SCM. Considering batch reactors, the water content increased from 81.4 % to 88.3 % in the first 10 days of treatment and fiber content remained similar to the same period, according to the shear test results, the water content could have increased the cohesion and friction angle values, similar changes are observed in sand, its cohesion and friction angle increases by adding water allowing constructing a “sand castle”. [Hernandez-Shek et al. \(2020\)](#) has reported a decrease in the macropores value from 30.4 to 19.8 % in the same period of time,

meaning that spaces between particles were reduced by D-AD process, major particle contact has increased the cohesion and the friction angle values from 3 to 4 kPa and 19.8 to 38.4 ° respectively. In this period of time, the first peak of methane production has been found in batch reactors **Figure 5-3**, this means that until the first peak the solid physical and rheological properties are mostly influenced by the increase of water content instead of the solid structure destruction. Cohesion and friction angle increased in a higher degree in the PFR treatment between days 0 and 8, this could be explained by the pressure effect of the piston used to feed the reactor which can develop until 500 kg of force in the inlet zone allowing the displacement of matter inside the reactor. Few rheological changes were reported from day 8 to 21 of samples from the PFR by the slump test and the shear-box. The yield stress value determined by the slump test remained similar to 1.7 kPa and cohesion value determined by shear-box was between 4.5 and 4.6 kPa.

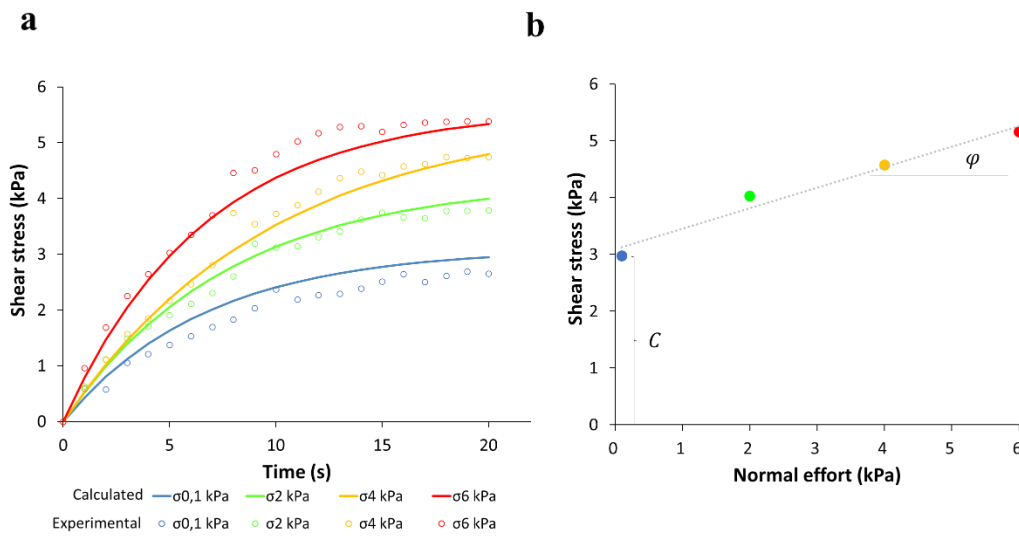


Figure 5-6 Shear test and different normal efforts for the SCM and Morh-Coulomb failure diagramme

In both reactors, once fiber degradation became more important the friction angle values decreased. Fiber degradation reduces friction and the elasticity between particles, and the digested material start to experiment more viscoplastic behavior reducing the cohesion and the yield stress of the matrices. The final digested matter obtained in the batch reactor at day 31 and in PFR at day 40 had similar cohesion value; however, the friction angle was higher in sampled from batch reactors, this could be explained given the fact the in the PFR reactor digestate loses structure given the excess of water and the handling operations to maintain the reactor hydraulic sealing in the outlet.

Table 5-1 Experimental results obtained with the shear-box

Batch reactors	PFR reactor
----------------	-------------

Normal Effort (kPa)	SCM	10 day	21 day	31 day	8 day 0.4 m	21 day 1.1 m	34 day 1.7 m	40 day 2 m
	Shear strength (kPa)							
0.1	3.0	4.6	3.4	4.0	5.1	5.0	4.9	3.9
2.0	4.0	6.2	6.5	5.1	5.6	5.3	5.0	4.6
4.0	4.6	6.6	7.4	6.1	8.2	6.4	5.7	4.7
6.0	5.2	9.6	8.3	7.7	10.5	7.9	7.8	6.1
Cohesion (kPa)	3.1	4.3	4.0	3.9	4.5	4.6	4.3	3.8
Friction angle (°)	19.8	38.4	38.2	31.4	43.6	26.3	26.2	18.7
R²	0.97	0.91	0.89	0.99	0.94	0.94	0.88	0.82

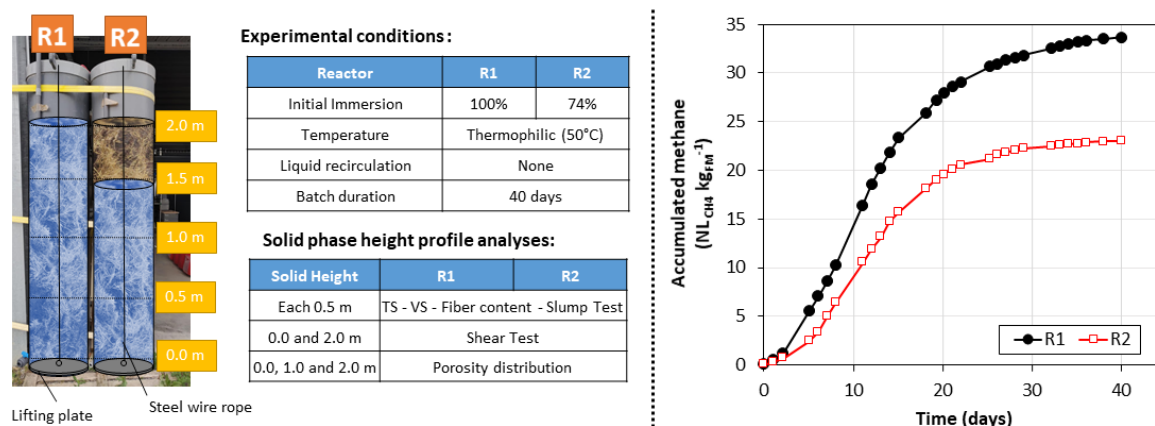
5.4 Conclusions

Biomass degradation through AD-D process in batch and in continuous enhance changes on its physical and rheological properties. The rheological and physical changes as the porosity or the bulk density are linked with the fiber and water content of the biomass. The application of the slump test and the shear box have been successfully performed on samples of SCM and digestates with the presence of coarse fiber particles. These alternative rheological tools could be useful for the determination of the rheological properties of biomass in D-AD plants avoiding the transport of high-volume samples until a laboratory.

5.5 Acknowledgments

The authors wish to thank the Association Nationale Recherche Technologie (ANRT) for the financial support of this work and for the Ph.D. grant of Manuel HERNANDEZ-SHEK (CIFRE n° 2017/0352). For their kindness and help, a special thanks to Mathieu Forster and the members of Agrilab from UniLaSalle (Beauvais).

6 Effet de l'immersion sur la dégradation anaérobie et les propriétés rhéologiques du fumier pailleux dans un réacteur à l'échelle pilote de 440 litres



Résumé

Les effets de l'immersion du massif ont été étudiés à l'aide de deux digesteurs anaérobies thermophiles de 2 m de hauteur et de 440 L de volume total et alimentés avec fumier pailleux brut (FPB). Les réacteurs ont été lancés en parallèle, le premier avec une immersion totale (R1) et le deuxième avec une immersion partielle (R2) pendant 40 jours à 50°C ; aucune recirculation de liquide n'a été mise en œuvre. Les objectifs de l'étude étaient les suivants : 1) déterminer l'effet du taux d'immersion et de l'absence de recirculation des liquides sur la récupération du méthane du fumier de bovins ; 2) étudier la dégradation du massif solide et la destruction des fibres dans des couches distribuées chaque 0,5 m du profil de hauteur initial du massif ; 3) mettre en œuvre des méthodes alternatives pour mesurer les changements physiques et rhéologiques de la phase solide. Le rendement en méthane récupéré était 31,1 % plus élevé dans le réacteur totalement immergé que dans le réacteur partiellement immergé à 74 % de la hauteur du solide, soit 33,7 et 23 Nm³ CH₄ t⁻¹ FPB respectivement. En général, les couches immergées présentaient une meilleure élimination des solides volatils, de l'hémicellulose et de la cellulose que les couches non immergées. Des outils rhéologiques conçus et construits ont permis de caractériser avec succès le seuil d'écoulement, la cohésion et l'angle de frottement du FPB et des digestats échantillonnés à différentes hauteurs. Des différences entre les propriétés rhéologiques du FPB et des digestats ont été observées.

Publication soumise sous forme d'article scientifique à Waste and Biomass Valorization. :

Immersion effect on the anaerobic degradation and the rheological properties of Straw-Cattle Manure (SCM) at 440 L batch pilot scale reactor.

Publication sous forme de communication orale :

Immersion effect on the degradation of spent cow bedding in dry anaerobic digestion at 500 L batch pilot scale. In: Wasteng 2020 – 13 -16 Juillet Guelph (Canada) - Reporté au 31/05 – 04/06 du 2021

Faits saillants

- La hauteur de deux mètres de la phase solide n'affecte pas la dégradation des couches les plus basses dans un système en immersion
- Les couches immergées ont montré une dégradation plus importante et un seuil d'écoulement plus faible
- La flottabilité de la phase solide a permis la conservation de la structure du massif
- Le rendement en méthane obtenu par le réacteur immergé est similaire à celui du réacteur à lit fixé avec recirculation de lixiviat (LBR)



Immersion Effect on the Anaerobic Degradation and the Rheological Properties of Straw-Cattle Manure (SCM) at 440 L Batch Pilot Scale Reactor

M. A. Hernández-Shek^{1,2,3} · L. André¹ · P. Peultier³ · A. Pauss² · T. Ribeiro¹

Received: 30 October 2020 / Accepted: 27 April 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2021

Highlights

- Two meters solid phase height does not affect degradation of deepest layers
- Immersed layers showed higher degradation and lower yield stress
- Solid floatability of the solid allowed the conservation of the structure of the solid bed
- Methane yield obtained by immersed reactor is similar to Leach Bed Reactor (LBR)

Abstract

The effects of the solid bed immersion in the anaerobic digestion of straw-cattle manure (SCM) were studied using two batch reactors of 2 m of solid height and 440 L of total volume. The reactors were operated in parallel with total (R1_100%) and partial solid height immersion (R2_74%) and no liquid recirculation. Recovered methane yield was 31.1% higher in R1 than in R2, 33.7 and 23 Nm³ CH₄ t⁻¹SCM respectively. The volatile solids (VS) and fiber degradation was studied in layers distributed each 0.5 m of the initial solid bed height profile; VS removal was measured at 16% at 2 m height in contrast to 39.9% at the reactor bottom. VS removal was related with hemicellulose and cellulose biodegradation, maximal hemicellulose and cellulose degradation in the studied layers were 68.2 and 49.5% respectively. Physical and rheological changes of the solid phase were measured between the SCM and the digestate. Macropores volume was reduced from 30.4% to values between 0.82 and 5.57%, this decrease was related to the water content and the fiber degradation state in each layer. Similarly, yield stress values obtained with the slump test depends on total solids content and fiber degradation state, yield stress values ranged from 1.41 and 2.23 kPa for raw and digested SCM. Moreover, values of cohesion and the friction angle were between 1.5 and 2.8 kPa and 15.6 and 47.7° respectively. Physical and rheological properties of digested SCM depends on the solid degradation state and the water availability through the material's height profile.

Keywords: Anaerobic digestion, Immersed batch reactor, Cattle manure, Methane production, Rheology, Porosity

6.1 Introduction

Agricultural waste from farming and livestock's activities represents a valuable source for renewable energy production (Khalid et al., 2011; Riggio et al., 2017b; Yang et al., 2015). Cattle manure is the most common agricultural waste in France with an annual production of 86.9 Mt, representing an energetic potential of 30.8 TWh (Degueurce et al., 2016a; Riggio et al., 2017b). This is produced in different forms depending on each particular livestock production; it can be found in a liquid form with total solids (TS) content from 3 to 11% or it could be present as a solid mixture of cow dejection (slurry and urine) with bedding material (e.g. wheat straw, chopped wood...) which is usually a spongy lignocellulosic material. This mixture is also known as spent cow bedding or Straw-Cattle Manure (SCM) and has values of TS content between 11 and 40%. SCM represents the 79% of the annual production cattle manure in France (Degueurce et al., 2016a).

Dry Anaerobic Digestion (D-AD), also known as Solid-State Anaerobic Digestion (SS-AD) is a bioprocess in which the organic fraction of highly concentrated biomass is transformed by an anoxic microbial consortium, into digestate and biogas which is a renewable source of energy. D-AD is frequently used in the treatment and energy recovery of SCM and other biomasses with >15 of TS content (André et al., 2018b; Karthikeyan and Visvanathan, 2013; Rocamora et al., 2020). Due to its easy operation, the Leach Bed Reactor (LBR) is one of the most frequently used D-AD technologies for energy recovery from solid biomasses (Chiumenti et al., 2017; Riggio et al., 2017b). It consists of two separated phases; the solid phase (substrate) and the liquid phase (percolate, leachate, *inoculum*) which is sprayed over the organic matter in the digester and percolated through the bulk until the reactor bottom. Liquid recirculation has demonstrated as an effective method to inoculate the biomass, to avoid inhibitory compound accumulation and to keep humidity of the solid phase of the reactor (Degueurce et al., 2016c; Riggio et al., 2017c). Despite its benefits, some drawbacks of liquid recirculation have been also observed. The presence of preferential pathways in the solid bed, the compaction and the reduction of macroporosity during D-AD are responsible for mass transfer limitations between the liquid and the solid phases, as a consequence, degradation is often not complete, especially at industrial scale (Abbassi-Guendouz et al., 2012; André et al., 2015a; Degueurce et al., 2016b; Uke and Stentiford, 2013).

Industrial LBR reactors include silo type digesters and garage type digesters with working height ranging from 1.2 and 5 meters (André et al., 2018b, 2015b; Chiumenti et al., 2017; Degueurce et al., 2016b). The solid bed height has an influence on the physical properties (bulk density and porosity) of the material present in different layers affecting the permeability

of the material (Degueurce et al., 2016b). Considering the solid bed height and the irregular repartition and percolation of the liquid phase, differences in solid degradation with height could be expected. Indeed, the presence of a high viscosity medium and the loss of macropores could prevent the biogas liberation from deepest layers of solid biomass (Moreira et al., 2014). In spite of the interest of the height of the solid bed and its implications for D-AD process, any study addressing this difference in degradation with the solid bed height profile has not been found in literature. This could be explained by the difficulties that implies the material sampled from different heights in industrial reactors. As a consequence, optimum solid bed height for D-AD process has not been identified yet.

In an immersed process, the objective is to fill the porosity of the solid bed with the liquid phase. Immersion seems to be a good option to limit the impact of the heterogeneous flow of the liquid fraction, achieve better inoculation of the solid and maximize the recovery of methane yield of solid biomasses (Benbelkacem et al., 2010; Meng et al., 2019). Positive effects of partial immersion of the solid bed of SCM in 60 L LBR reactor was recently studied by André *et al.* (André et al., 2016). Their results suggest an increase of 13% in the methane recovery comparing a reactor operated at 50% immersion with another with 30% immersion of the SCM. At the industrial scale, non-studies pointed the advantages and drawbacks of performing D-AD in a fully immersed solid bed batch reactor have been found. This could be explained by the fact that the current industrial reactor walls are not designed to withstand the additional water pressure to enhance complete immersion of the solid phase.

Knowledge on the immersion effects could also be useful in the possibility of designing D-AD process operated in the semi-continuous mode feeding (Gong et al., 2020; Patinvoh et al., 2017; Peultier, 2016), the immersion could ensure the hydraulic sealing of the reactor inlet and outlet; additionally, it could also reduce the rheological properties and facilitate the horizontal displacement of the matter in a Plug Flow Reactor (PFR). Among the main rheological parameters to be determined are the yield stress and cohesion which represents the stress required to initiate the flow or deformation of the material, the apparent viscosity and the friction angle, which are measures of a material internal flow resistance and friction between the particles (Brambilla et al., 2013; Fernandez et al., 2020; Garcia-Bernet et al., 2011b; Miccio et al., 2013; Schneider and Gerber, 2020). In recent years, the interest on the rheological properties determining the flow pattern inside the reactors has gained interest (Miryahyaei et al., 2019). However, because of the high medium heterogeneity and fiber length, conventional rheological devices are limited, thus rheological properties of substrates and digestates of D-AD are poorly documented in literature, this limits the design and operation of continuous reactors and other un-shredded biomass handling operations (Landry et al., 2004). Consequently, new tools for rheological analysis of coarse biomass need to be developed and tested.

This study aims to: 1) determine the effect the immersion rate and lack of liquid recirculation on the methane recovery from SCM at closer real scale reactor 2) study the degradation of SCM in the solid height profile; 3) introduce alternative methods to measure physical and rheological changes of the solid phase. Alternative rheological characterization methods which include the slump test and the shear test were used in this work (Bernard et al., 2016; Garcia-Bernet et al., 2011a). Additionally, Water Retention Curve (WRC) methodology was used to determine the pore distribution changes of matter (Hernandez-Shek et al., 2020). This study expected to provide useful information for farmers about the possible benefits and drawbacks of immersion in the full-scale operations on D-AD processes treating solid agricultural waste. Moreover, to address possible physical and rheological changed of SCB treated in conventional LBR industrial reactors (Meng et al., 2019). In the present study, two batch anaerobic reactors of 2.4 m total height and 440 L total volume were constructed and operated without liquid recirculation (Figure 6-1a).

6.2 Materials and Methods

6.2.1 Substrate and *inoculum* collection

The SCM was obtained from the dairy farm of the UniLaSalle Polytechnic Institute (Beauvais, France). In this farm, the bedding material used was non-shredded wheat straw and the cow brand was Prim' Holstein. Around 700 kg of SCM were mixed and collected using a farm loader, the substrate was stored for 2–3 days into a plastic tarpaulin at ambient temperature before being introduced into the reactors. Liquid *inoculum* was obtained from the liquid manure pit from the same farm. No conservation of the tested materials was undertaken, they were directly characterized and used in the D-AD reactors. The characteristics of the SCM and the *inoculum* are depicted in Table 6-1

Table 6-1 Characteristics of substrate and *inoculum* used during the experiment (standard deviation based on at least duplicate measurements).

Parameters	Straw cattle manure	<i>Inoculum</i>
TS (%)	20.0 ± 3.4	1.7 ± 0.1
VS (% TS)	83.2 ± 2.5	51.4 ± 0.8
Hemicellulose (% VS)	21.9 ± 0.6	ND
Cellulose (% VS)	42.0 ± 1.3	ND
Lignin (% VS)	11.8 ± 0.4	ND
Soluble (%VS)	24.4 ± 2.3	ND
pH	ND	7.71 ± 0.18
VFA (g L ⁻¹)	ND	0.57 ± 0.02
Alkalinity (g CaCO ₃ L ⁻¹)	ND	5.15 ± 0.50
VFA/Alkalinity ratio	ND	0.113 ± 0.01
BMP (NmL CH ₄ gVS _{added} ⁻¹)	222.13 ± 4.23	ND
Yield Stress (kPa)	1.81 ± 0.04	ND
Cohesion (kPa)	2.5	ND
Friction angle (°)	15.6	ND
Bulk density (kg m ⁻³)	407.8 ± 14.1	1,002.2 ± 2.2
Solid Volume (%)	9.0 ± 0.2	ND
Macropores (%)	30.4 ± 2.7	ND
Mesopores (%)	44.4 ± 3.4	ND
Micropores (%)	16.2 ± 3.6	ND

ND = Not determined; VFA = volatile fatty acids

6.2.2 Experimental set-up of the immersed batch anaerobic digestion at 440 L pilot scale

Two cylindrical batch reactors without liquid recirculation were built with polyvinyl chloride (PVC) tubes (diameter: 0.48 m; height: 2.42 m and total volume of around 440 L). The experimental set-up and schema are depicted in

Figure 6-1a. Two Vulcanic® heating belts 1000W were fixed around the cylindrical reactors in order to set temperature. Environmental and internal temperature were measured using laboratory-built probes equipped with EL-USB Temperature Data Loggers. Glass wool jacket (0.1 m thickness) was used to avoid heat exchange with the environment. The biogas flow was measured with gas counters BK-G2.5MT (Elster, Germany). Gas analyzer (Multitec 540, Sewerin, Germany) was used daily to determine the biogas composition (methane CH₄, carbon dioxide CO₂, hydrogen sulfide H₂S and oxygen O₂). Further details of the experimental set-up are given as supplementary material.

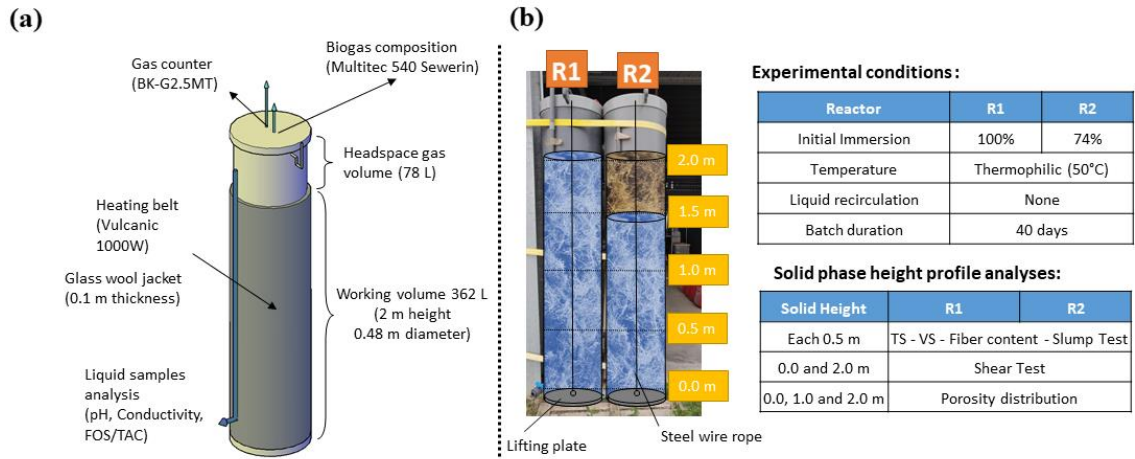


Figure 6-1 (a) Scheme of the 440 L batch anaerobic pilot reactor (b) Experimental conditions of immersion and analysis performed for each layer in R1 and R2

6.2.3 Reactor loading

Reactors were manually loaded and unloaded by means of a scaffolding. Earlier in the reactor loading, the reactor bottom was equipped with a lifting plate (diameter 0.48 m) and a steel wire rope (2.7 m length and 5 mm in thickness) was stretched up and vertically attached to the reactor top (**Figure 6-1b**). In order to ensure the solid immersion, SCM was introduced in the reactor in layers of 0.5 m of the total reactor working height (2 m), the solid bed was sampled at the beginning and end of each layer and a 20 cm PVC pipe was placed to indicate the place where the initial samples were taken, then, liquid *inoculum* was added until the immersion of the added layer. The previous steps were repeated until 2 m material height, five samples of each reactor were taken at 0, 0.5, 1, 1.5 and 2 m reactor height. The remaining 0.4 m concerns the headspace gas of the reactor. For the sake of following the internal temperature, one temperature logger was placed over the material at 1.0 m height of each reactor.

6.2.4 Feasibility test

First, to evaluate the technical feasibility of experiments with this size of reactors and to check the desired performance of the proposed experimental set-up (solid elevation system for sampling, liquid and gas sealing, biogas determination) a preliminary experiment was carried out in the first reactor constructed. The reactor was filled with 183.5 kg SCM at 2.0 m height and the solid was completely immersed with liquid *inoculum* and digested for 54 days at mesophilic temperature condition (37°C).

6.2.5 Experimental Setting and Sampling Collection

The experimental conditions tested in both reactors are shown in **Fig 1b**. 162.7 and 159.0 kg of SCM were added into R1 and R2 respectively in layers of 0.5 m (**Table 2**). In order to achieve the solid bed immersion, 172.0 and 174.0 kg of liquid *inoculum* were also injected. The two reactors were kept under total immersion for around 12 h in order to achieve water

saturation, enhance *inoculum* contact and maximize the methane recovery (Meng et al., 2019). After this time, in order to compare the partial immersion with total immersion (Fig 1b), 49.85 kg from the initial liquid were extracted in R2 reactor using the liquid port at the reactor bottom, corresponding to the 28.6% of the initial volume to achieve immersion (Table 2). External vertical pipe was used to measure the level of water in the reactor, this value coupled with the solid height was used to determine the immersion rate in the reactor. The reactors were hermetically sealed and the heating belts were turned on at 60°C in an attempt to achieve thermophilic conditions inside the reactors. No purging with nitrogen or other gas was performed to remove oxygen from the headspace; its concentration on the day after reactor sealing was measured at 0.2% of the total biogas composition.

Once the batch time was finished, reactors were opened and a manual winch was settled on the top of each reactor. This was used to track the installed plate in the bottom lifting up all the material to the top and to take samples from the height profile progressively with the solid phase lifting. PVC pipe indicators placed during the reactor loading were useful to identify the sampled placed during the reactor filling and took samples of the digestate. After the lifting operation of the solid phase, liquid was recovered at the reactor bottom. Liquid and solid phases were weighted and characterized in order to calculate global mass balances of each reactor.

6.2.6 Analytical Methods

6.2.6.1 Physicochemical parameters

The total solid (TS) and volatile solid (VS) contents were determined by drying the samples at 105 °C for 24 h and at 550 °C for 2h respectively (APHA, 2017). The analyses were carried out in triplicate and the results were reported as mean values with their standard deviations. The following equation was used to determine the VS removal at different solid height:

$$\%VS_{removal} = \left(1 - \left(\frac{TS_{output} \left(\frac{g_{TS}}{g_{FM}} \right) * \%VS_{output}}{TS_{input} \left(\frac{g_{TS}}{g_{FM}} \right) * \%VS_{input}} \right) \right) * 100\% \quad (6-1)$$

Where the $VS_{removal}$ is the volatile solid's degree of degradation (%), TS values are reported as the mass of total solids present in the Fresh Matter (FM), VS_{input} is the volatile solid concentration of the input (%_{TS}) and VS_{output} is the volatile solid concentration of the output (%_{TS}). Van Soest fractionation allowed the determination of the hemicellulose, cellulose and lignin content, the test was performed in triplicate 70°C dried and grinded samples (van Soest, 1963). Cellulose and hemicellulose removal were calculated by the means of the previous equation but multiplying the fiber content of the input and output ($g_{Hemicellulose}/g_{VS}$) and ($g_{Cellulose}/g_{VS}$). The pH of the *inoculum* was determined using a pH meter (Mettler Toledo,

Switzerland). Measures of the buffer capacity and the volatile fatty acid (VFA) concentration were performed by two acidification steps using sulfuric acid in an automatic titrator T50 (Mettler Toledo, Switzerland), the first acidification down to pH 5.0 allowed the buffer capacity to be determined, and the second acidification down to pH 4.4 allowed the quantification of the VFA.

6.2.6.2 *Rheological measures*

- Slump Test for yield stress determination

The slump test consists of measuring the deformation of a material induced by gravity and its own mass. This test allows the yield stress determination, which represents the stress required to initiate the flow of the material. Experiments were conducted over a high-density polyethylene (HD-PE) surface (1 m²). A cylindrical PVC container (diameter 20 cm, height 34 cm, volume 10L) was gently filled with the material to be analyzed (**Figure 6-2a**). The container was quickly raised allowing the collapse and deformation of the material. A disc plate of the same diameter of the cylinder was mounted (0.25 kg) on the sample and additional weight (10 kg) were loaded onto this disc, permitting the determination of high yield stress matrices. Yield stress was determined in duplicate using the slump height of 30 minutes from cylindrical container removing and the model equation developed by [Baudez et al. \(2002\)](#).

- Shear-box for cohesion and friction angle determination

The shear-box consists of two independent rectangular half-boxes on a horizontal plane which corresponds to the shear plane. This device allows the determination of the cohesion and the friction angle of a sample by the determination of the maximal shear stress at different normal efforts. The cohesion of a solid material is the property that allows it to oppose the slippage of the particles that compose it and to resist a shear force ([Labuz et al., 2007](#)). Based on the device developed by [Bernard et al. \(2016\)](#) A rectilinear shear box has been built in our laboratory with a shear plane area of 0.5*0.3 m (**Figure 6-2b**). The shear box contains a sample of approximately 60 L. A load cell (H3C3-500 kg) provided by ZEMIC has been used connected to a RS232 receptor to register the changes in force during the shearing test. Once installed, the shear-box is gently full using hands; the desired normal effort (σ) is applied using disc weights until the desired surface sample pressure (0.1, 0.5, 1 and 2 kPa). A manual winch has been used to track the upper box and shearing the sample. Experimental data were analyzed with Scilab 6.0 using a Gompertz equation. Maximal shearing force at different normal pressures were used to construct the Mohr-Coulomb breaking lines allowing the determination of the friction angle (φ) and the cohesion (c) for each sample ([Casagrande, 1932](#)).

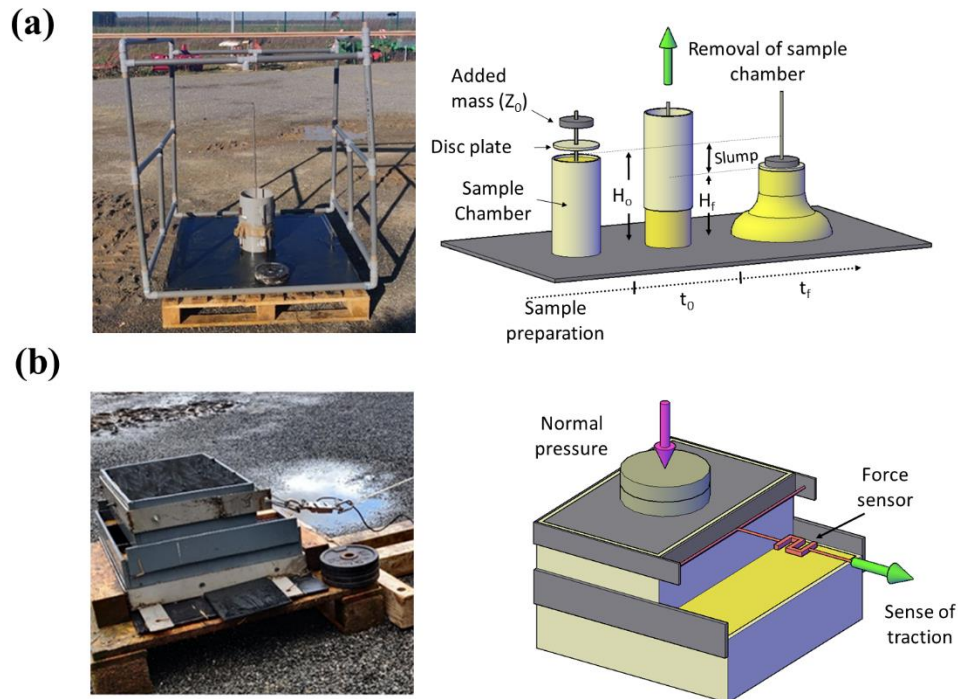


Figure 6-2 Experimental schema for (a) Slump Test for the determination of the yield stress and (b) Shear-box for the determination of the cohesion and the friction angle

6.2.6.3 Water Retention Curve (WRC) analysis

WRC analysis was used to determine porosity distribution of the substrate and the digestates. This analysis integrates a first stage of immersion and water saturation of the biomass (I&S), followed by a second stage of drainage analysis (DA) and finally, the last stage of evaporation of residual water and measurement by thermogravimetry (TGA). It allows the determination of the macropores, mesopores, micropores and the solid volume in a sample as percentages of the bulk volume. DA analysis is performed for 24 hours in a permeameter of 26 cm of internal diameter and 14 L of total volume, whilst TGA analysis is performed by the means of a moisture weight Mark 160Top-Ray (BEL Engineering). The WRC analyses were carried out in duplicate. Further information about the methodology of WRC analysis is given by [Hernandez-Shek et al. \(2020\)](#).

6.2.6.4 Biochemical methane potential (BMP)

BMP analyzes were carried out in triplicates according to [Holliger et al. \(2016\)](#) in thermostatically-controlled temperature at 37°C. Automatic Methane Potential Test System (AMPTS) provided by Bioprocess control (Lund, Sweden) was used to determine the biomethane potential (BMP) from biomass. Samples of SCM were dried at 70°C for two days and then grinded. The *inoculum* consisted of the filtered (2 * 2 mm) leachate fraction of a batch anaerobic digester treating spent cow bedding at mesophilic temperature (37°C). Once TS and

VS determination of biomasses and the *inoculum* was performed, solutions *Inoculum*/Substrate VS ratio of 3 were prepared in bottles of 500 mL of total volume.

6.2.7 Statistical analysis

An analysis of variance, ANOVA, was carried out using R commander in order to evaluate the statistical significance of the results obtained from solid matter characterization (TS, VS, fiber content and yield stress) sampled from different reactor heights. Finally, linear parameters correlations estimated with the Pearson correlation coefficients were carried out using Microsoft Excel. Statistical results are reported in Supplementary material.

6.3 Results and Discussion

A feasibility test was performed to verify the functionality of the experimental setup from March 21st to May 13rd 2019. The biogas and methane flow are depicted in **Figure 6-3a**. The first methane production peak was obtained at day 12, whereas the second was evidenced at day 20. The presence of this peaks has been reported between days 9 and 12 for LBR reactors of 60 L of volume with liquid recirculation (André et al., 2016; Hernandez-Shek et al., 2020). In this test, the methane yield recovered at day 53 was 32.1 NL CH₄ kg_{FM}⁻¹ (**Figure 6-3b**), this value is similar to those reported for SCM in mesophilic range of temperature (Riggio et al., 2017a). Considering biogas composition, the initial oxygen was rapidly consumed for aerobic bacteria increasing the dioxide carbon production in the first 3 days of batch. Then, CO₂ concentration achieved values from 40% to 45% around day 10 to the end of the batch, while methane concentration achieved values from 57% to 64% (**Figure 6-3c**). Comparing the methane production results of an immersed reactor at mesophilic temperature with those LBR reported in the literature, some similarities can be observed in spite of the lack of liquid recirculation. These similarities and a good performance of the solid elevation system to recover and sample the digestate were determinant to continue with the construction of another reactor and the realization of the test that will be presented in the next sections.

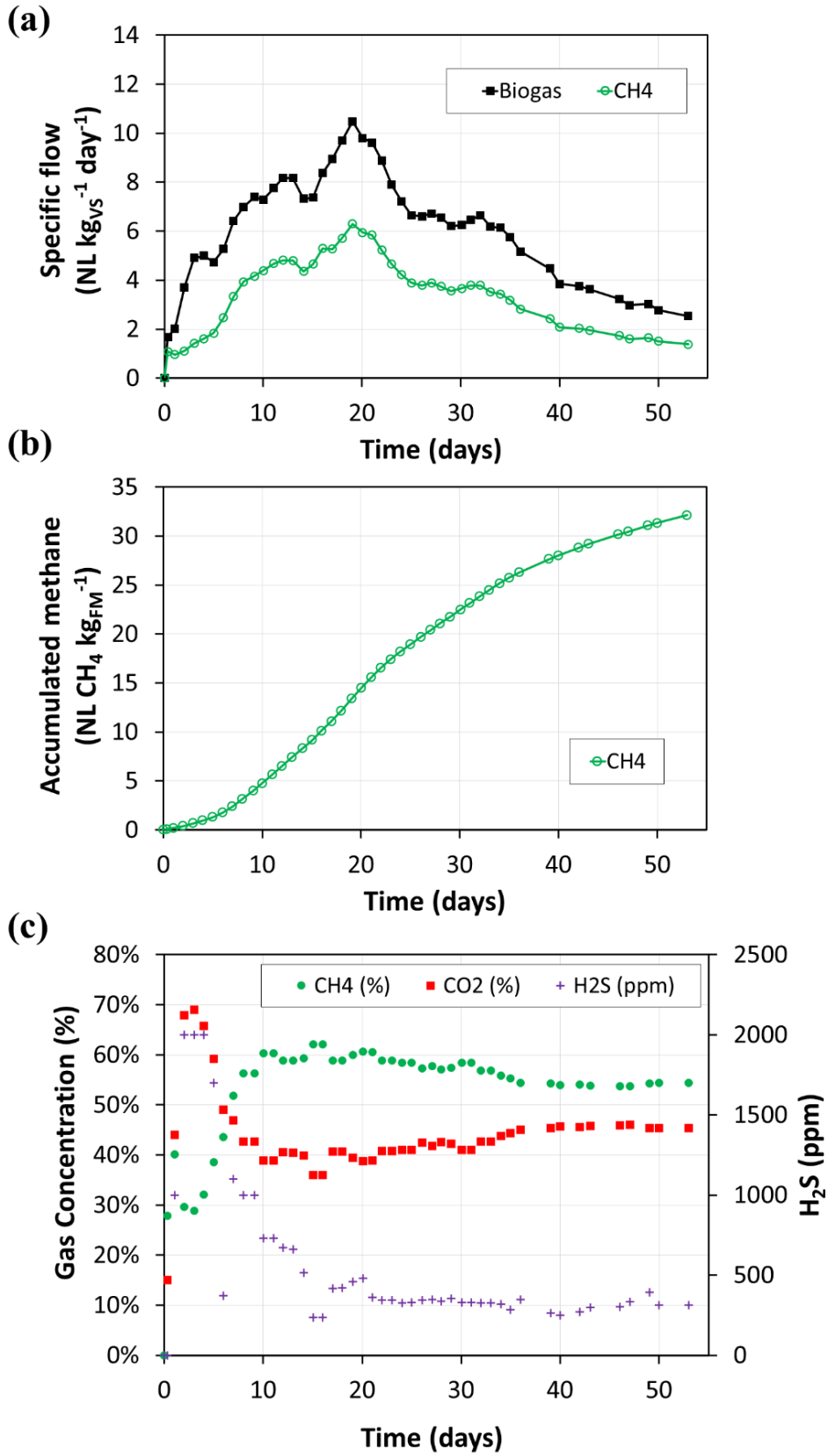


Figure 6-3 Biogas analysis for the feasibility test performed in one total immersed reactor at mesophilic temperature (37°C) for 53 days

6.3.1 General overview of the operation and performance of the 440 L immersed batch reactors

Two 440 L immersed batch reactors fed with SCM and liquid (**Table 6-1**) *inoculum* were operated for 40 days. The experiment was carried-out from June 3rd to July 15th 2019, considering the reactors size, they were implemented and fixed outside the Anaerobic Digestion Laboratory from the Unilasalle – Beauvais (France), the average environmental temperature in this period of time was 19.5 ± 6.0 °C. During the conservation time (2-3 days), the SCM started a natural composting process in which its temperature increased until 52°C, this value decreased to 27.5°C due to the mixture with the *inoculum*. Once thermic belts were turned on, internal temperature increased and was maintained at 50 ± 1 °C.

General mass balances are useful in order to compare reactor performances (**Table 6-2**). The R1 was operated with full immersed and the R2 operated with approximately 74% of solid height immersion. The characteristic of the start-up and the shutdown of both reactors are summarized in **Table 6-2**. Mass balances were calculated at 88.5 and 93.6 % recovery for R1 and R2 respectively, these values were normal considering the reactor volume.

No liquid recirculation was implemented in this study, thus available water for the non-immersed zone in R2 was the one absorbed by the material when the SCM was fully immersed at the beginning of the start-up process. The initial material height was 2 m for both reactors and at the end of the batch material height was 2.05 m and 1.87 m for R1 and R2 respectively (**Fig 3a**). In R1, matter flotation caused that around 13 cm of solid height was not immersed in the liquid phase. Otherwise, in R2 the solid height changed from 2 m to 1.87 due to liquid extraction.

In an immersion and drainage of the liquid phase, [Shewani et al. \(2015\)](#) reported that the dry mass lost with the drained liquid made up less than 1% of the total dry mass fed into the percolation device, in this work, VS loss was calculated at 3% from the initial VS added in the reactor (**Table 6-2**). This loss of mass could be neglected in terms of solid bed modification and hydrodynamic behavior, but could play an important role in methane production since it can be composed of soluble compounds, VFA concentration varied from 0.57 ± 0.02 g.L⁻¹ for the initial *inoculum* to 1.85 ± 0.03 g.L⁻¹ compared the initial *inoculum* and the extracted liquid after immersion.

Table 6-2 General mass balance of the batch reactors

Event	Phase	Parameter	R1	R2
START-UP	Solid phase: SCM	Weight (kg)	162.7	159.0
		TS (%)	18.7 ± 2.8	21.3 ± 3.4
		VS (% TS)	83.1 ± 2.4	83.4 ± 2.5
		TS (kg)	30.4 ± 4.6	33.8 ± 5.4
		VS (kg)	25.3 ± 0.7	28.2 ± 0.8
		Water (kg)	132.3 ± 4.6	125.2 ± 5.4
	Liquid phase: <i>Inoculum</i>	Weight (kg)	172.0	174.0
		TS (%)	1.7 ± 0.1	
		VS (% TS)	51.4 ± 0.8	
		TS (kg)	2.9 ± 0.01	3.0 ± 0.01
		VS (kg)	1.4 ± 0.01	1.4 ± 0.01
		Water (kg)	169.1 ± 0.01	171 ± 0.01
	Liquid phase: Extracted d ₀	Weight (kg)	-	-49.9
		TS (%)	-	3.5 ± 0.01
		VS (% TS)	-	50.73 ± 0.9
TS (kg)		-	-1.7 ± 0.01	
VS (kg)		-	-0.9 ± 0.01	
Water (kg)		-	-48.1 ± 0.01	
SHUT-DOWN	Solid phase: Digestate	Weight (kg)	112.0	124.7
		TS (%)	13.4 ± 0.9	15.8 ± 1.0
		VS (% TS)	75.4 ± 2.9	78.1 ± 0.9
		TS (kg)	15.0	19.7
		VS (kg)	11.3	15.4
		Water (kg)	97.0	105.0
	Liquid phase: <i>Inoculum</i>	Weight (kg)	171.9	132.1
		TS (%)	2.6 ± 0.3	1.2 ± 0.2
		VS (% TS)	48.1 ± 0.7	49.8 ± 0.04
		TS (kg)	4.5	1.6
		VS (kg)	2.2	0.8
		Water (kg)	167.4	130.5
	Gas phase: Biogas	Biogas production (NL)	9661	6420
		Biogas production (kg)	12.2	8.1
		CH ₄ (NL)	5429	3633
CO ₂ (NL)		4232	2786	
CH ₄ (kg)		3.9	2.6	
CO ₂ (kg)		8.3	5.5	
Methane yield (NmL CH ₄ gVS _{added} ⁻¹)		214.9	128.9	
Process performance	BMP recovered (%)	96.8	58.1	
	Reactor Mass balance (%)	88.5	93.6	

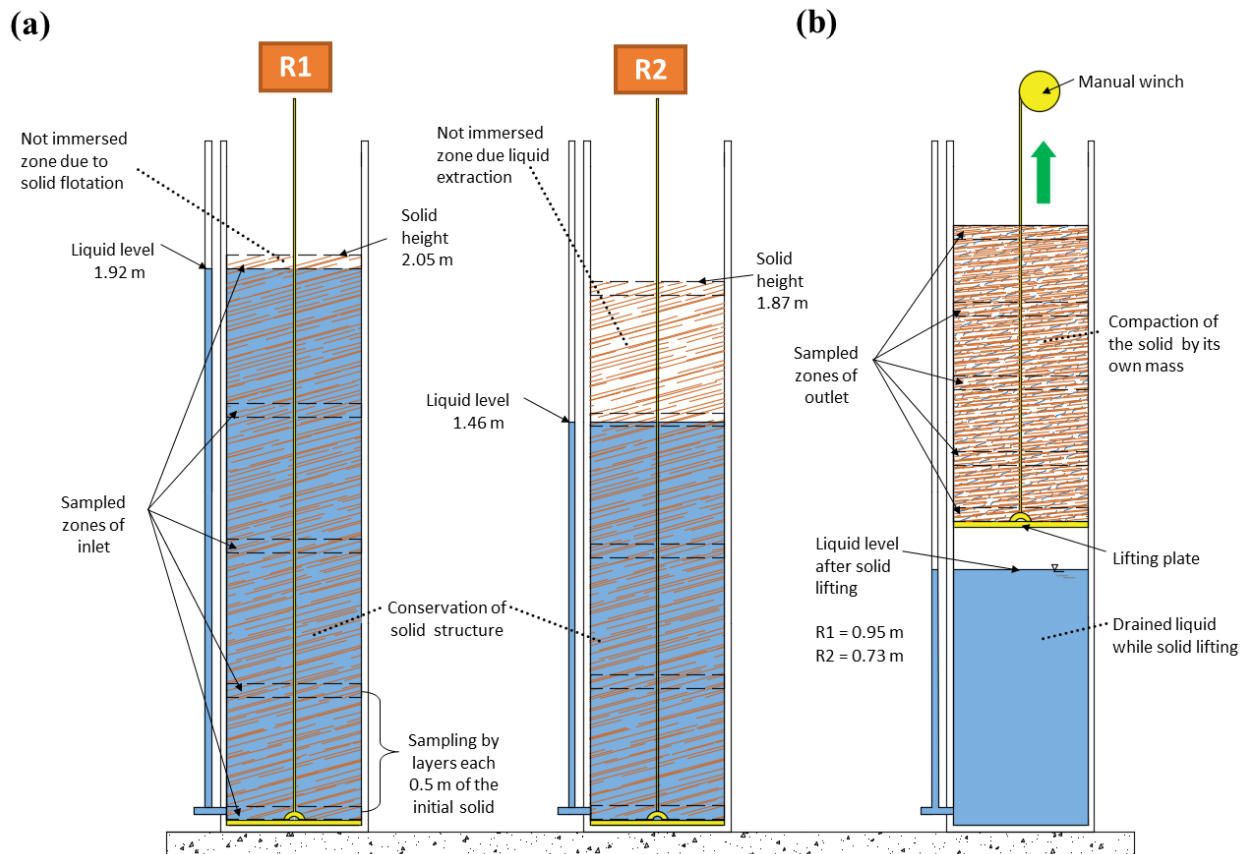


Figure 6-4—Immersed solid zones and liquid distribution (a) R1 and R2 before and (b) after solid phase lifting and digestate sampling

6.3.2 Immersion Effect Over the Biogas Production

The methane flow, the cumulative methane production and the biogas composition of the total and partial immersion of the reactors without liquid recirculation are shown in **Figure 6-5**. Important differences between the methane production of both reactors were observed. Methane production kinetic was higher in the fully immersed reactor R1 than the R2 with partial immersion (**Figure 6-5a**). The methane cumulative was 33.7 normal cubic meters of methane (Nm^3CH_4) per ton of fresh matter (t_{FM}) with fully immersion and 23.0 $\text{Nm}^3\text{CH}_4 t_{\text{FM}}^{-1}$ with a partial immersion (**Figure 6-5b**), meaning a reduction of 31.1 % compared to R1. In another work, methane recovery has been increased to 13% comparing an LBR operated at 50% immersion with another with 30% immersion of the SCM, this improvement in methane recovery was explained by a higher presence of methanogenic bacteria population as Methanosarcinaceae under immersed conditions (André et al., 2016).

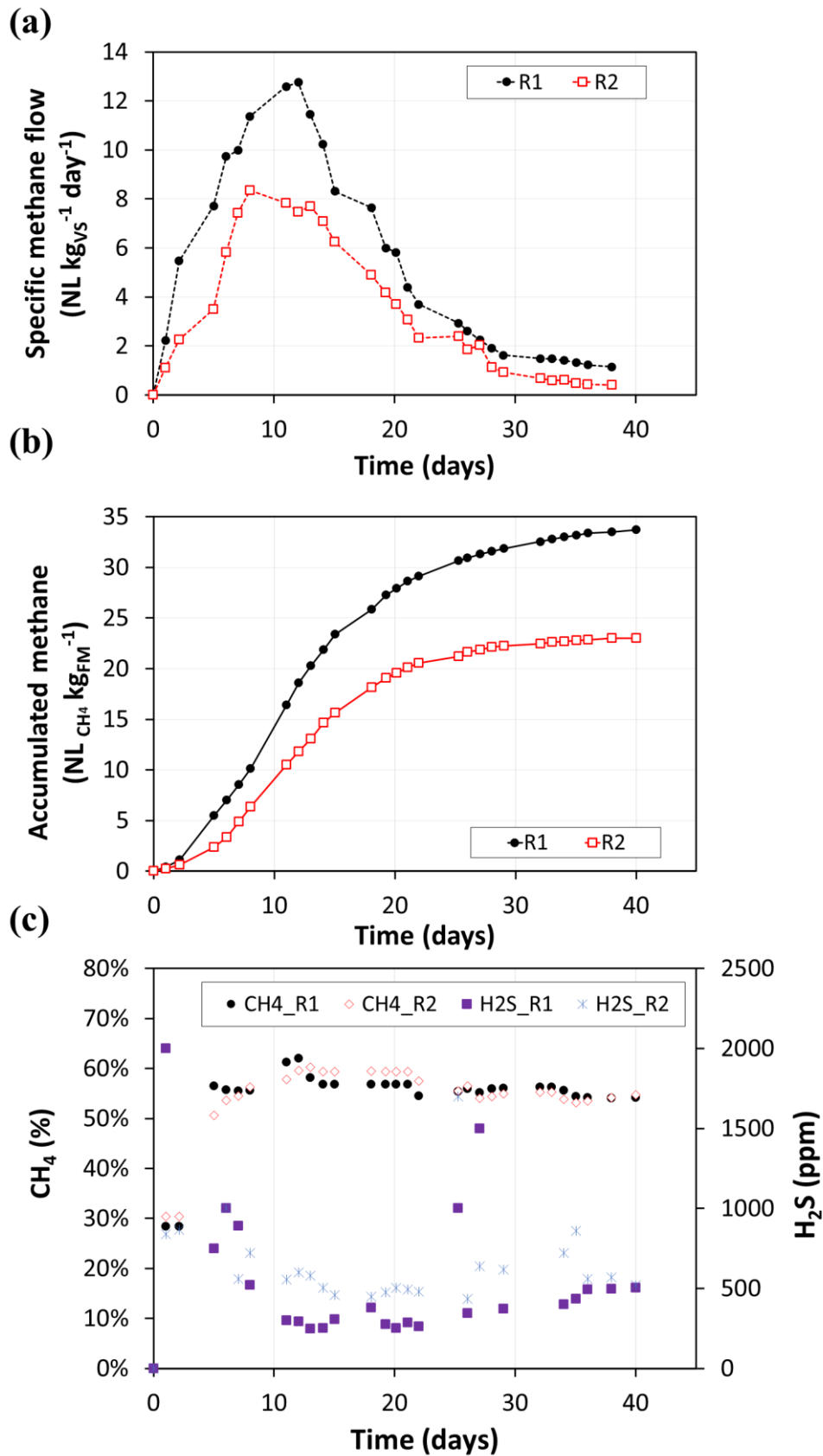


Figure 6-5 Comparison of R1 and R2 with different immersion conditions: (a) Specific methane flow (b) Accumulated methane and (c) CH₄ and H₂S content in biogas

Similar methane yield has been observed when comparing the production of total immersed batch reactor R1 (**Figure 6-5b**) with those from LBR reported in literature for the treatment of SCM. [André et al. \(2016\)](#) have achieved 34.2 and 29.7 NL CH₄ kg_{FM}⁻¹ with a partial immersion of 50% and 30% respectively and 40 L of daily liquid recirculation in a 60 L LBR. Despite this similarity in methane production, the daily recirculated volume and the frequency implemented by [André et al. \(2016\)](#) in 60 L total volume was more intensive compared to other studies at the pilot scale where optimal methane recovery varied from 10 to 50% of the solid bed volume ([Kusch et al., 2007](#); [Schäfer et al., 2006](#)). Indeed, the liquid recirculation pattern used by [André et al. \(2016\)](#) would not be sustainable in the industrial scale where available literature reports a daily recirculated rate of only 2% of the initial solid volume ([Chiumenti et al., 2017](#)). Efficiency of recirculation with completely immersed system could be refutable in the treatment of SCM and does not improve greatly the recovered methane yield from this substrate. In contrast, liquid recirculation could be useful in partial immersed reactor in order to enhance degradation of the higher biomass layers in the reactor. Comparing the methane production values of R2 with the reactor with a partial immersion and liquid recirculation proposed by [André et al. \(2016\)](#), the methane yield recovery could be optimized by 22% with the deployment of liquid phase recirculation.

Considering the biogas composition (**Figure 6-5c**), methane content in biogas achieved 56.5 % and 50.6 % on day 5 for R1 and R2 respectively. From this day the average methane content was similar for both reactors, 56.3% for R1 and 56.4% for R2. BMP was recovered at 96.8 % in R1 and 58.1 % in R2 respectively (**Table 6-2**); thus, immersion has a clear effect on the BMP recovery and organic matter degradation. In the case of R1, similar values of BMP recovery were found in literature for the treatment of SCM under mesophilic and thermophilic temperatures in LBR ([Riggio et al., 2017a](#)). Furthermore, H₂S concentration was progressively reduced in both reactors until day 10, at this point its concentration was stabilized with 467 and 627 ppm for R1 and R2 respectively. Biogas with these concentrations of H₂S needs to be treated in order to achieve lower values than the limit of 300 ppm which is considered acceptable for Combined Heat and Power (CHP) units ([Chiumenti et al., 2017](#); [Wesley Awe et al., 2017](#)). H₂S content was at least 25% higher in biogas produced in R2 than biogas produced in R1 (**Figure 6-5c**), meaning that reduction of immersion proportionally increases the H₂S concentration in the reactor. It is well known that H₂S is a very soluble gas in water ([Lee and Mather, 1977](#)), as a consequence, H₂S concentration in biogas would depend on the total amount of water in the reactor. Additionally, H₂S concentration has demonstrated an increase in correspondence with an increase of liquid recirculation volume ([Chiumenti et al., 2017](#)), it seems that sprinkling of the liquid phase enhance H₂S releasing. As can be seen, liquid phase content and management of the liquid recirculation inside the reactor play an important role in H₂S content in biogas, probably, H₂S content in biogas could be reduced by increasing the volume of water of the

reactor, however, the effects of adding more water necessary to reach fully immersion need to be technically evaluated in these systems. Otherwise, the lack of liquid recirculation could enhance higher presence of sulfate-reducing microorganisms and increase the H₂S production and inhibition problems in the non-immersed material. So far, two types of inhibition of D-AD have been reported when sulfate-reducing microorganisms are present; competitive inhibition for H₂ and inhibition due to H₂S toxicity for methanogens (Chen et al., 2008b; Stams et al., 2005). Further research would be necessary in order to establish differences in sulfide bacteria populations in the profile height and immersion level.

6.3.3 Solid degradation with height

In order to study the changes on the solid degradation with the material height several samples of solid have been taken before and after the anaerobic fermentation. The lifting plate has been progressively pulled in order to elevate the solid phase and take samples from the same initial sampled heights in the start-up of the experiment (Figure 6-4b). Compression of the solid phase due to its own weight was unavoidable, whereas the liquid phase drained until the reactor bottom. The TS and VS content of initial SCM and digested at different stages of the solid column height are shown in Table 6-3. The average TS of SCM injected was 18.7 ± 3.0 and 21.3 ± 3.5 % in R1 and R2 respectively, this means that SCM has around 16% of variation coefficient values. The averages of initial VS were respectively 83.1 ± 3.0 and 83.4 ± 2.5 % in R1 and R2, variation coefficient values for this parameter were around 3%. Initial SCM characterization suggests that even if TS content varies, the VS content is similar in all layers. Values of TS at the end of the experiment were closed between layers for both reactors, this means that the strategy of inoculation guaranteed the impregnation and saturation of the SCM with the *inoculum*.

Significate differences on VS content were observed between immersed and not-immersed layers ($p < 0.5$); degradation of the VS was higher in immersed zones (Table 6-3). In both reactors at two meters height the VS degradation was around 16 %, in R2 this low degradation is explained by liquid extraction, while in R1 is due to solid flotation which made that around approximately 13 cm of the solid phase was not immersed (Figure 6-4a). In immersed zones of R1, VS degradation was on average 38.1 ± 7.3 % and in R2 was 28.1 ± 4.7 %. Immersion is an efficient method to ensure the contact between liquid and solid phases and to enhance biodegradability of immersed layers, furthermore, upper layer VS degradation could be optimized by recirculating a small volume of the liquid phase compared to LBR reactor operation. Similar VS removal was obtained at 0.0 m for both reactors, approximately 40% of the initial VS were consumed. VS removal profile of R2 presented higher variations than that for R1, it seems that initial drainage and liquid extraction (Table 6-2) had an adverse effect creating low degradation zones at 0.5 m due to an irregular free water distribution in the solid profile height.

Table 6-3 Solid changes in layers of SCM in R1 and R2

	Height	TS_Inlet	VS_Inlet	TS_Outlet	VS_Outlet	VS removal
	m	%	% _{TS}	%	% _{TS}	%
R1	2.0 - 0.1*	15.0 ± 0.2 a	81.5 ± 0.4 ab	12.9 ± 0.5 ab	79.2 ± 2.1 c	16.0
	1.5 ± 0.1	23.5 ± 2.8 b	80.1 ± 0.6 a	13.3 ± 0.2 b	78.0 ± 0.4 bc	44.9
	1.0 ± 0.1	19.5 ± 1.7 ab	83.1 ± 0.3 b	15.1 ± 0.2 c	74.7 ± 1.5 ab	30.2
	0.5 ± 0.1	18.5 ± 0.7 ab	83.3 ± 0.8 b	13.1 ± 0.2 ab	73.7 ± 0.9 a	37.2
	0.0 + 0.1	17.0 ± 1.0 a	87.3 ± 1.1 c	12.5 ± 0.2 a	71.1 ± 1.2 a	39.9
	Average	18.7 ± 3.0	83.1 ± 2.5	13.2 ± 1.1	75.3 ± 3.1	33.6 ± 10.0
	CV	16.3	3.0	8.3	4.1	29.8
	Height	TS_Inlet	VS_Inlet	TS_Outlet	VS_Outlet	VS removal
	M	%	% _{TS}	%	% _{TS}	%
R2	2.0 - 0.1*	20.1 ± 0.3 ab	78.9 ± 0.9 bc	17.3 ± 1.2 b	77.5 ± 2.4 a	15.8
	1.5 ± 0.1	21.5 ± 0.4 c	82.9 ± 0.4 bc	16.5 ± 0.3 c	78.9 ± 0.6 a	27.0
	1.0 ± 0.1	19.2 ± 2.1 ab	86.0 ± 0.1 c	15.6 ± 0.9 b	77.4 ± 1.0 a	26.6
	0.5 ± 0.1	17.7 ± 0.4 a	84.5 ± 0.4 b	15.3 ± 0.1 ab	79.6 ± 0.7 a	18.6
	0.0 + 0.1	21.9 ± 0.4 b	84.8 ± 0.1 a	14.4 ± 1.0 a	77.3 ± 1.8 a	40.1
	Average	21.3 ± 3.5	83.4 ± 2.5	15.0 ± 0.7	77.8 ± 2.2	25.6 ± 8.5
	CV	16.3	3.0	4.7	2.8	33.0

*Not immersed zone due to floatability and liquid extraction – CV: Coefficient of variation

Each value is a mean ± SD from triplicates. The values across a column sharing the same letter are similar at $\alpha = 0.05$

Initial value of SCM fiber content is shown in **Table 6-1**. On the other hand, the values of fiber content for digestate at the same layers where previous TS and VS analysis were performed are depicted in **Table 6-4**. The hemicellulose and hemicellulose degradation presented the same pattern of VS reduction. ANOVA analysis suggested important differences of fiber degradation between layers in both reactors ($p < 0.05$) due to the differences of solid immersion and the drainage in R2. However, immersed zones in R1 had averaged hemicellulose and cellulose percentage of degradation of $65.4 \pm 7.5 \%$ and $43.5 \pm 9.1 \%$ respectively. Hemicellulose removal obtained higher values than cellulose removal, in R2 cellulose was degraded only at 9% in layer at 0.5 m, this low cellulose degradation could explain the low VS removal values for this layer (**Table 6-3**). Hemicellulose polymers are the most easily biodegradable components of lignocellulosic materials due to their natural capacity to absorb large amount of water (Ghizzi Damasceno Da Silva, 2011), in contrast, low values of water content in biomass enhance higher cellulose crystallization reducing the hydrolysis capacity of the molecules (Jeoh et al., 2007)

This explains why generally hemicellulose was better degraded than cellulose in the anaerobic reactors. For other side, final lignin content was similar in all layers, in fact, lignin is not an easily biodegradable compound, thus its concentration in the solid phase VS increased

from 11.4 ± 0.4 % VS for SCM to values between 19.0 ± 1.9 %VS and 18.7 ± 1.1 %VS for digestate sampled in the profile height.

Table 6-4 Fibre destruction in layers of SCM in R1 and R2

	Height	Hemicell.	Cellulose	Lignin	Soluble	Hemicell. Removal	Cellulose removal
	m	% _{vs}	% _{vs}	% _{vs}	% _{vs}	%	%
R1	2.0 - 0.1*	13.9 ± 0.2 b	29.2 ± 0.1 a	15.9 ± 0.3 a	41.0 ± 0.7	44.1	38.7
	1.5 ± 0.1	10.1 ± 0.5 a	40.1 ± 0.3 b	19.7 ± 0.8 c	30.1 ± 1.5	73.4	44.8
	1.0 ± 0.1	13.4 ± 0.6 b	40.1 ± 0.9 c	18.9 ± 0.5 c	27.6 ± 1.9	55.2	30.2
	0.5 ± 0.1	11.4 ± 0.3 a	32.3 ± 0.6 a	20.8 ± 0.8 c	35.5 ± 1.7	65.7	49.4
	0.0 + 0.1	11.4 ± 0.2 a	33.6 ± 0.8 a	19.8 ± 0.2 b	35.2 ± 1.2	67.2	49.5
R2	2.0 - 0.1*	14.7 ± 0.4 d	37.3 ± 0.6 b	17.3 ± 0.3 b	30.8 ± 1.4	40.7	21.6
	1.5 ± 0.1	10.7 ± 0.3 b	37.6 ± 1.5 b	20.3 ± 0.9 c	31.4 ± 2.8	62.7	31.5
	1.0 ± 0.1	12.6 ± 0.4 c	44.3 ± 0.3 c	18.9 ± 1.0 ab	24.2 ± 1.7	55.6	18.7
	0.5 ± 0.1	9.7 ± 0.3 a	44.8 ± 1.1 c	18.8 ± 0.5 b	26.7 ± 1.9	62.2	9.0
	0.0 + 0.1	11.1 ± 0.5 a	38.7 ± 0.2 a	18.5 ± 0.9 a	31.7 ± 1.6	68.2	42.2

*Not immersed zone due to floatability and liquid extraction

Each value is a mean \pm SD from triplicates. The values across a column sharing the same letter are similar at $\alpha = 0.05$

6.3.4 Rheological changes with solid height

Two meters solid height did not apply sufficient pressure to inhibit the anaerobic degradation of matter in lower layers. Maximal pressure achieved in the reactor bottom was around 0.2 bars, while pressures until 30 bars do not show effects over the methane yield (Lemmer et al., 2017). Immersion of the solid phases could reduce the mass effects that can avoid the increase of packing and compaction of the solid, thus the conservation of the solid structure and porosity could have allowed the gas liberation from the bottom as in a packing column (Figure 6-4a). Unfortunately, in this work the solid structure changed once the solid was lifted and sampled (Figure 6-4b); thus, physical and rheological changes could better correspond to solid biomass treated in conventional LBR reactors, in which there is a separation between the solid and liquid phases. Even though these properties are rarely determined for the substrates and digestates of D-AD, these remain important in engineering, since they allow the optimal design, selection and construction of handling procedures and technologies for these types of products (Lague et al., 2005). However, because of the heterogeneity and the presence of coarse biomass particles and fibers, conventional rheometers are not able to measure these properties. Thus, high volume slump tests and shear box have been used in this work.

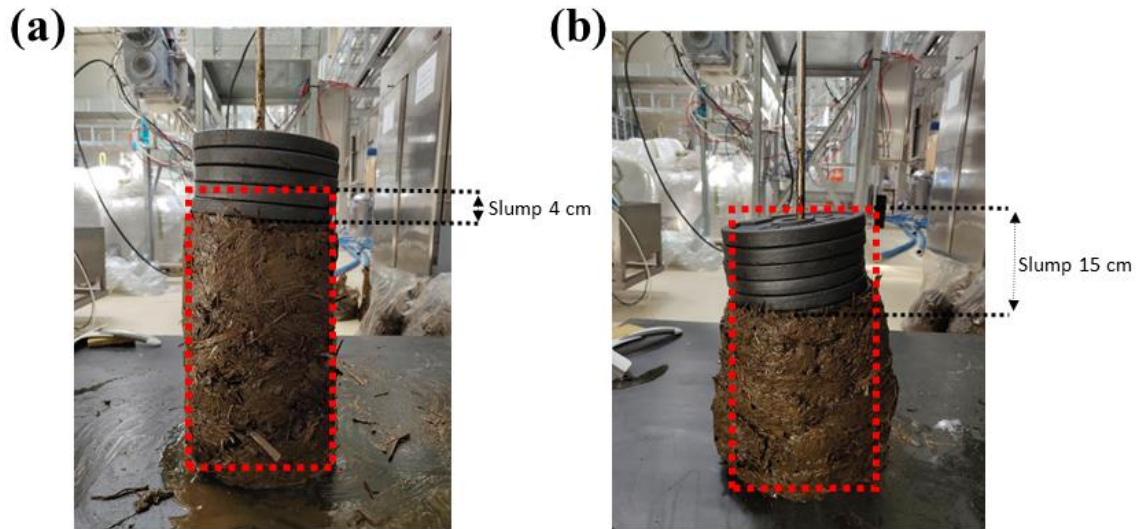


Figure 6-6 Slump test of digestate at 40 days of digestion in (a) R1 at 2 m and (b) R1 at 0 m

The rheological analysis allowed the identification of pressure and external force needed to displace matter in digestate handling procedures, either in the case of continuous flow reactors or in the engineering of land application systems of digestate. Slump test allowed the determination of the yield stress of samples from each 0.5 m layers (**Figure 6-6**). The yield stress values of digestate with the initial material height are depicted in **Table 6-5**, the lowest yield stress value was obtained for digestate from the bottom of the reactor R1 with 1.41 ± 0.02 kPa, in this layer, higher fiber and VS degradation were observed compared to other layers where values of yield stress were around 2 kPa. In R1, TS content and the total fiber content had good correlation value (0.70) yield stress, meaning that higher TS and fiber content imply higher yield stress values ([Garcia-Bernet et al., 2011b](#)). In R2, the drainage of the liquid fraction at the start-up of the experiment could have compressed the material in the reactor bottom, as a consequence, the highest yield stress value was observed in this layer with 2.23 ± 0.08 kPa. Comparing initial yield stress of the SCM with a value of 1.81 ± 0.04 Pa (**Table 6-1**) with the digestate for different profiles with values between 1.41 ± 0.02 to 2.23 ± 0.08 (**Table 6-5**), it can be noticed that yield stress value may increase firstly with the water presence and then it would decrease with the fiber destruction, the first phenomenon can be identified by the construction of a sand castle on the beach, this can only be built by adding a little water that will increase the cohesion of the sand grains, this could be the reason usually obtained yield stress values were higher than the initial value of SCM. However, once biomass achieve sufficient degradation state its yield stress value decrease and biomass become more plastic ([Garcia-Bernet et al., 2011b](#)), this can be observed looking at the results of the sample at 0.0 of R1 which yield

stress was the lowest and fiber degradation was the highest reported in this work with 67.2 % and 49.5 % for the hemicellulose and the cellulose respectively. Further research would be necessary in order to identified the evolution of yield stress with the TS content, the batch duration time and with the specific position of biomass inside D-AD reactors.

Table 6-5 Rheological determinations in layers of SCM in R1 and R2 using the slump test and the shear-box

		Slump Test	Shear-Box		
Height (m)		Yield stress (kPa)	Cohesion (kPa)	Friction Angle (°)	R ²
R1	2.0 - 0.1*	2.03 ± 0.03 a	2.8	41.4	0.95
	1.5 ± 0.1	2.10 ± 0.01 ab	ND	ND	ND
	1.0 ± 0.1	2.21 ± 0.11 c	ND	ND	ND
	0.5 ± 0.1	1.88 ± 0.02 b	ND	ND	ND
	0.0 + 0.1	1.41 ± 0.02 ab	1.5	25.7	0.86
		Slump Test	Shear-Box		
Height (m)		Yield stress (kPa)	Cohesion (kPa)	Friction Angle (°)	R ²
R2	2.0 - 0.1*	2.17 ± 0.06 a	2.5	34.9	0.96
	1.5 ± 0.1	1.96 ± 0.04 ab	ND	ND	ND
	1.0 ± 0.1	2.15 ± 0.07 b	ND	ND	ND
	0.5 ± 0.1	1.89 ± 0.01 c	ND	ND	ND
	0.0 + 0.1	2.23 ± 0.08 b	4.3	47.7	0.99

*Not immersed zone due to floatability and liquid extraction

Each value is a mean ± SD from duplicates. The values across a column sharing the same letter are similar at $\alpha = 0.05$

Previous yield stress values were well supported by the results obtained using the shear test, here, the cohesion and the friction angle of the matter is determined by the application of four levels of normal strength. The shear test could be performed only in the samples from 0.0 and 2.0 meters in height, because of the large amount of sample volume in shear test, it was not possible to perform duplicate analysis for digestate; however, maximal error has been measured in previous analysis at 15.8% of the maximal shear force. The Coulomb lines describing the rupture domain of each sample of digestate are represented in **Figure 6-7** and the values of cohesion, yield stress and R² are reported in **Table 6-5**, friction angle values have been determined using the slope Coulomb line. Comparing the initial substrate cohesion and friction angle with those from digestate, SCM presented the cohesion of 2.5 kPa and a friction angle of 15.6°, the values of friction angle measured for the digestate were in all cases higher than this value and were between 25.7 and 47.7°. Lowest cohesion value was observed in R1 at 0.0 m. Similar than the yield stress, this could be explained by the solid degradation by D-AD treatment. In R2 at 0.0 m, the cohesion and friction angle values were higher than in other

digestate samples, this confirms the effect of water draining on the compaction of the material in the reactor bottom.

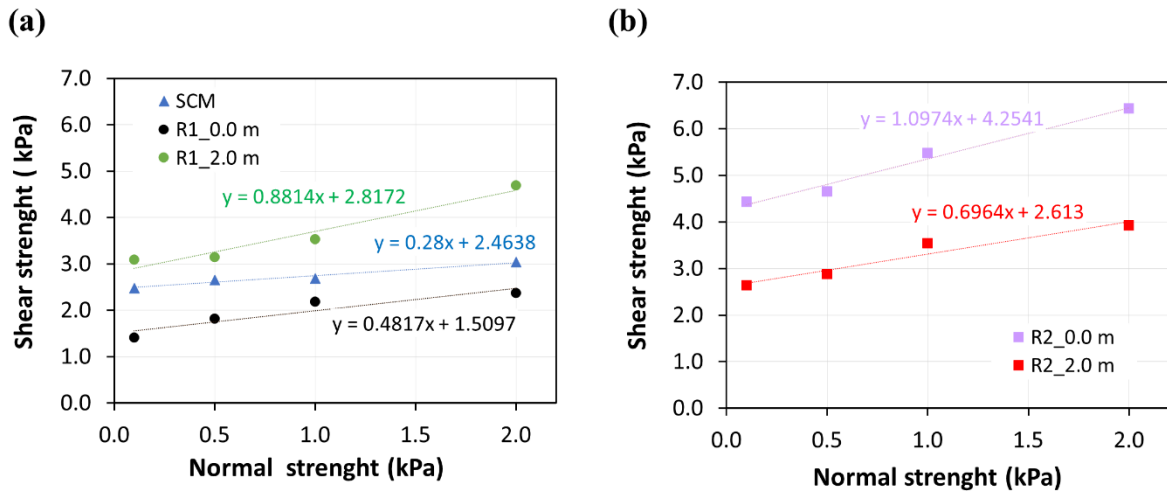


Figure 6-7 Coulomb lines determining the cohesion and friction angle for samples of (a) R1 and (b) R2 recovered at different heights

6.3.5 Porosity distribution for digestate samples

The values of physical characterization of samples from layers of 0.0, 1.0- and 2.0-meters height for R1 and R2 are shown in **Table 6-6**. Bulk density values of digestate were higher in R1 than in R2, average wet bulk density was $712.4 \pm 83.5 \text{ kg m}^{-3}$ and $640.4 \pm 41.2 \text{ kg m}^{-3}$ respectively. This can be explained by a higher moisture content due to immersion and higher contact between the liquid and the solid phases which supposed better fiber degradation. D-AD process of biomass increase the wet bulk density by water impregnation and loss of porosity (Hernandez-Shek et al., 2020). Initial wet bulk density of SCM was measured at $407.8 \pm 14.1 \text{ kg m}^{-3}$, this means an increase of 74.9 % for R1 and 57.2 % in R2.

Table 6-6 Volumetric distribution of the digestate according to the height of sampling in R1 and R2 (The determination of pores volume was not performed for layers at 0.5 and 1.5 m height)

		Volumetric Fraction				Wet bulk density
	Height	Macropores	Mesopores	Micropores	Solid volume	
	m	%	%	%	%	kg m ⁻³
R1	2.0 - 0.1*	5.57 ± 0.36 c	60.56 ± 1.29	24.30 ± 1.11	9.57 ± 0.18 a	630.0 ± 94.7
	1.0 ± 0.1	4.30 ± 0.15 b	59.75 ± 0.87	23.60 ± 1.54	12.35 ± 0.53 b	718.3 ± 18.0
	0.0 + 0.1	0.82 ± 0.05 a	61.40 ± 3.52	25.94 ± 3.07	11.85 ± 0.51 b	788.9 ± 15.4

		Volumetric Fraction				Wet bulk density
	Height	Macropores	Mesopores	Micropores	Solid volume	
	m	%	%	%	%	kg m ⁻³
R2	2.0 - 0.1*	3.73 ± 0.84 a	56.33 ± 2.22	27.86 ± 1.08	12.08 ± 0.22 b	693.0 ± 5.7
	1.0 ± 0.1	5.90 ± 1.87 a	61.25 ± 0.18	22.30 ± 1.63	10.55 ± 0.30 a	612.3 ± 36.5
	0.0 + 0.1	3.21 ± 0.44 a	58.90 ± 2.70	26.21 ± 3.37	11.68 ± 0.16 ab	619.9 ± 3.6

*Not immersed zone due to floatability and liquid extraction

Each value is a mean ± SD from duplicates. The values across a column sharing the same letter are similar at $\alpha = 0.05$

Solid volume was around 10% of the total volume of the samples, as a consequence, this means that dry porosity values were around 90%, similar values have been obtained by [André et al. \(2015a\)](#) for SCM. Total porosity was classified into macropores, mesopores and micropores according to the WRC analysis developed by [Hernandez-Shek et al. \(2020\)](#), the changes in porosity distribution could be evidenced by comparing the initial volumetric distribution values of SCM depicted in **Table 6-1** with the values for the digestate shown in **Table 6-6**. Macropores values were always lower than 5.9 % representing a macropore reduction from 79% to 97%. Low values of macropores could be expected since the process of sample extraction compacted the samples. However these values could be representative in LBR where low values of macropores volume explained the poor permeability of the digested solid phase, thus compaction of the digestate due to its own mass has an impact on the liquid recirculation volume in LBR operation ([André et al., 2015a](#); [Hernandez-Shek et al., 2020](#)). Furthermore, similar values of TS, mesopores and micropores suggest that water was well distributed between layers inside the reactors. Moreover, mesopores increase was well correlated with the fiber content, especially in R1 where correlation values were higher than 0.69 for fibers. For R2, considering the sample for at 1.0 m, this presented higher macropores volume, besides this sample also obtained the lower fiber degradation in comparison to other layers; thus, relation there could be a relation between the fiber content and the sample structuration even if correlation results were not that high than in R1. Mesopores are determined for the capillarity and determines available water for biological reactions. According to [Hernandez-Shek et al. \(2020\)](#), in LBR reactors the loss of macropores

increases the volume of mesopores and the water retention capacity of the SCM. This phenomenon, was also evidenced in the presence work, structure loss and biodegrading lead to an increase on the capillary water.

6.3.6 Implication of Solid Immersion in D-AD Process

Initial immersion could ensure the material impregnation with the liquid *inoculum* avoiding hydric limitation in the reactor (Meng et al., 2019). Similar methane recovery from immersed systems without recirculation compared to LBR pointed in the meaningless of huge liquid volume recirculation to maintain SCM degradation. From this point of view, immersion could significantly reduce energy consumption of pumping systems in industrial facilities.

Combined immersed and LBR with a minimal recirculated volume could be useful to raise solid degradation on the top of the solid bed which is not immersed due to solid bulk floatability (André et al., 2016). Liquid recirculation has a biotic and abiotic importance improving diffusive and convective mass transfers in the reactor (Degueurce et al., 2016c). Nevertheless, recirculation could be performed at minimal flows patterns maintaining the solid bulk fraction flotation and suspension in the liquid and avoiding its compaction due to its own mass pressure, structure loss and drained water suction. Evidence of this was observed in R2 in which part of the liquid phase was drained at the beginning of the experiment creating a zone of low degradation and the compaction of the lowest layer and increasing the yield stress, cohesion and friction angle values of the material at 0.0 m.

From a rheological point of view, immersion of the solid bed creates a semi-concentrated regime reducing the yield stress of the resulting mixture (Ruys, 2017). This means that immersion could be a key parameter in the design of D-AD process for non-shredded SCM as substrate. This could represent a major asset for these technologies since size reduction systems involve high investment and operation costs, reducing the benefits of D-AD process. Moreover, immersion could be a useful operation mode for continuous feed D-AD reactors. It could facilitate horizontal matter displacement and the sealing of the inlet and outlet zones of a plug flow reactor making possible to achieve continuous feeding without gas losses. In this context, immersion is a valuable parameter to consider in order to get affordable D-AD technologies to middle and small farmers. It would be necessary to estimate the supplementary cost in the construction of digesters able to support the additional pressure applied by the liquid fraction.

Despite the advantages of the solid bed immersion without liquid recirculation in the treatment of SCM, careful selection of the liquid or *inoculum* phase must be made in order to avoid process inhibition. The mass transfer is limited to diffusive phenomena; thus, a small recirculated liquid volume would be useful to increase the mass transfers for convection, homogenized the system and reduce local concentration of inhibitory compounds and increase solid degradation of not immersed upper due to floatability. Since floatability could be useful to

ensure structural conservation like in a fluidized bed reactor (Maglinao et al., 2015), it could also reduce the working volume of the reactor, in consequence, further research would be necessary in order to fully identify the assets and drawbacks that solid bed floatability could enhance in immersed systems at the industrial scale.

6.4 Conclusions

Immersion level resulted in a key parameter to increase the amount of methane that can be recovered from an SCM. Recovered methane yield was 31.1% higher in total immersed reactor than the partial immersed at 74% of the solid height. Similarities between methane yield of the reactor in immersion with those reported in literature with solid and liquid phase separation and recirculation reactors were observed. Consequently, in industrial applications the recirculated liquid volume could be strongly reduced by considering solid immersion as a new parameter in the operation of D-AD reactors. This could reduce energy consumption of pumping systems and at the same time extend their useful life period.

Immersed layers presented better VS, hemicellulose and cellulose removal than not immersed layers, demonstrating the importance of filling the pores, including macropores, to achieve a reliable contact between biomass and *inoculum*. The drainage and extraction of the liquid at the beginning of the experiment could cause the presence of zones of low VS degradability in the profile height of partial immersed reactor. Immersion of the solid phase has contributed to the conservation of the porous structure of SCM and the solid height allowing the gas liberation from deepest layers and avoiding the negative effects of compaction of solid bed and preferential flow pathways present in LBR.

Laboratory designed and constructed rheological tools allowed the successful characterization of the yield stress, the cohesion and the friction angle of the SCM and the digestates. A reduction of these rheological properties comparing the initial substrate with highly degraded digestates was observed. Furthermore, the WRC analysis allowed to evidence the changes in the porous structure due to fiber degradation, principally the decrease of macropores volume and the increase of mesopores, these changes were homogenous in the profile of the pulled solid phase after digestion and led to think about the changes of SCM in LBR reactors with phase separation.

6.5 Acknowledgments

The authors wish to thank the Association Nationale Recherche Technologie (ANRT) for the financial support of this work and for the Ph.D. grant of Manuel HERNANDEZ-SHEK (CIFRE n° 2017/0352). Special thanks to Pascal Chantepie, Vincent Hervé, Noemi Aubel and Christophe Vandaele for their technical assistance at the dairy farm “Dubois” from UniLaSalle – Beauvais. A special thanks to Nicolas Honvault for his help in the statistical analysis with R commander. The authors want to thank Joseph Fayolle for his careful reading of this manuscript.

6.6 Supplementary material

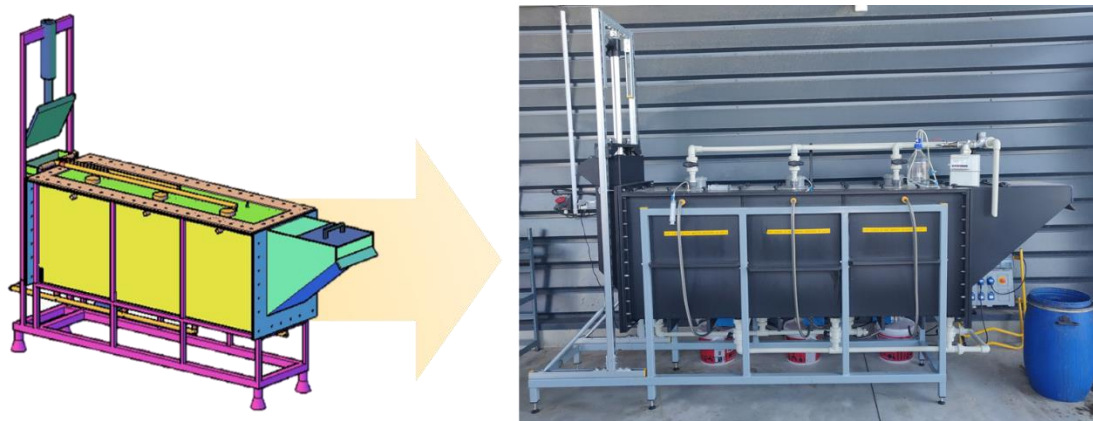


Fig S1. Interior part of the reactor showing the PVC pipes used as height indicator and the temperature probes to follow temperature



Fig S2. SCB recovery and conservation

7 Développement et modélisation d'un réacteur de méthanisation en voie solide continue à l'échelle pilote (0,5 m³) pour la valorisation du fumier bovin pailleux



Résumé :

Dans le cadre de ces travaux, un nouveau réacteur de méthanisation en voie solide continue à l'échelle pilote (0,5m³) a été conçu et développé pour la méthanisation en voie solide continue de fumier pailleux brut avec une teneur de matière sèche de 22 %. Le réacteur a fonctionné de façon continue pendant 100 jours avec un taux de charge organique de 1.43 kg_{MO} jour⁻¹ (soit 10 kg_{Matière Brute} jour⁻¹) et un temps de séjour des solides de 40 jours à température mésophile (37°C) durant deux cycles, soit durant plus de deux temps de séjour. Dans les conditions de fonctionnement choisies, le réacteur a pu produire un flux continu de biogaz d'environ 20 L h⁻¹. L'état d'équilibre a été trouvé en 25 jours pour le premier cycle et en 15 jours pour le second. La teneur en méthane était en moyenne de 54 %. En 40 jours, le système a permis d'atteindre 87 % du BMP et une consommation de la matière organique de 54 %. Le pH et les acides gras volatils (AGV) ne montrent pas d'inhibition du processus. Le réacteur se comporte comme une séquence de réacteurs à fonctionnement discontinu. Cette comparaison a permis de développer un modèle de prédiction du débit de biogaz et des AGV à partir des données en discontinu dans les mêmes conditions et de valider ce modèle avec les données expérimentales obtenues lors de l'opération du pilote.

Publication en cours de rédaction sous forme d'article scientifique :

Development and modeling of a of a continuous solid-state anaerobic digestion reactor on a pilot scale (0.5 m³) for the valorization of Straw Cattle Manure

Publication sous forme de communication orale :

Development of a pilot plug flow reactor (0.5 m³) for the optimization of the continuous dry anaerobic digestion of agricultural solid biomass. Progress in biogas V.10 - 12mars 2021. University of Hohenheim - Mensa, Stuttgart (Allemagne)

Faits saillants

- Conception, construction et opération d'un nouveau réacteur de 0,5 m³ pour le traitement des sous-produits organiques solides des exploitations agricoles, notamment le fumier bovin brut
- Fonctionnement du réacteur avec succès pendant deux cycles de 40 jours en utilisant du fumier bovins avec 16,6 % MS et 10 kg de matière fraîche par jour
- Productivité importante en méthane, environ 90 % de la BMP
- Développement d'un modèle mathématique AM2 simplifié permettant de prévoir la production de méthane et la production d'AGV à partir de la base de données des batchs 60L et les résultats acquis sur le pilote

Highlights

- Design, construction, and operation of a new continuous reactor of 0.5 m³ for the treatment of solid organic byproducts from farms, especially cattle manure
- Reactor worked successfully for two D-AD cycles of 40 days using untreated cattle manure with wheat straw at 16.6% TS and 10 kg fresh matter per day
- Methane yield recovery was around 90 % of the BMP
- Simplified model AM2 development allowing to predict the methane production and VFA production from batch 60 L database

Abstract

In this work, a new pilot-scale (0.5m³) continuous solid reactor was designed and developed for the continuous solid-state anaerobic digestion of raw straw-cattle manure (SCM) with a dry matter content of 22 %. The reactor operated continuously for 100 days with an organic loading rate of 1.43 kg_{MV} day⁻¹ and a solid retention time of 40 days at mesophilic temperature (37°C) (two cycles). Under the selected operating conditions, the reactor was able to produce a continuous biogas flow of about 20 L h⁻¹. Steady-states were reached in 25 days for the first cycle and in 15 days for the second. The methane content averaged 54 %. In 40 days, the systems achieved 87% BMP and 54 % VS consumption. The following pH and VFA do not show any inhibition of the process. The reactor behaves as a sequence of batch reactors. This condition allowed the development of a model for predicting biogas flow rate and volatile fatty acids from the batch data and validated with experimental data obtained during the pilot operation.

Keywords: Continuous dry anaerobic digestion, Plug flow reactor, Methane production, Modelling, agricultural biomass

7.1 Introduction

Dry anaerobic digestion (D-AD) is a process generating a growing interest in the treatment and energy recovery of agricultural waste. D-AD includes processes treating biomass with Total Solids (TS) content equal to or greater than 15 % (Rocamora et al., 2020). This type of anaerobic digestion has demonstrated its suitability for the treatment of concentrated biomasses, with large particle size, avoiding the physical pre-treatments such as size reduction and minimizing the general costs of construction and operation of anaerobic digestion (AD) plants, especially at the agricultural level. In France, the livestock sector produces between 68-89 Mt year of straw-cattle manure (SCM) and 19 Mt year of slurry, representing a potential of 30.8 TWh of primary energy (Degueurce et al., 2016a). The production of biomethane from these biomasses, in addition to providing additional income to farmers and a source of natural fertilizer, is in line with UNESCO's sustainable development objectives through the production of renewable energy, employment creation and the fight against climate change (Whitaker, 2017).

Despite the potential of D-AD process in the current social, economic and energy context, scientific and technological obstacles are limiting its application. These should be overcome in order to increase the profitability of the technology and make it more accessible to small and medium-sized farmers. Within the most important scientific and technical hurdles of d-AD are found: the discontinuity of biogas production and the labor required (specific to the batch process), the heterogeneity of substrates and the externalities linked to their transport, the pretreatments and co-digestion recipes, *inoculum* and liquid phase management, mass transfer between liquid and solid phases, the rheology and flow issues of the solid and concentrated biomass and the lack tracking tools and lack of automation (André et al., 2018a).

Recently, D-AD reactors fed in continuous have called the interest of the scientific community and farmers who want to recover their waste, the possibility of feeding a single reactor in semi-continuous reduces labor and produces biogas in a more regular flow than batch processes (Dong et al., 2020, 2019; Patinvoh et al., 2017). Given these advantages, continuous horizontal plug systems have become even more popular than Complete Stirred Tank Reactor (CSTR) systems in the United States where 42 % of the 242 anaerobic digesters in farms has chosen this operation mode (US EPA, 2020). A completely different panorama is found in France, where even with the potential of D-AD systems, CSTR systems operated at low TS contents stand out from other technologies the valorization of farm wastes. This seems paradoxical knowing that 80 % of agricultural wastes produced corresponds to solid straw-cattle manure (SCM) which could be easily treated rather by D-AD than Wet Anaerobic Digestion

(W-AD) able to operate only at low TS contents (< 10 % TS) (Degueurce et al., 2016a). The agricultural model of anaerobic digestion system should consider the specificities of the French cattle breeding system compared to other European countries. Indeed, few farms alone can produce enough SCM to install CHP units of more than 30 kW. Thus, in order to better integrate all the SCM produced in the French territory in an efficient energetic model, it will therefore be necessary, to promote small anaerobic digestion facilities through more attractive electricity tariffs, to combine the SCB produced by different farms, or to add co-substrates with higher methanogenic potential (Degueurce et al., 2016a). In order to provide the most complete technological solution to the limitations of D-AD listed above, the Easymetha technology is looking for the development and commercialization of new D-AD continuous reactor feeding with un-treated agricultural wastes such as SCM, in this new technology, the advantages of D-AD systems in batch such as the liquid fraction recirculation and matter immersion have converged with those from continuous AD systems such as a constant biogas flow and the automatization possibilities (Peultier, 2016).

The present work aims to support the development of the Easymetha D-AD technology fed in semi-continuous. To do so, a new continuous horizontal reactor of 0.5 m³ has been dimensioned and built by scaling-down the Easymetha Technology. The reactor was fed with raw straw-cattle manure (SCM) with a dry matter content of 22 % and operated continuously for 100 days with an organic loading rate of 1.43 kg_{MV} day⁻¹ and a solids retention time of 40 days at mesophilic temperature (37°C). In addition, a simplified DA-D model for predicting biogas flow rate was developed and validated with experimental data obtained during the pilot operation.

7.2 Materials and Methods

7.2.1 Substrate and *inoculum*

The substrate, cattle manure bedded with straw, was collected from deep-litter stables from the dairy farm of UniLaSalle Beauvais (France) and used as feedstock for the continuous anaerobic digestion process. Spent cow bedding is not shredded in this farm, thus, containing long fibers of straw (> 0.20 cm). During each experiment, 3 barrels of 60 L were used weekly to store the cattle manure. Similar content of total solids (TS) and volatile solids (VS) were obtained. Liquid manure obtained from the same farm was used as the *inoculum*. The characterization of the liquid manure revealed a stable *inoculum*.

The most important characteristics of the substrate as collected from the cattle farm are shown in **Table 7-1**. The substrate contains 16.57 % TS with 86.45 % as organic matter. The maximum methane potential of the feedstock used in this experiment was calculated to be 219.08 NmL_{CH₄} g⁻¹VS.

Table 7-1 Characteristics of Substrate and *Inoculum* used during experiment (standard deviation based on at least duplicate measurements)

Parameters.	Straw Cattle manure	<i>Inoculum</i>
Total solids (%)	16.57 ± 1.49	1.71 ± 0.01
Volatile solids (%)	14.33 ± 0.01	0.90 ± 0.01
VS/TS (%)	86.45 ± 0.68	44.27 ± 0.01
Moisture (%)	83.43 ± 1.49	92.09 ± 0.01
Bulk density (kg m ⁻³)	539.18 ± 9.11	1002.28 ± 5.22
BMP (Nml CH ₄ g ⁻¹ vs)	219.08 ± 6.49	ND
pH	ND	8.39
Alkalinity (g CaCO ₃ L ⁻¹)	ND	10.2
FOS (g Acetic acid L ⁻¹)	ND	1.27
FOS/TAC	ND	0.125

7.2.2 Reactor design

A horizontal reactor (**Figure 7-1**) for continuous solid anaerobic digestion process was designed and operated for 135 days (35 days of batch mode and 100 days of continuous feeding) at the UniLaSalle Institute, France.

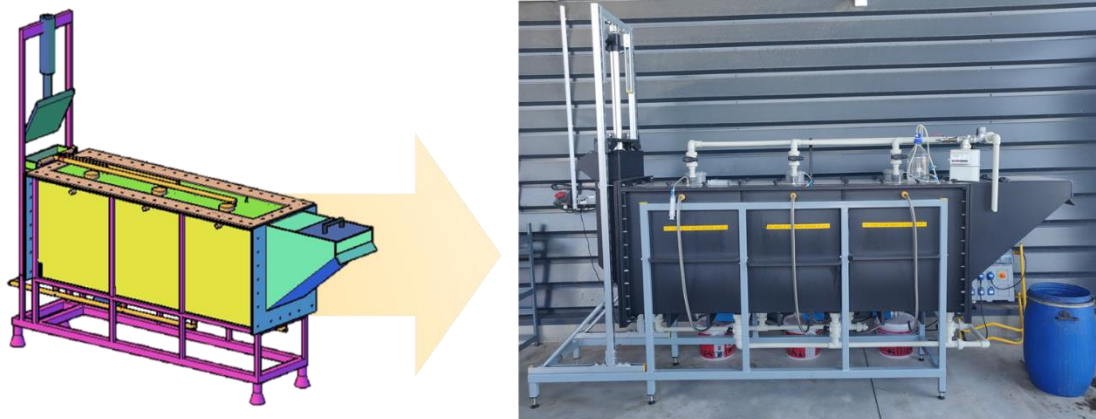


Figure 7-1 Schematic diagram of developed reactor and experimental set-up

This reactor has 643.8 L total volume distributed in three zones (inlet, main and outlet) as follows:

- Inlet zone

This part was provided with a sealed buffer system to avoid the release of gas and air entering the system. This part can be considered as an inactive zone in the inlet system. The total volume of the inlet is 32.8 L, the inlet storage volume is about with 20 L of feedstock per feed. To ensure the feeding and the matter displacement in the reactor, this zone is provided with an electric piston (MPO-WPC, MotionProPlus, France) with 600 mm of stroke length and a maximal load of 4000 N over a surface of 0.4×0.14 m.

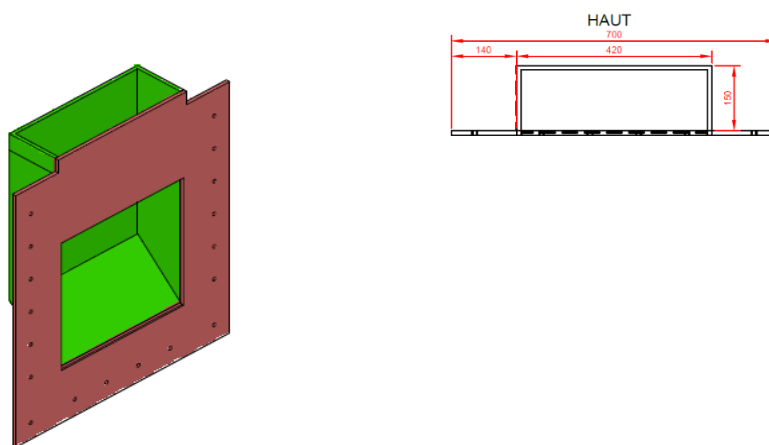


Figure 7-2 Inlet zone design

- Main Zone

The main zone of the reactor has 2 meters in length, 0.6 height and 0.4 width. In this section mesophilic (37 °C) conditions were maintained by recirculating water from three thermo-regulated baths (Fisherbrand, France), through a water jacket (4 cm thickness and capacity of 120 L) surrounding the main zone of the reactor. The reactor was then shielded with a 40 mm Polystyrene surfaces to avoid heat loss. This zone was able to produce biogas at working pressure between 13 and 15 mBar. The solid substrate occupied a volume of approximately 436 L while the headspace was 40 L. A perforated plate with 1 cm holes was located 10.0 cm up from the bottom of the reactor to hold the solid substrate, thus creating a 71 L volume at the bottom of the reactors for temporary liquid storage divided in three compartments. 10 L of leachate of each compartment was mixed in a barrel and a centrifugal pump enabled the leachate injection to the top of the solid material. A biogas circuit connected to the top of the reactor to a volumetric drum biogas counter (TG, Ritter, Germany). Two ports, one on the liquid and the other on the gas circuit, facilitated the collection of samples for analysis. The composition of the biogas was monitored daily by a gas analyzer (Multitec 540, Sewerin, France).

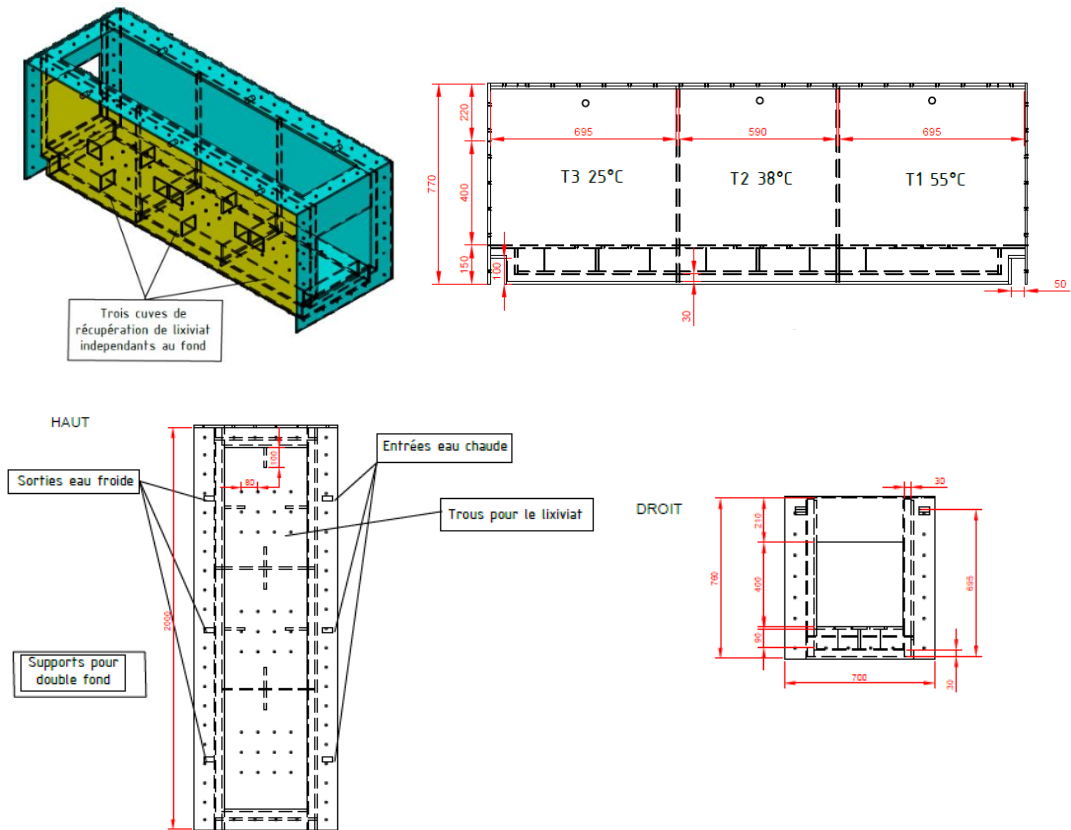


Figure 7-3 Main zone design

- Outlet zone:

The material was transferred from the inlet towards the outlet at the end of the reactor by the pressure force applied by the electric linear piston; as a result, the digested residue was discharged through the outlet pipe while new materials were added. As in the inlet zone, this part with sealed buffer system to avoid the release of gas and air entering the system. Outlet zone has 64 L working volume. This zone is not heated, and gas collection was not considered, thus, matter placed in this area is considered that its digested cycle has finished. Digestate is manually removed from this zone while the liquid phase is kept in the reactor to ensure the hydraulic seal and avoid gas leakage. Liquid overflow was collected in a tank and reinjected to the system with each leachate recirculation.

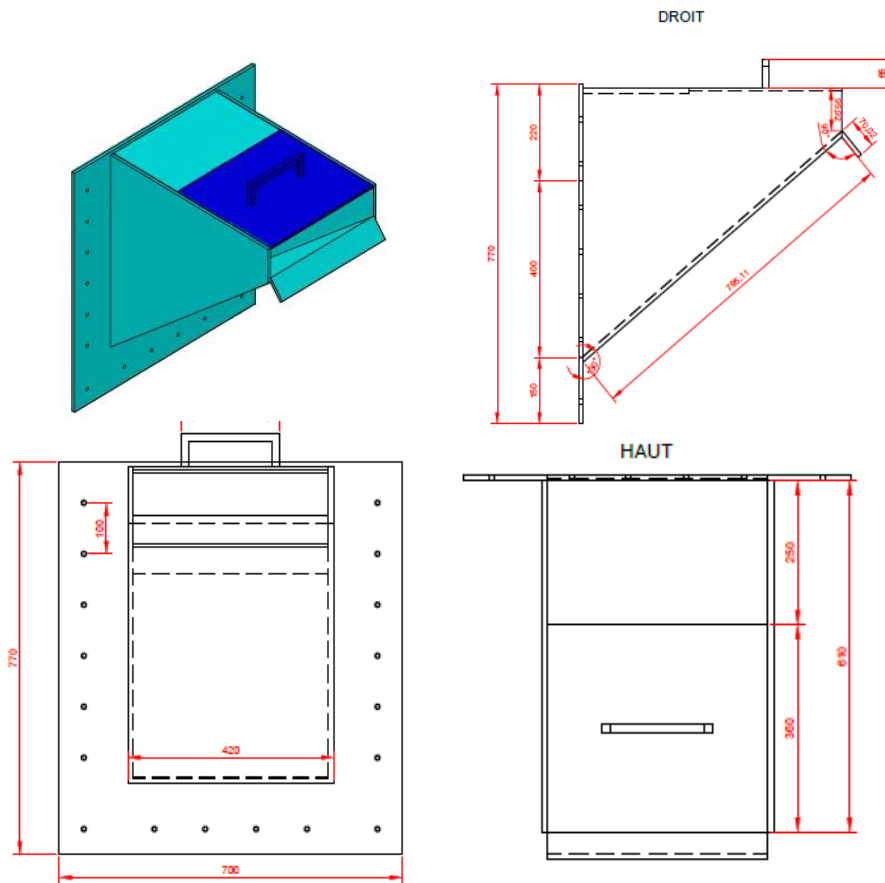


Figure 7-4 Outlet design

7.2.3 Experimental procedure

The experiment started in batch mode, for its realization 209.5 kg of cattle manure, 80 kg of water and 155 kg of *inoculum* were introduced in the reactor using the inlet zone. First, water was added to fill the leachate volume, once the bottom surface had a liquid sheet to flow, cattle manure was introduced combined with the *inoculum*. The calculated volatile solids (VS) ratio (VS substrate to VS *inoculum*) was 0.03 in the reactor. In this batch, liquid and gas sealing, heating systems, leachate recirculation systems and feeding piston working were tested. The feeding of the empty reactor using the inlet systems allowed to study the initial movement of solid and liquid phases in the reactor length, also to evidence the effect of solid floating. Batch mode was kept for 34 days at 37°C, biogas flow and composition were measured in this time.

Once gas flow was less than 1 % of the cumulated biogas, continuous feeding operation was started with a calculated Organic Loading Rate (OLR) of 3.28 gVS L⁻¹ d⁻¹ with a retention time of 40 days. To achieve these conditions, the reactor was fed with 23.3 kg of cattle manure Monday, Wednesday and Friday, getting approximately 70 kg week⁻¹ or 10 kg day⁻¹. Non-*inoculum* adding was made in the continuous feeding mode, the liquid fraction inside the reactor would inoculate the solid biomass. The digestate residue was withdrawn simultaneously with the feeding keeping the hydraulic sealing in the inlet and in the outlet. The feeding corresponds

to approximately 5 piston drops. Once the reactor was fed and the digested was removed, 30 kg of leachate (10 kg chamber⁻¹) was extracted from the bottom of the reactor and mixed in an external barrel, then this volume was pumped to matter top.

Biogas flow and composition were continuously monitored. Process parameters, such as pH, conductivity and FOS/TAC were measured with each feeding.

7.2.4 Analytical methods

The chemical oxygen demand (COD), total solids (TS) and volatile solids (VS) of the initial manure and leachate, and final digestates and leachates were analyzed using standard methods (APHA, 2017). TS and VS analysis were carried out in triplicate and the results were reported as mean values with their standard deviations, COD was performed in duplicate for each sample. Automatic Methane Potential Test System (AMPTS) provided by Bioprocess control (Sweden) was used to determine the biomethane potential (BMP) from biomass. Scissors size reduction of the fresh samples was undertaken. The *inoculum* consisted of the filtered (2 * 2 mm) leachate fraction of a batch anaerobic digester treating spent cow bedding at mesophilic temperature (37°C). Once TS and VS determination of biomass and the *inoculum* was performed, solutions *Inoculum*/Substrate ratio of 3 were prepared in bottles of 500 mL of total volume. All the analysis was carried out in triplicates following the methodology proposed by Holliger et al. (2016).

The liquid phase was sampled and analyzed to follow and control the anaerobic digestion process. The pH and the conductivity were measured using Mettler Toledo (Switzerland) SevenEasy™ S₂₀. The buffer capacity (TAC) and the volatile fatty acid concentration (FOS) were determined using an automatic titrator T₅₀ from Mettler Toledo. Further information about the FOS, TAC and BMP protocols are given by André et al. (2019).

7.2.5 VS removal

Equation for VS remotion proposed by Koch (2015) for continuously operated bioreactors was used in this work:

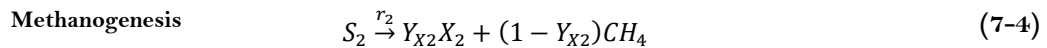
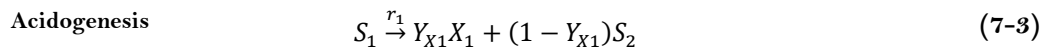
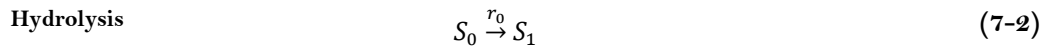
$$\% VS_{removed} = 1 - \frac{VS_{output} \cdot (1 - VS_{input})}{VS_{input} \cdot (1 - VS_{output})} \quad (7-1)$$

Where $VS_{removed}$ is the total solid's degree of degradation (%), VS_{input} is the volatile solids concentration of the input (g_{vs} g⁻¹TS) and VS_{output} is the volatile solids concentration of the output (g_{vs} g⁻¹TS).

7.2.6 Mathematical model description

7.2.6.1 AM2 Model

The AM2 model was developed in the framework of the European project AMOCO (Advanced MONitoring and CONtrol System for anaerobic processes, European FAIR project No. ERB-FAIR-CT96-1198) (Benyahia et al., 2010). This is a two-step model (corresponding to two biological reactions in cascade, hence its name) describing the acidification and methanation processes (Bernard et al., 2001). The simplified anaerobic digestion kinetic pathway in AM2 is described by the following equations:



Where, X_1 and X_2 are the acidogenic and methanogenic biomasses, Y_{X1} and Y_{X2} are the growing yield of these biomasses respectively. The hydrolysis is described by a first order equation, here the acidogenic population (X_1) hydrolyses the particulate organic matter (S_0) into soluble compounds (monomers) (S_1). Afterwards, these compounds are converted into VFAs (S_2) in the acidogenesis process, which is represented by a Monod equation, acidogenesis is controlled by the population (X_1). Finally, in the methanogenesis, the S_2 are converted by X_2 into methane (CH_4) according the Haldane equation (Batstone et al., 2009; Donoso-Bravo et al., 2014; Vavilin et al., 2008). The expressions of each equation are presented in **Table 7-2** in a Petersen matrix:

Table 7-2 Petersen matrix

Process	State variable						Reaction rate
	S_0	S_1	S_2	X_1	X_2	CH_4	
Hydrolysis	-1	1					$r_0 = \mu_0 S_0$
Acidogenesis		-1	$(1 - Y_{X1})$	Y_{X1}			$r_1 = \mu_1^{\max} \frac{S_1 X_1}{S_1 + K_{S1}}$
Methanogenesis			-1		Y_{X2}	$(1 - Y_{X2})$	$r_2 = \mu_2^{\max} \frac{S_2 X_2}{S_2 + K_{S2} + \frac{S_2^2}{K_I}}$

Given its simplicity, the AM2 model is one of the most suitable models for control of anaerobic digestion process. In this work, the AM2 model was used considering the following assumptions and considerations made by Donoso-Bravo et al. (2014): (1) All the variables are measured on a COD basis except CO_2 . (2) The main macromolecular compounds: carbohydrates, proteins and lipids are grouped in one macromolecular generic compound S_1 . (3) The VFA are grouped in a single group S_2 . (4) Ammonia and hydrogen were not considered in this model. (5)

Methane is assumed to have a negligible solubility in the liquid; hence, all the methane generated are released into the gas phase. (6) CO_2 and inorganic carbon were not considered due to their COD is equal to zero. (7) Cell death is neglected.

From the Petersen Matrix in **Table 7-2**, eight parameters need to be numerically determined: growing yield of acidogens (Y_{X1}), growing yield of methanogens (Y_{X2}), term of degradation of the substrate into monomers (μ_0), maximum specific growth rate of the acidogens (μ_1^{\max}), maximum specific growth rate of the methanogens (μ_2^{\max}), affinity constant of acidogens (K_{S1}), affinity constant of methanogens (K_{S2}) and the inhibition constant of the methanogens K_I . These parameters are grouped into the new variable θ_c .

7.2.6.2 *Process of model development*

Ideal PFR behaves as a sequence of batch reactors, thus batch kinetics are frequently used to describe local state of PFR, the pathway used to develop the model used in this work is shown in **Figure 7-5**. First, experimental data obtained from batch reactors treating SCM by [Hernandez-Shek et al. \(2020\)](#) have been used to calibrate the AM2 model, cross validation between experimental and numerical data obtained in batch reactor were used to calibrate the reaction kinetics of the model determining θ_c , once the model was able to properly describe the methane and the VFA productions in batch reactor using a set of ordinary differentiation equation (ODE). A set of partial differential equations have been used to simulate the continuous reactor in the treatment of SCM, finally, model results were compared to the experimental data obtained by PFR operation.

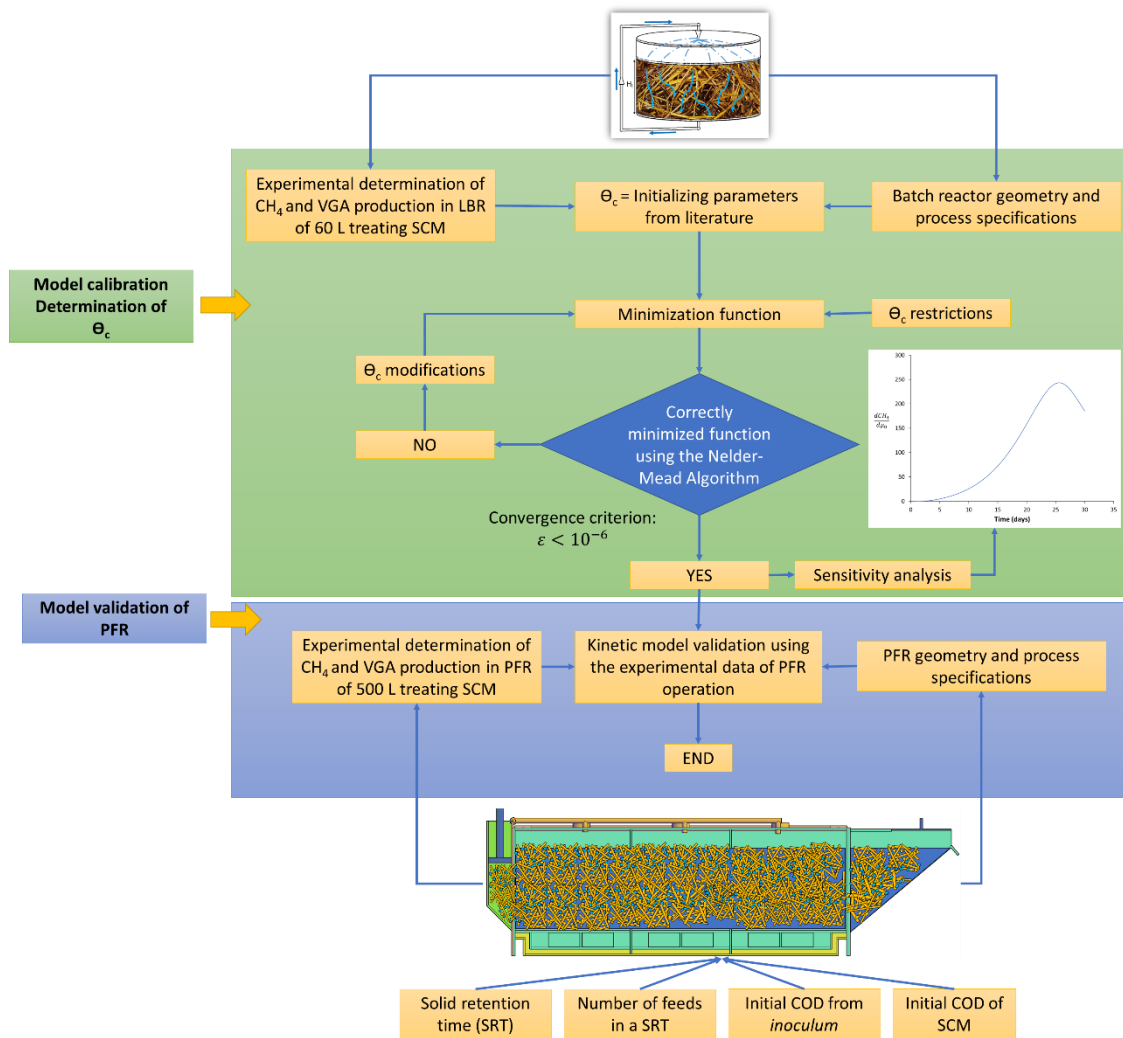


Figure 7-5 Model calibration and validations pathway

7.2.6.3 Model calibration - batch reactor model (60L)

- Experimental set-up of LBR 60 L

The reactor used in this part of the study was made of polyethylene; the internal diameter and the total height were 39 cm and 50 cm, respectively, for a total volume of approximately 60 L and working volume of 46.59 L. A mesh (5 mm holes) placed at the bottom avoided solid blockage of liquid phase pipes recirculation. Twenty-one kilograms of CM were gently placed in the reactor using hands, subsequently, 22 kg of *inoculum* (liquid phase) was added obtaining a ratio *Inoculum*/Substrate (I/S) of VS content equal to 0.05.

Loaded reactor was hermetically sealed and a thermostatically controlled water bath allowed to keep mesophilic temperature (37°C) during all the batch duration. Approximately 40 L of the liquid phase was daily recirculated (2 min each 2 h with a flow rate of 100 L h⁻¹) using

MasterFlex peristaltic pumps. A valve in the liquid phase circuit enabled samples to be taken for analysis. Biogas production was continually measured using drum gas meter TG5 (Ritter, Germany), biogas composition (CH_4 , CO_2 and H_2) was monitored daily by a MGA300 multi-gas analyzer (ADC Gas Analysis Ltd, Hoddesdon, United Kingdom). To follow and control the anaerobic digestion process, the liquid phase was sampled and analyzed on a daily basis. The pH and the conductivity were measured using Mettler Toledo (Switzerland) SevenEasy™ S₂₀. The buffer capacity and the volatile fatty acid concentration (VFA) were determined by two acidification steps using sulphuric acid. The first acidification down to pH 5.0 allowed the buffer capacity to be determined, and the second acidification down to pH 4.4 allowed the quantity of volatile fatty acids to be determined. These analyses were carried by means of an automatic titrator T₅₀ (Mettler Toledo, Switzerland).



Figure 7-6 LBR geometry

Table 7-3 Initial characteristics of SCM and *inoculum*

Phase	Mass (kg)	%TS	%VS	COD
SCM	21	18.6 ± 0.4	86.4 ± 0.1	1.331 gCOD gTS ⁻¹
<i>Inoculum</i>	22	1.90 ± 0.01	42.47 ± 0.01	18.9 gCOD L ⁻¹

Table 7-4 Modelling parameters start-up values

Unit	S ₀	S ₁	S ₂	X ₁	X ₂	CH ₄
kg	5.18	0	0.03	0.31	0.10	0
COD						

The considerations and hypothesis for the initial conditions of start-up of modeling are depicted in

Figure 7-6, in **Table 7-3** and **Table 7-4** respectively. All the COD of the SCM was consider has S_0 , the presence of monomers S_1 was neglected in the initial substrate, thus not hydrolyzed matter was assumed in the SCB. The COD of the *inoculum* is composed by VGA (S_2). The distribution of the acidogenic and methanogenic initial biomasses was considered as 75%

and 25 % respectively. VFA was experimentally assumed as acetic acid. The following relation was used to convert experimental results into COD: $1 \text{ gHAc L}^{-1} = 1.07 \text{ g COD L}^{-1}$.

- Methodology of model calibration and initialization

The model calibration and the determination of the kinetic constants (Θ_c) were performed using Scilab 6.0. from the experimental data (cumulated methane and VFA production) from the treatment of SCM in LBR at 60L in mesophilic temperature. Θ_c was determined from the using the *fminsearch* function, which compute a Nelder-Mead algorithm. The kinetic parameters were initialized according to [Donoso-Bravo et al. \(2014\)](#) and these are depicted in **Table 7-5**.

The following is the function to minimize to achieve Θ_c calculation:

$$J(\theta_c) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^N \left(\text{abs}(CH_4^{exp}(j) - CH_4^{sim}(j)) + \text{abs}(AGV_{exp}(j) - AGV_{sim}(j)) \right)^2 \quad (7-5)$$

Table 7-5 Initialization of kinetic parameters

Parameter	Value	Units	Reference
Y_{X1}	0.05	–	(Batstone et al., 2002)
Y_{X2}	0.05	–	(Batstone et al., 2002)
μ_0	0.12	day^{-1}	(Tomei et al., 2008)
μ_1^{max}	4	day^{-1}	(Siegrist et al., 2002)
μ_2^{max}	0.4	day^{-1}	(Siegrist et al., 2002)
K_{S1}	0.05	$g_{COD} \cdot L^{-1}$	(Siegrist et al., 2002)
K_{S2}	0.04	$g_{COD} \cdot L^{-1}$	(Siegrist et al., 2002)
K_I	16.4	$g_{COD} \cdot L^{-1}$	(Bernard et al., 2001)

- Sensitivity analysis

Sensitivity analysis (SA) attempts to assess the influence of the parameters of a model (kinetic parameters, stoichiometric coefficients, initial conditions, *etc.*) upon its outputs (the measured variables).

7.2.6.4 Model validation of PFR 500 L

- Mass balance

Mass is a conservative entity, hence given a control volume V the sum of mass flows entering the system will equal the sum exiting minus (plus) the consumed (generated) or accumulated fractions ([Stenstrom and Rosso, 2003](#)):

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} \text{rate of} \\ \text{mass} \\ \text{in} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{rate of} \\ \text{mass} \\ \text{out} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{rate of} \\ \text{mass} \\ \text{generated} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{rate of} \\ \text{mass} \\ \text{consumed} \end{array} \right\} \\ = \left\{ \begin{array}{l} \text{rate of} \\ \text{mass} \\ \text{accumulated} \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (7-6)$$

Shortly:

$$IN - OUT + PROD - CONS = ACC \quad (7-7)$$

- Masse balance of a plug flow reactor

A plug flow reactor (PFR) consists in a long, straight pipe in which the reactive fluid transits at steady-state (no accumulation). The main assumptions of this model are that the fluid is completely mixed in any cross-section at any point, but it experiences no axial mixing, i.e. contiguous cross-sections cannot exchange mass with each other. The following figure illustrates it.

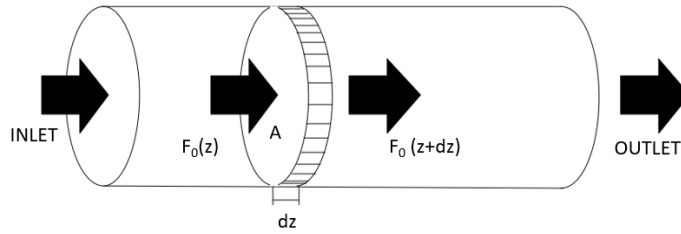


Figure 7-7 Theoretical plug flow reactor schema

In this work, the mass balance was performed over the SCM in a reactor section which is considered homogenous according to the radius and of constant dimension (z)

$$IN - CON = OUT + ACC \quad (7-8)$$

$$F_0(z) + RdV = F_0(z + dz) + \frac{dn_0}{dt} \quad (7-9)$$

Where $F_0(z)$ is the inlet flow in the cross-section ($\text{kg}_{\text{COD}} \text{day}^{-1}$), $F_0(z + dz)$ is the outlet flow of the cross-section, RdV refers the reaction of degradation and $\frac{dn_0}{dt}$ the mass accumulation in the cross-section of thickness dz and C_0 is the COD biomass concentration of the inlet. Then:

$$-r_0 dV = dF_0 + \frac{dn_0}{dt} \quad (7-10)$$

$$-r_0 dV = dF_0 + \frac{dn_0}{dt} \quad (7-11)$$

$$-r_0 = Q \frac{dC_0}{dV} + \frac{dC_0}{dt} \quad (7-12)$$

$$-r_0 = \frac{Q}{S} \frac{dC_0}{dz} + \frac{dC_0}{dt} \quad (7-13)$$

$$\frac{dC_0}{dt} = -r_0 - q \frac{dC_0}{dz} \quad (7-14)$$

Where Q is the flow in $\text{m}^3 \text{ day}^{-1}$, F is the molar flow in mol day^{-1} , S is the surface of the piston in m^2 and q is the Darcian velocity in $\text{m}^3 \text{ day}^{-1}$. The other compounds (solutes) are considered homogeneous in each reactor cross-section. The number of cross-sections is given by the number of additions needed to fill the piston and is equal to $N=18$.

- Differential equation model for PFR

This system is composed of the following 6 partial differential equations (PDE) and 6 state variables ($S_0, S_1, S_2, X_1, X_2, CH_4$).

$$\frac{dX_1}{dt} = Y_{x1}r_1 \quad (7-15)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = Y_{x2}r_2 \quad (7-16)$$

$$\frac{dS_0}{dt} = -r_0 - q \frac{dS_0}{dz} \quad (7-17)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = r_0 - r_1 \quad (7-18)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = (1 - Y_{x1})r_1 - r_2 \quad (7-19)$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = (1 - Y_{x2})r_2 \quad (7-20)$$

- Limit conditions

The limits conditions for the SCM are:

INLET:

$$\frac{dS_0(t, 0)}{dz} = q(S_0(t, 0) - S_{inlet}) \quad (7-21)$$

OUTLET:

$$\frac{dS_0(t, N)}{dz} = q \left(\frac{3}{2} S_0(t, N) - 2S_0(t, N - 1) + S_0(t, N - 2) \right) \quad (7-22)$$

7.3 Results and discussion

7.3.1 Reactor development

Two cycles with retention time of 40 days were presented, the first from 23 October 2019 to 13 December 2019 and the second from 8 January 2020 to 21 February 2020. Immersion of the solid material was a suitable option to ensure methane production and the system sealing. **Figure 7-8** depicts the behavior between the inlet and the outlet of the reactor for the first and second cycle.

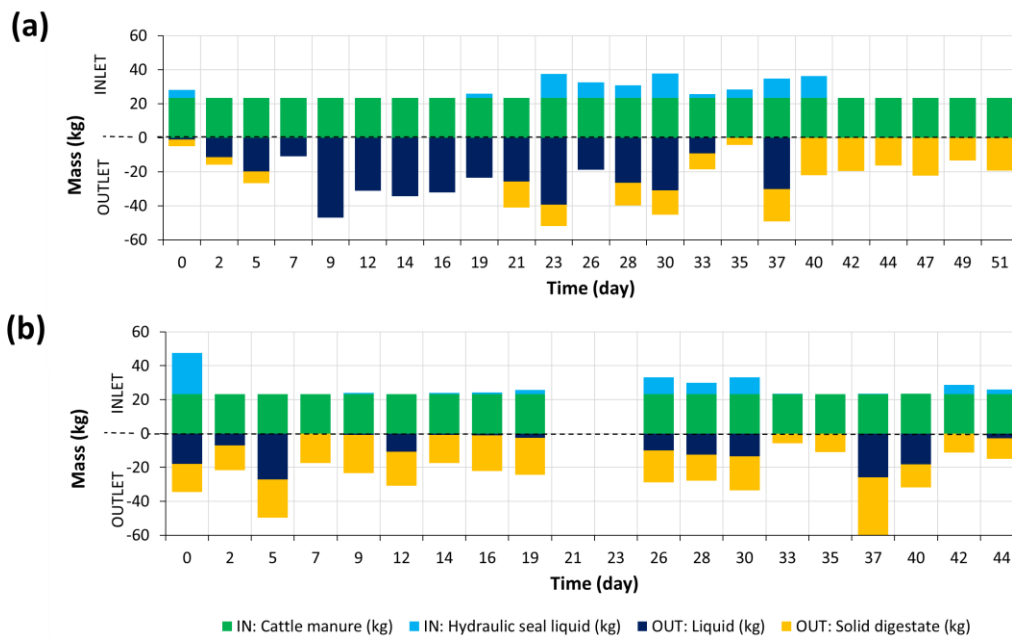


Figure 7-8 Inlet Vs. Outlet (a) Cycle 1 (b) Cycle 2

Liquid and solid materials could be added or removed from the system. In the first 23 days of the first cycle, the outlet was the liquid phase of the reactor. Apparently, when the reactor was first filled solid matter accumulates in the first 2/3 of the reactor length, water pocket formation was observed, consequently, biomass at the out was principally liquid, this is depicted in **Figure 7-9a**. Once the water pockets were removed and solid matter was pushed and compressed the ratio between the inlet and the outlet was stabilized (**Figure 7-9b**). The impact of the lack of feeding over the flow of biogas was tested in days 21 and 23 of the second cycle. At day 33 of cycle 2, the system was impacted by the formation of a plug preventing the normal digestate withdrawal and provoking gas leakages.

In a theoretical PFR, the inlet mass is the same as the outlet. Generally, the density of the feeding and the outlet are the same and are close to 1000 kg m^{-3} . Nevertheless, this is not the case for this reactor operation. Differences in bulk density between the feeding and digestate have been observed. The initial bulk density of cattle manure with 18 % TS was around 600 kg m^{-3} , this value would increase from the first moment that matter is pushed in the reactor due to

compression, at the end of the reactor biomass has absorbed large amounts of water and its bulk density has increased until values close to 900 kg m^{-3} . Moreover, given fiber degradation its resistance to compression and elasticity is highly reduced.

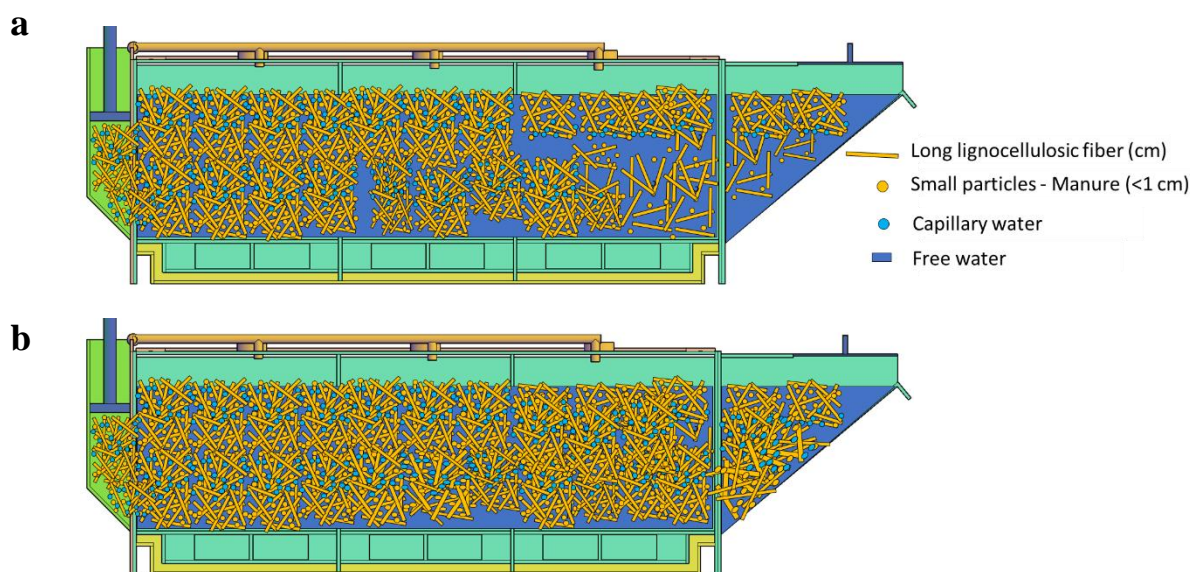


Figure 7-9 Biomass storage **(a)** at the beginning of the first cycle and **(b)** at 20 days of experiment

7.3.2 Biogas production

Biogas production was followed overall the test duration. Continuous gas production was enhanced in the reactor using cattle manure as feed. The biogas flow per hour for both cycles is depicted in **Figure 7-10**. Steady state was observed between days 12 and 57 for the first cycle and for the second one between days 15 and 47. Average biogas flow at this time duration was 20.4 ± 3.3 and $21.6 \pm 3.0 \text{ NL}_{\text{biogas}} \text{ h}^{-1}$ for cycles 1 and 2 respectively. Biogas flow decreases experimented on days 4 and 20 of the first cycle and 14 of the second cycle due to electric shutdown in the laboratory, thus, thermal baths were turned off for at least 12 hours decreasing the reactor temperature until approximately 16°C . However, a rapid flow recovery was observed once the heating system was turned on. In general, the day after the biogas flow was stabilized. At day 33 of the first cycle, a problem with the electric piston enhanced that more biomass than normal was pushed in the interior of the main zone (**Figure 7-10a**). The impact of the lack of feeding over the gas flow on days 21 and 23 are observed in day 25 of the second cycle. As can be seen in the lack of feeding impacts the biogas flow, however, the system rapidly recovers once the reactor is feeding again. Finally, abnormalities of the biogas flow in days 40 and 41 are explained by the formation of the plug-in the outlet which difficulties the normal digitate overdraw and allowed biogas losses (**Figure 7-10b**).

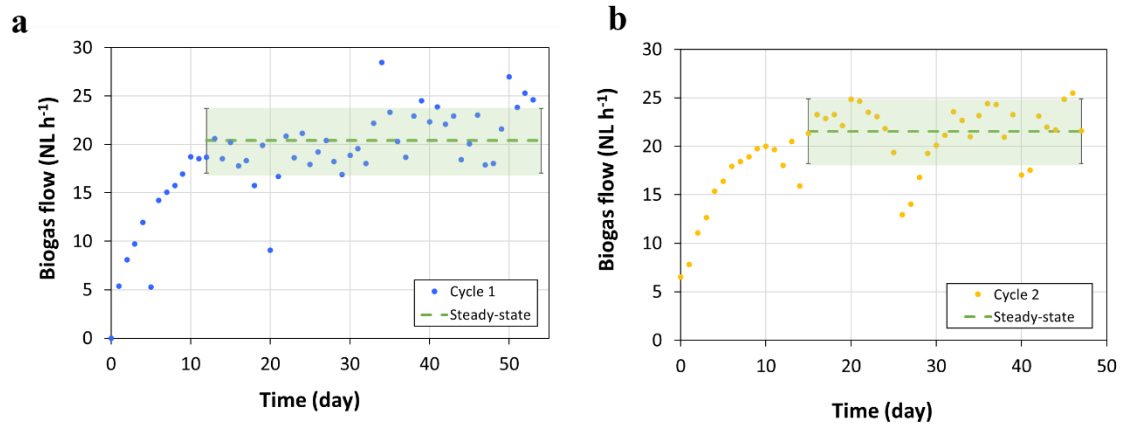


Figure 7-10 Biogas flow (a) Cycle 1 (b) Cycle 2

Biogas composition was measured along the experiments (**Figure 7-11**), the system was sealed preventing oxygen from entering the system. The average content of CH_4 was 54.1 ± 2.1 % and 53.6 ± 1.5 % in cycles 1 and 2 respectively. Steady state is also observed by the H_2S behavior, as can be seen in cycle 1 its concentration stabilized around day 23, while in cycle 2 around day 13. This can be explained principally by the stabilization between the inlet and the outlet.

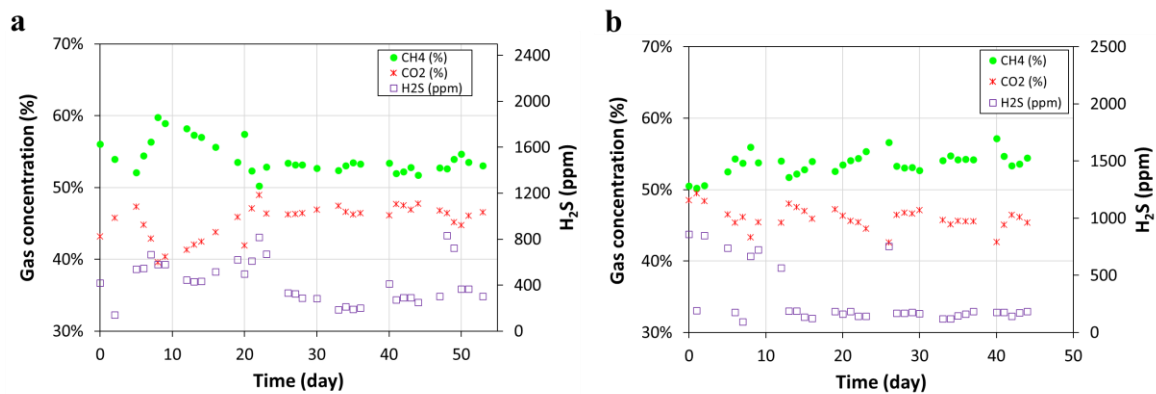


Figure 7-11 Biogas composition (a) Cycle 1 (b) Cycle 2

Cumulated biogas is shown in **Figure 7-12**. In anaerobic batch reactors cumulated methane flow is simulated using exponential equations such as Gompertz or first order kinetic equations (Riggio et al., 2017b). In continuous methane production systems, the optimal case is to achieve a straight line in the cumulated methane. This behavior was observed in both experiments, slopes of methane production have similar values 0.46 and 0.49 and good linear correlation is observed. Methane yield has been determined considering the steady state of biogas flow (**Table 7-6**). Feeding between these periods of time for each cycle was used to determine the process performance, for Cycle 1 this period was between days 12 and 53 with $0.179 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{vs}$ and for Cycle 2 was between days 15 and 47 with $0.201 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{vs}$. As can be seen in **Table 7-6** Experimental results of continuous D-AD, the performance of both cycles was similar. The continuous solid reactor allowed 81.58 % and 91.94 % of BMP recovery

in cycles 1 and 2 respectively. This small difference is explained that in second cycle microorganisms are more adapted to the experimental conditions, thus, it took less time to find steady-state conditions than in the first cycle. Similar results were achieved by [Patinvoh et al. \(2017\)](#) using a mixed continuous reactor of 4.7 L working volume and feeding with shredded cattle manure and retention time of 40 days with a methane production of $0.163 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ VS}$. The recirculation and the immersion in the liquid phase are special particularities of the developed reactor. The advance of the matter was successfully observed and identified.

Figure 7-12 Cumulated biogas and methane (a) Cycle 1 and (b) Cycle 2

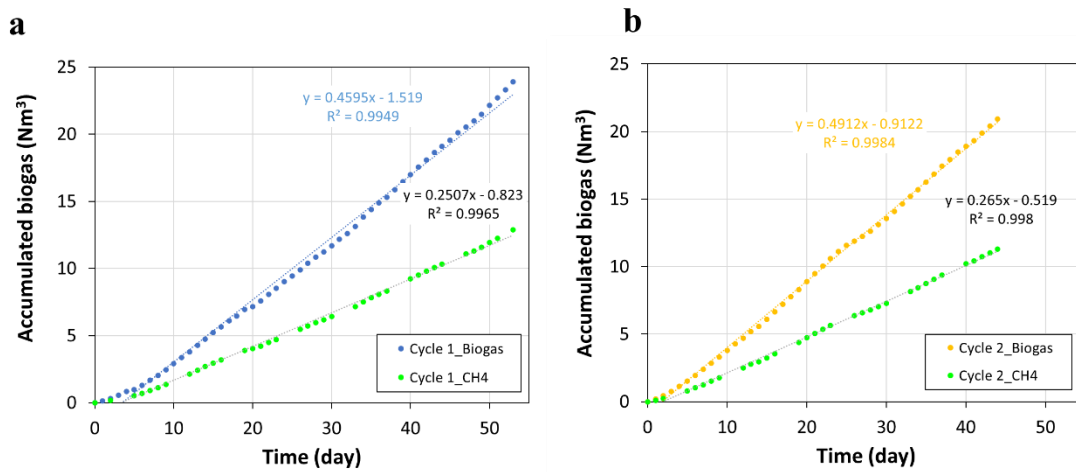


Table 7-6 Experimental results of continuous D-AD operation

Parameter	Units	
Loading rate	$\text{kg}_{\text{FM}} \text{ week}^{-1}$	69.90
	$\text{kg}_{\text{FM}} \text{ day}^{-1}$	9.99
	$\text{kg}_{\text{TS}} \text{ day}^{-1}$	1.65
	$\text{kg}_{\text{VS}} \text{ day}^{-1}$	1.43
OLR	$\text{g}_{\text{FM}} \text{ day}^{-1} \text{ L}^{-1}$	22.90
	$\text{g}_{\text{TS}} \text{ day}^{-1} \text{ L}^{-1}$	3.80
	$\text{g}_{\text{VS}} \text{ day}^{-1} \text{ L}^{-1}$	3.28
Solid retention Time	days	40
Working volume	m^3	0.436

		Cycle 1	Cycle 2
Cumulative feed during the steady states*	kg_{FM}	419.4	279.6
	kg_{TS}	69.5	46.3
	kg_{VS}	60.1	40.1
Cumulative produced biogas	Nm^3	20.1	16.6

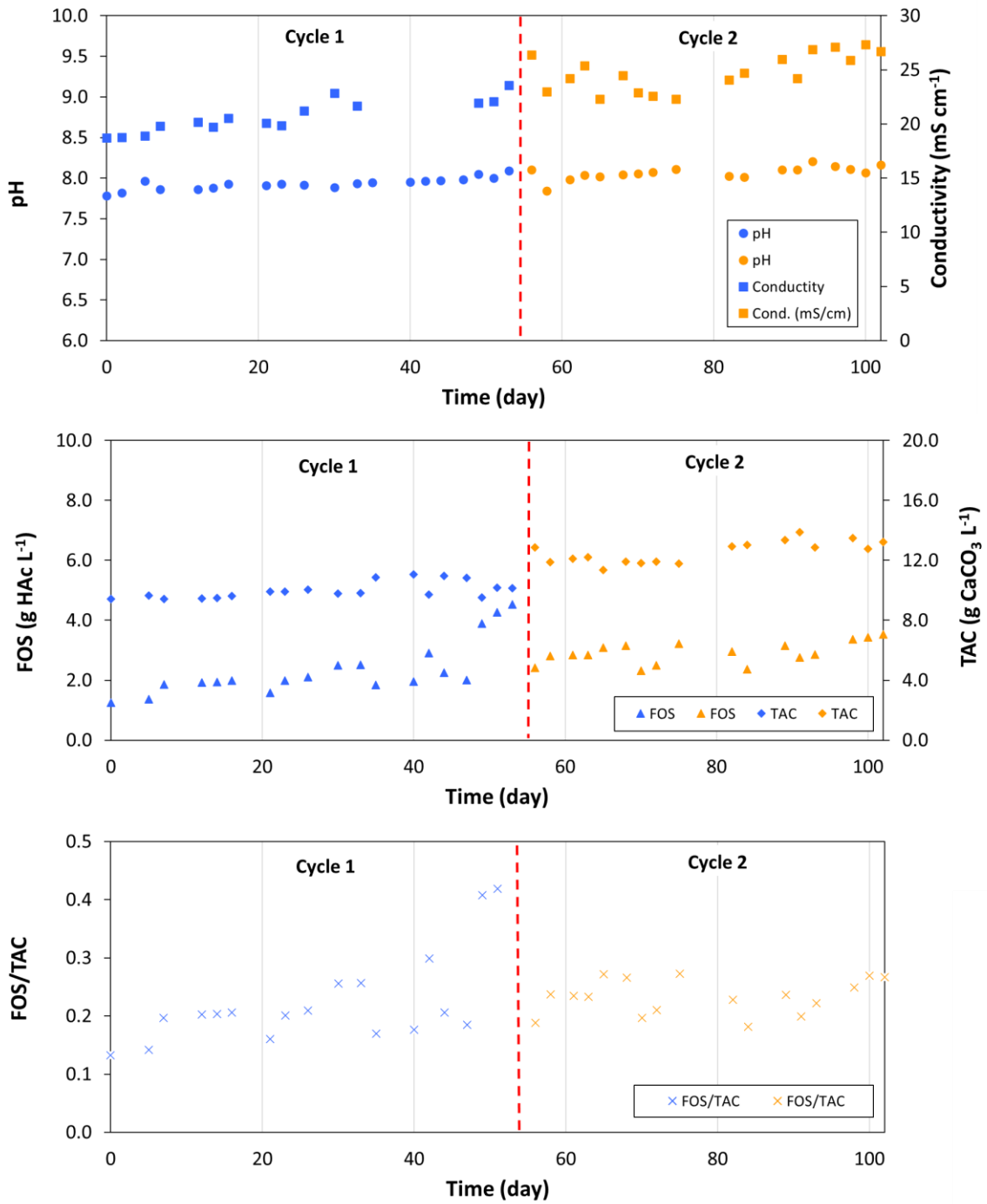
		Cycle 1	Cycle 2	Average	SD
Average CH ₄ %	%	54.1%	53.6%	53.9%	0.3%
Cumulative produced methane	Nm^3	10.73	8.065		
Produced Biogas	$\text{Nm}^3 \text{ kg}^{-1}_{\text{FM}}$	0.048	0.059	0.054	0.006
	$\text{Nm}^3 \text{ kg}^{-1}_{\text{TS}}$	0.289	0.357	0.323	0.034
	$\text{Nm}^3 \text{ kg}^{-1}_{\text{VS added}}$	0.335	0.413	0.374	0.039
	$\text{Nm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-3}_{\text{working volume}}$	1.125	1.187	1.156	0.031
Methane yield	$\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{ kg}^{-1}_{\text{FM}}$	0.026	0.029	0.027	0.002
	$\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{ kg}^{-1}_{\text{TS}}$	0.154	0.174	0.164	0.010
	$\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{ kg}^{-1}_{\text{VS}}$	0.179	0.201	0.190	0.011
	$\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{ day}^{-1} \text{ m}^{-3}_{\text{working volume}}$	0.601	0.578	0.589	0.011
BMP recovery	%	81.6	91.9	86.8	5.2
Initial VS concentration	% Fresh Matter	14.3	15.7	15.0	0.7
Final VS concentration	% Fresh Matter	6.6	5.8	6.2	0.4
VS removal	%	56.3	58.0	57.1	0.8

7.3.3 Process performance

The variation of pH, conductivity and VFA/TAC ratio are depicted in **Figure 7-13**. pH was stable at values from 7.7 to 8.0 for both experiments. The process was stable and properly functioning without danger of failure. The liquid phase management was optimal, its recirculation and mixing have reduced the concentration avoiding possible inhibition problems. Since not adding of the liquid phase was done, values of conductivity seem to rise due to diluted

solids in this phase. No VFA accumulation was observed, VFA concentration was approximately 2 g L^{-1} in both experiments. Fast consumption and no VFA accumulation were observed. The buffer capacity of the liquid phase avoided brutal changes in pH. An increase of VFA concentration was observed on day 49 of the first cycle, to avoid this VFA increase, a possible option should be the dilution of the liquid phase with a little amount of tap water.

Figure 7-13 pH and VFA/Alkalinity variation (a) Cycle 1 and (b) Cycle 2



7.3.4 Relation between batch and continuous PFR operations in the treatment of SCM

The objective of this section is to justify the model section by initially comparing batch and continuous experimental biogas flow behavior in the D-AD treatment of SCM. Biogas production obtained by LBR reactor in chapter 4 was used to simulate the flow behavior of the PFR according to the feeding parameters (mass of SCM and frequency of feeding along the week: Monday, Wednesday and Friday). A solid retention time of 40 days is composed of 18 feeds of 23.3 kg_{FM}. The first hypothesis, each of these feeds is equivalent to the start-up of a batch reactor in the continuous solid reactor, thus continuous operation could be simulated from sequential batch reactor kinetics (**Figure 7-14**). The second hypothesis concerns the flow of the SCM in the reactor, no accumulation was considered and homogenous flow of the matter in the reactor was considered, thus, there is not presence of death flow zones.

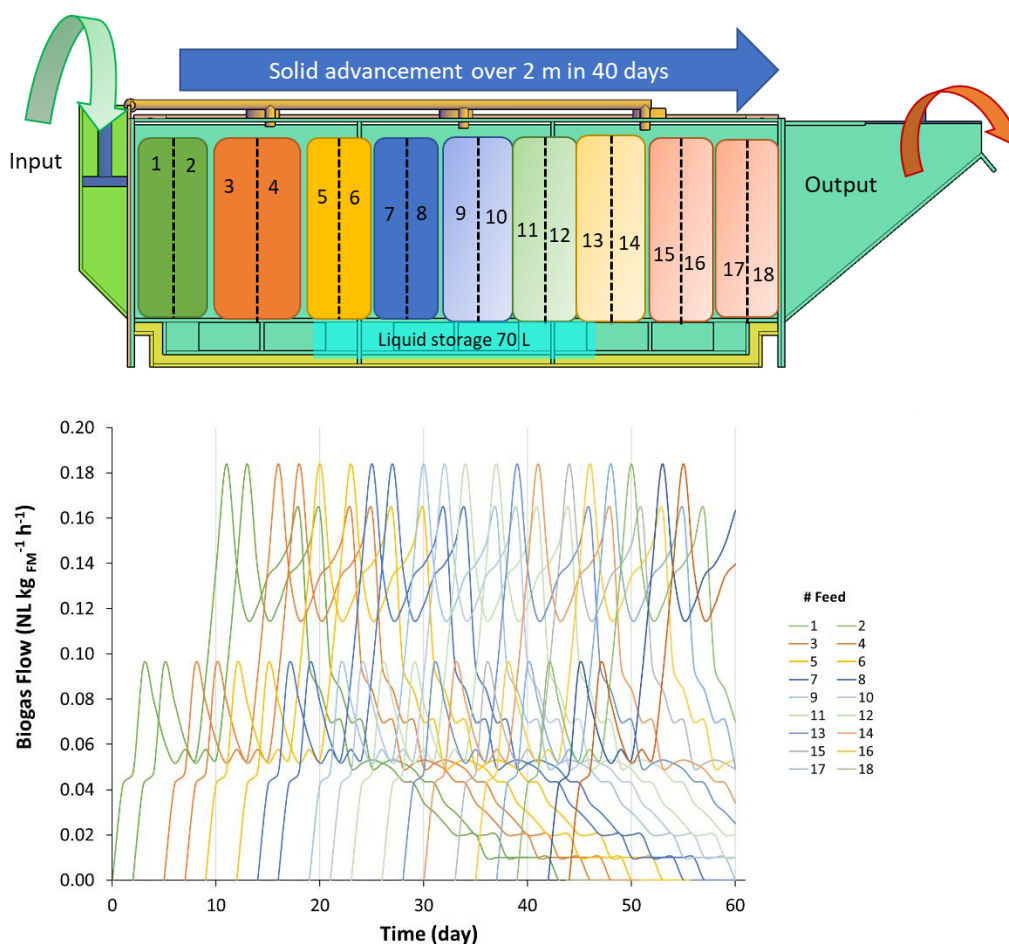


Figure 7-14 Methane flow from each of the feed inside of the continuous reactor with a residence time of 40 days.

Assuming that the reactor is perfectly heated in all the volume and there is not variation on the composition of SCM, **Figure 7-14** depicts the methane flow of each feed and the daily sum would be equivalent to the total methane flow in the reactor. The sum of flows from different feeds are depicted in **Figure 7-15a** for the cycle 1 and 2 respectively. The experimental and cumulated biogas production is shown in **Figure 7-15b**. Similarities between the experimental and calculated biogas production corroborated the previous hypothesis in which the continuous reactor behaves as a sequence of batch reactors. Based on these results the AM2 model have been calibrated using experiential data obtained in batch LBR and validated with the continuous operated reactor.

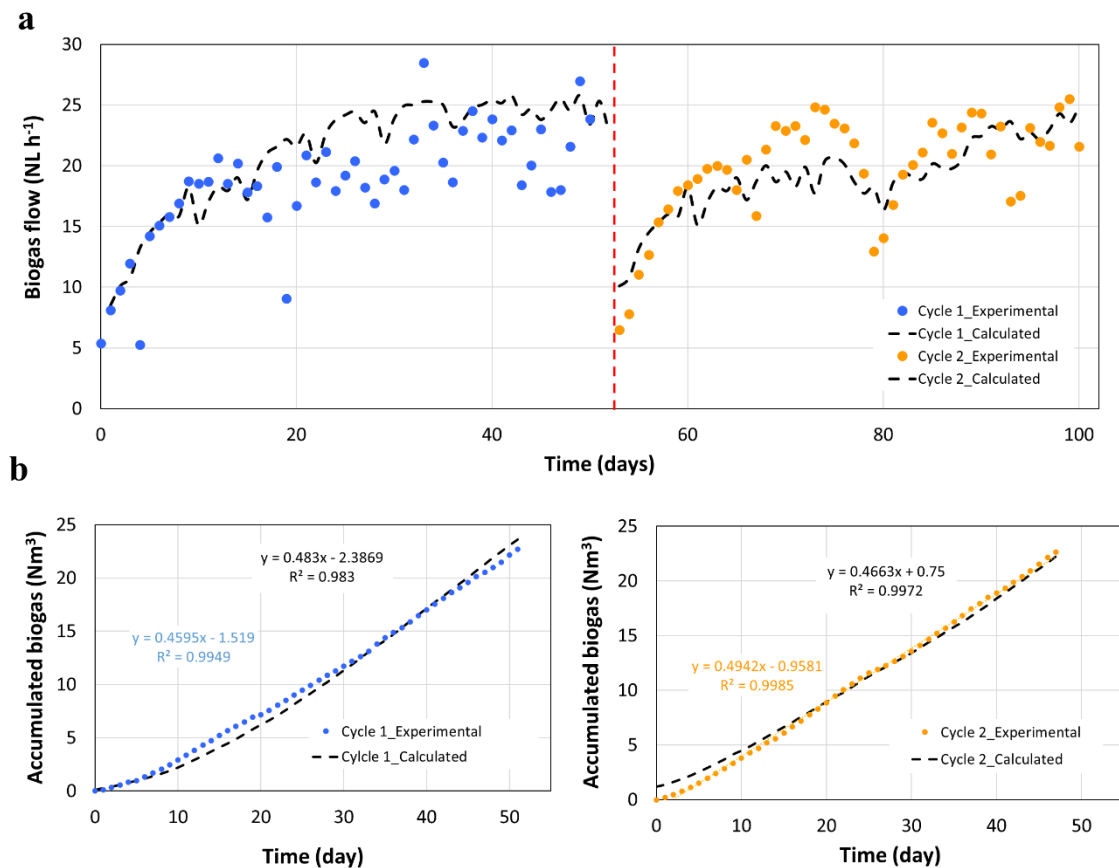


Figure 7-15 Experimental and calculated (a) biogas flow and (b) cumulated biogas in Cycles 1 and 2

7.3.5 Model calibration results (60 L)

7.3.5.1 Calibrated parameters and model fit

The experimental and the modeling results of the anaerobic digestion treatment of SCM in 60 L LBR are shown in **Figure 7-16**. As can be noticed, the model offers a satisfactory representation of the methane and VFA production in the LBR reactors. According to the AM2 model, the hydrolysis is the limiting step of the process, no inhibition due to VFA concentration was observed. The useful volume of LBR used for model was 46.59 L, this value was measured experimentally at the start-up of the LBR.

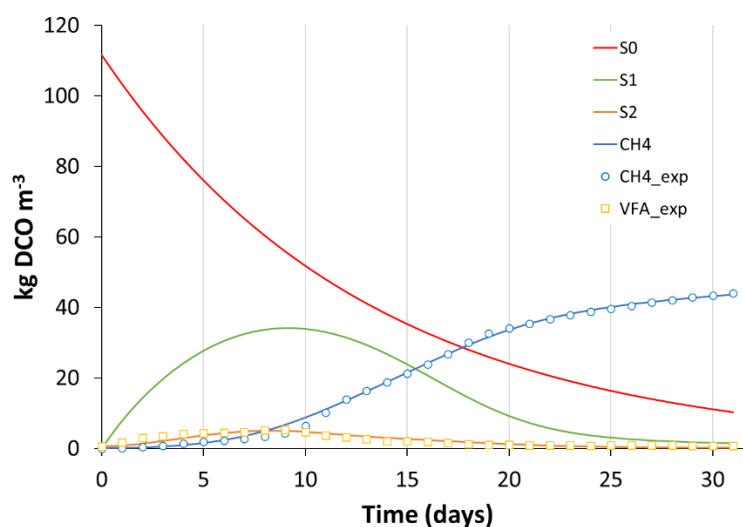


Figure 7-16 Experimental and simulated data for the anaerobic digestion treatment of SCM in LBR 60 L

The calculated kinetic parameters θ_c in the model calibration are shown in **Table 7-7**, these have been determined by computational interactions using the *fminsearch* and *leastsq* functions of Scilab 6.0, the first is used to find a solution of the linear systems of equations and the second to optimize the solution when comparing the calculated and the experimental data. The convergence criterium was used by the Nelder-Mead algorithm and the calculation would stop once the code is not able to find a better solution with a deviation of 10^{-6} . The number of iterations of the *fminsearch* function was 1503 (total of calculation = 2244), while the *leastsq* was performed by 105 interactions. the sum of residues squared was $36.54 \text{ kgCOD m}^{-3}$. Moreover, the variance was calculated at $1.18 \text{ kgCOD m}^{-3}$ and the standard deviation was $1.09 \text{ kgCOD m}^{-3}$.

Table 7-7 Kinetics parameters (θ_c) determined in the calibration of the model

Parameter	Calculated value
Y_{X1}	0.272
Y_{X2}	0.404
μ_0 (day ⁻¹)	0.077
μ_1^{max} (day ⁻¹)	0.642
μ_2^{max} (day ⁻¹)	6.480
K_{S1} (kg COD m ⁻³)	31.610
K_{S2} (kg COD m ⁻³)	63.174
K_I (kg COD m ⁻³)	75.307

7.3.5.2 Sensitivity analysis of calculated kinetic parameters over the CH₄ production

According to the sensitivity analysis of the calculated parameters, those with a major influence over the methane production were Y_{X1} , Y_{X2} , μ_0 , μ_1^{max} (**Figure 7-17**). The most influential parameter is the hydrolytic coefficient (μ_0), which presents the highest sensitivity on three of the outputs. This confirms the fact that the hydrolysis reaction is considered the limiting reaction of the anaerobic degradation of SCM (Donoso-Bravo et al., 2014; Riggio et al., 2017b). The sensibilities of Y_{X1} and μ_1^{max} were similar, these also exert a certain influence on the CH₄ output of the model.

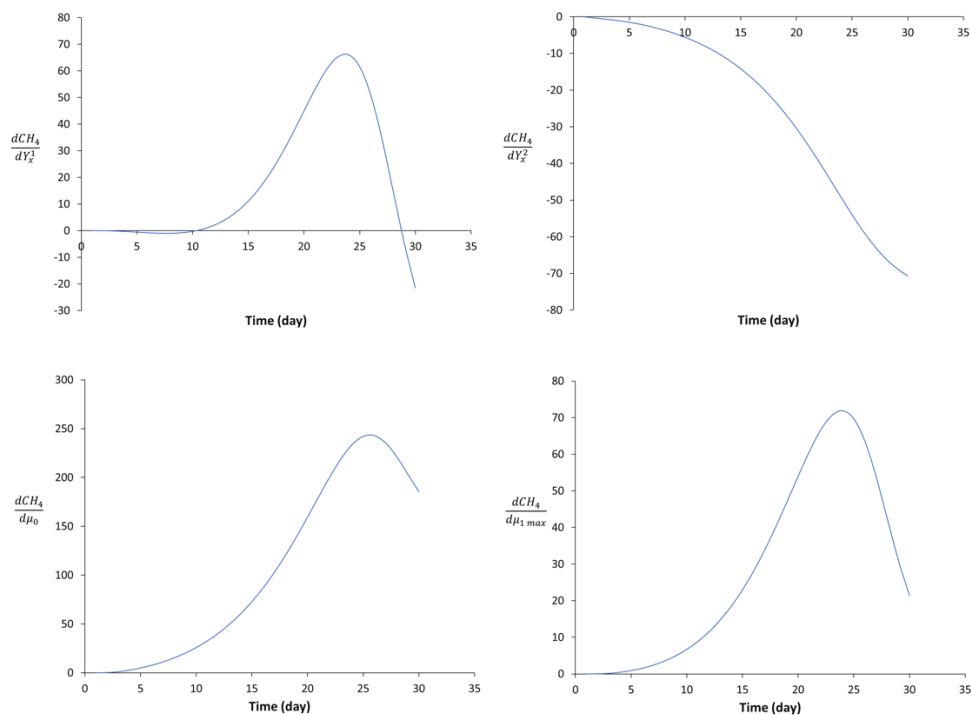


Figure 7-17 Sensitivity analysis of CH₄ production in the AM2 model

In general, it is expected to observe that the most sensitive parameters are the ones more directly related to the process where the measured output is consumed or produced. The sensitivity analysis brings an idea about the influence of each parameter related to a specific process, in this case the CH₄ production. Not only particular influence of a respective parameter is important to the output, but these are also usually strongly influenced by interactions among the parameters. Thus, even if influence of parameters such as μ_2^{max} , K_{S1} , K_{S2} and K_I was inferior to the others, the influence of the correlation between these parameters can be higher or lower depending on the relation between them. Thus, sensitivity analysis results should be carefully analyzed, since it cannot be distinguished whether the sensibility correspond to the direct influence of each parameter or the influence of the interactions among them (Donoso-Bravo et al., 2014). Considering VFA (S₂) sensibility analysis results (data not shown), the most influenced parameters were Y_{X1} , μ_0 and μ_1^{max} . Since CH₄ production depends on the VFA production is normal to find similar dependence of these outcomes in the model results.

7.3.6 Validation Model results PFR

In the previous section the model AM2 was validated and calibrated using the experimental results of the dry anaerobic digestion of SCM in 60L batch reactors. This calibration allowed the determination of the kinetic parameters grouped in the variable θ_c (Table 7-7). In this section, the calibrated parameters have been used considering the mass balance equation describing the continuous reactor (Eq (7-8) to Eq (7-14)). After the batch operation maintained for 35 days, the loading rate was 10 kg day⁻¹ of SCM during the continuous operation.

The following hypothesis have been established for the validation of the model in the continuous reactor:

- The solid phase is divided in 18 homogenous slices (Figure 7-14)
- The daily feed is homogenous in the model (10 kg day⁻¹ of SCM), experimentally the reactor was feed 70 kg week⁻¹ distributed in three feeds on each Monday, Wednesday and Friday during the continuous operation (Figure 7-8).
- The solid phase geometry: 0.55 cm of height, 2 m of length and 0.4 m of width. The total reactor height was 0.6 m and 5 cm were considered the headspace gas.
- Considering the VFA's, a dilution coefficient has been considered in the reactor bottom where samples were taken: 70L of the liquid storage over the 440 L of the reactor useful volume.

Modelled and experimental data about the CH₄ and VFA productions presented similar behavior. The CH₄ flow and cumulated experimental and modelled are depicted in Figure 7-18a and Figure 7-18b. Unfortunately, a failure in the biogas flowmeter did not allow to have all the

information about the biogas produced in the batch part which lasted for 35 days, batch flow data was recovered only in the first 15 days. After 35 days, continuous operation started considering the low methane flow of the batch at this stage. As can be notice in **Figure 7-18a**, the model was able to fully represent the CH₄ flow of both operations (batch and continuous) for the treatment of SCM. Cumulated methane (**Figure 7-18b**) presented similar slope of CH₄ produced experimentally in both cycles (**Figure 7-15b**). Moreover, the VFA production was well modelled considering the previous hypothesis (**Figure 7-19**), nevertheless, experimentally an accumulation of VFA was observed this could not be represented in by the model given that the K_I was considered constant in the model which is not completely true for the experimental operation in which VFA accumulation was observed at the end of each solid retention time in cycle 1 (**Figure 7-13**).

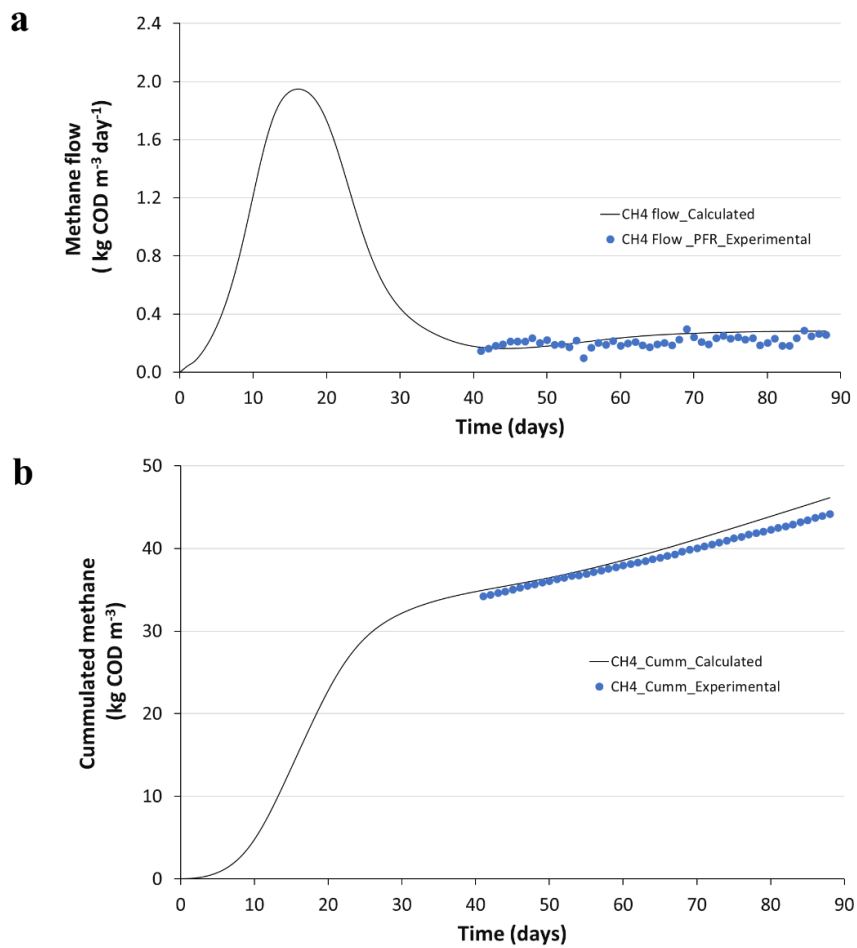


Figure 7-18 Calculated and experimental (a) methane flow and (b) cumulated

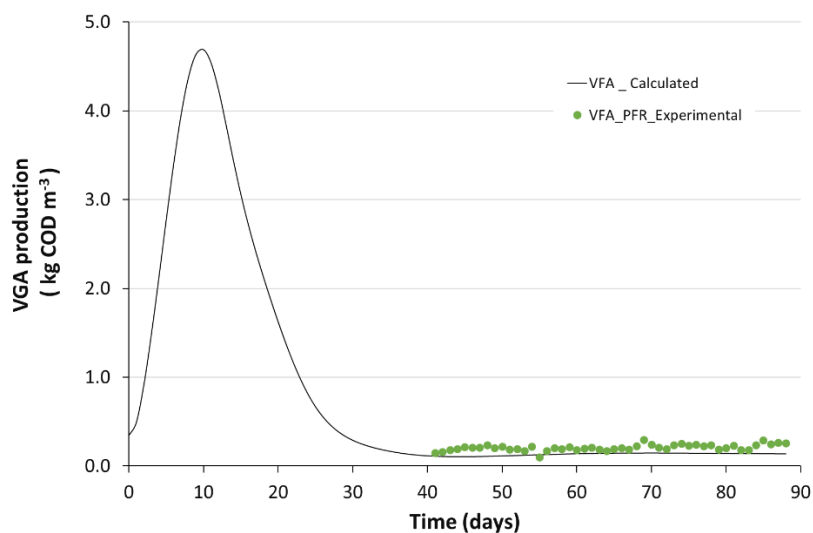


Figure 7-19 Modelled and experimental VGA production in continuous operation

7.3.7 Model implication in continuous reactor operation for the treatment of SCM

From the modeling, it is possible to represent the production of methane ($\text{kg}_{\text{COD}} \text{m}^{-3}$) as a function of time (days) and for each of the 18th reactor compartments (representing space) (**Figure 7-20**). The dependence of CH_4 production over time and space is depicted in **Figure 7-20**, the model considers the unsteady state representing the passage from batch to continuous operation. At day 60 of operation, the stationary regime appears, with a homogeneous production of CH_4 is over time. The discretization of space clearly shows the distribution of methane production within the reactor. Thus, the most methane is produced at the reactor inlet and the least at the outlet, which is consistent with the experimental results and the hypotheses made previously. **Figure 7-20** shows the interest of using the AM2 model applied to continuous PFR operation, here the mass of has been discretized and liquid fraction is considered homogeneous within the reactor. Using this model, a variation of the methanogenic potential of SCM according to time and space is observed, this observation would not be possible with a conventional 0D model nor a PFR model in stationary conditions.

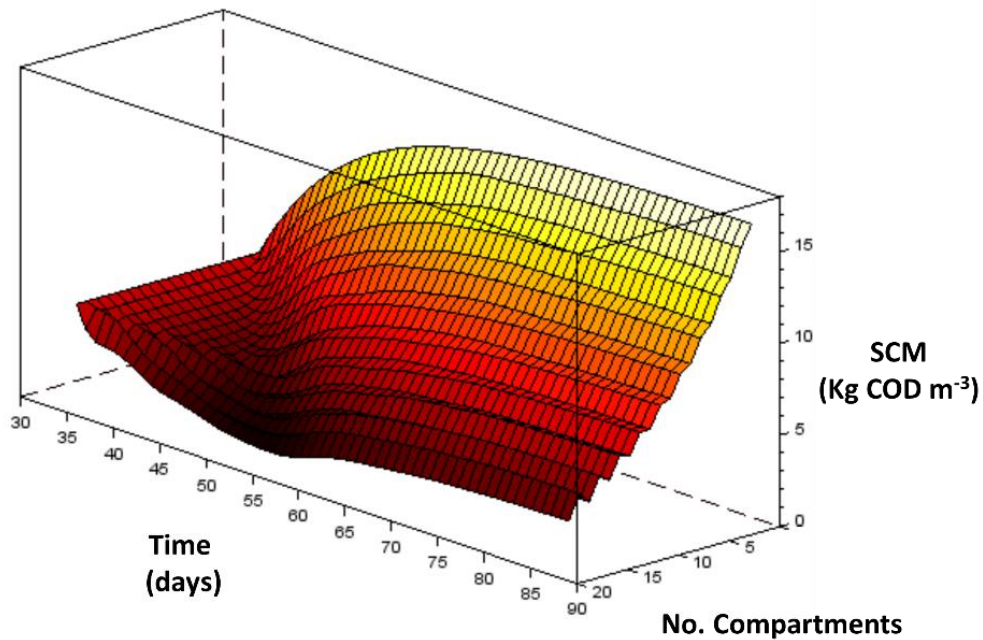


Figure 7-20 Dependence of CH₄ production over time and space in PFR

The modeling results corroborate the fact that it is possible to anticipate CH₄ flow of the continuous reactor using batch data. This is important since batch data is abundant in literature for several D-AD substrates allowing to predict continuous operations. No presence of VFA inhibition was observed in the treatment of SCM in 40 days of solid retention time, similar result was obtained for [Patinvoh et al. \(2017\)](#) using also 40 days of SRT. This model represents an advance in the possible control of continuous solid reactors treating SCM which is the most common substrate of D-AD in France.

7.4 Conclusions

Continuous dry anaerobic digestion of non-shredded cattle manure with high wheat straw content was successfully implemented in the PFR reactor, with a continuous and stable methane production. This reactor combines advantages of immersed and leach bed reactors (usually present in batch) in a continuous reactor. The pilot operation allowed to identify response and the impact of possible industrial breakdowns such as problems with the heating system, the feeding system and the sealings of the reactor.

The AM2 model applied to continuous PFR reactor operation resulted in a sustainable method to estimate the biogas production from SCM. The simplicity of the AM2 model makes this a powerful method to follow reactors using only SCM and having no inhibition problems due to ammonia or other compounds. A standard analysis of Residence Time Distribution (RTD) would be necessary to fully characterize the flow inside the reactor and to consider the principal hypothesis of this chapter in which this horizontal reactor behaves as theoretical PFR,

this study is ongoing. Moreover, to achieve a more robust model, other conditions of PFR operation should be modelled and verified experimentally.

7.5 Acknowledgments

The authors wish to thank the Association Nationale Recherche Technologie (ANRT) for the financial support of this work and for the Ph.D. grant of Manuel HERNANDEZ-SHEK (CIFRE n° 2017/0352).

8 Conclusions générales et perspectives

La méthanisation agricole est un procédé qui s'insère parfaitement dans le contexte environnemental, social et énergétique actuelle de la France et de l'Europe. Ce procédé donne l'opportunité de donner de la valeur ajoutée aux déchets agricoles dans les sites où ils sont produits, mais également de permettre de boucler les cycles du carbone et d'autres éléments minéraux et de rendre plus durable la production agricole tout en réduisant l'empreinte carbone de ces activités. Fort de ces avantages, il existe actuellement une volonté politique et sociale de développer une filière solide de production de biogaz au travers de la transition énergétique pour la croissance verte qui a fixé pour objectif d'atteindre 10 % de biométhane dans les réseaux de gaz en 2030. Par ailleurs, l'objectif du plan d'énergie méthanisation autonomie en azote (EMAA) est d'avoir 1500 méthaniseurs cette même année sur le territoire français. Afin de concrétiser ces objectifs, les technologies de méthanisation à développer doivent considérer soigneusement les caractéristiques des gisements de substrats organiques disponibles en France, lesquels ne sont pas nécessairement similaires à ceux des pays voisins. La création d'un modèle de production de méthane spécifique pour la France est donc nécessaire afin de pérenniser la filière.

En France, il existe un gisement du fumier bovin estimé en 2016 entre 68 et 89 Mt.an⁻¹, ce qui représente un potentiel de 30,8 TWh d'énergie primaire (Degueurce et al., 2016a). Malheureusement, une grande partie de ce gisement est produit par des petites et moyennes exploitations agricoles qui n'ont pas ni la capacité financière, ni les gisements nécessaires pour construire de systèmes de méthanisation à l'échelle nécessaire et avec la rigueur industrielle adéquate. Certains acteurs ont décidé de former des collectivités ce qui permet de centraliser les sous-produits agricoles de plusieurs exploitations et les traiter de façon groupée. Celle-ci est une bonne option, toutefois les frais de transport des matières premières jusqu'à la station de méthanisation centralisée affectent négativement le coût d'exploitation et certains produits restent sans valorisation ou traitement. Par ailleurs, le transport de biomasses agricoles est un des points les plus critiqués par les détracteurs de la filière à cause des odeurs nuisibles pour les riverains et le passage en continu de véhicules de transport. En revanche, les réseaux d'électricité et de gaz naturel français présentent à ce jour un potentiel de développement qui couvre presque la totalité du territoire français et permettent l'injection sous forme de biogaz épuré et d'électricité avec des tarifs très avantageux pour les petits producteurs souhaitant de valoriser leurs sous-produits de façon locale. Malheureusement, à ce jour, peu de technologies de méthanisation permettent aux petits et moyens éleveurs de produire du biogaz de façon constante et contrôlée de manière rentable.

La méthanisation en voie solide en continu avec les systèmes en écoulement piston peut permettre de produire un biogaz de façon localisée et en continu à partir du gisement agricole français, notamment des fumiers bruts. Cependant, afin d'offrir une technologie robuste, il est nécessaire de lever les verrous qui demeurent afin de mieux comprendre et maîtriser les phénomènes impliqués, d'augmenter la rentabilité des installations et de rendre cette technologie plus accessible aux petits et moyens exploitants. Les verrous scientifiques de ce procédé sont principalement liés à :

- L'hétérogénéité des substrats et les externalités liées leur transport
- Les prétraitements et les recettes de codigestion
- La gestion des inocula et de la phase liquide
- Le transfert de matière entre phases liquides et solides
- La rhéologie et les problématiques de déplacement de la matière
- La discontinuité de la production de biogaz et la main-d'œuvre nécessaire (particulièrement au procédé discontinu)
- Les outils de suivi et le manque d'automatisation

Des conséquences financières en découlent par des dimensionnements d'installation discutables, des dérives de procédés, une perte de revenus pour l'exploitant. La méthanisation en phase solide a cependant un fort potentiel de développement sur le territoire français au vu des gisements exploitables de ressources agricoles et autres, si on lui donne les moyens de se développer. La levée de ces verrous scientifiques permettra d'optimiser les procédés de méthanisation en phase solide correspondant à un réel marché.

Ces travaux de thèse ont eu pour but de contribuer au développement de la technologie Easymetha, un système industriel qui présente les avantages des systèmes alimentés en continu et les systèmes capables d'opérer avec une teneur de matière supérieure à 15 %. Ces travaux et les perspectives engendrées sont discutés ci-dessous.

Dans le cadre du chapitre 3, la mise en échelle et l'adaptation de trois outils d'analyse rhéologique (le test d'effondrement, le consistomètre et la boîte de cisaillement) avec des volumes toujours supérieurs à 10 L ont permis la détermination des propriétés rhéologiques des mélanges artificiels de fumier bovin en fonction de la teneur en paille, teneur en bouses et la taille de fibres de paille. Ces appareils sont économiques et faciles à construire, et leur utilisation est facile à réaliser sur le terrain par les exploitants agricoles eux-mêmes, ce qui évitera de transporter de grands volumes d'échantillons au laboratoire et donnera des informations en temps réel aux exploitants par rapport à l'état de dégradation de la matière et son influence sur les propriétés rhéologiques de la matière et le fonctionnement des systèmes. Ces travaux pourraient représenter une avancée notable par la possibilité de mettre en place des méthodes

standardisées pour la détermination rhéologique de la biomasse grossière, ainsi que de développer de nouveaux critères de mesure de l'état de dégradation de la matière dans le même site d'exploitation in situ à partir de caractéristiques rhéologiques.

Le volume utilisé du test d'effondrement a permis la détermination non seulement du seuil d'écoulement mais aussi de la viscosité apparente dans des échantillons de biomasse grossière ; la viscosité apparente était mesurable dans des échantillons avec des modifications du diamètre des fibres en cours de réaction (0-10 % m/m de paille), la détermination du seuil d'écoulement a présenté une plage plus grande de détermination pour les fluides plastiques (0-20 % m/m de paille). Ensuite, le consistomètre a permis d'étudier l'écoulement dans un canal rectangulaire d'un échantillon de biomasse grossière avec moins de 5 % m/m de paille. Pour ces deux appareils l'enregistrement vidéo des expériences a été essentiel pour parvenir à l'objectif de déterminer les propriétés rhéologiques de ce type des mélanges avec une concentration inférieure à 5 % m/m de paille. En ce qui concerne la boîte de cisaillement, il s'agit d'une méthode pour la biomasse avec 5 à 25 % m/m de paille. En dessous de 5 % m/m paille, la séparation des phases solide et liquide de l'échantillon n'a pas permis de réaliser le test de cisaillement, au-dessus de 25 % m/m de paille, l'interprétation des résultats devenait difficile.

Dans le chapitre 4, une nouvelle adaptation de l'analyse de la courbe de rétention d'eau (WRC en anglais) a été validée pour caractériser la distribution des pores de plusieurs biomasses lignocellulosiques représentatives de la méthanisation en voie solide : fumier bovin brut et broyé, herbe de bord de route et ensilage de maïs. L'analyse WRC est composée d'une analyse de drainage (DA) et d'une analyse thermogravimétrique (TGA). Les valeurs des macros, méso et micropores ont varié de 33 à 63 %, 25 à 44 % et 7 à 16 % pour les biomasses brutes répertoriées. En outre, les changements dans la distribution de la porosité du fumier bovin brut traité dans des réacteurs sacrifiés en discontinu type LBR (en anglais) ont été quantifiés ; le volume des macropores a diminué de 30,4 à 1,7 %, la dégradation des fibres réduit considérablement la perméabilité et augmente le tassement du massif solide.

Le système à lit fixe avec recirculation de lixiviats est la technologie de méthanisation en voie solide la plus utilisée pour la valorisation de sous-produits agricoles en France, cependant, une fois que le mode opératoire (volume, fréquence, débit) de la recirculation est fixé, celui-ci est maintenu généralement tout au long de la durée du batch sans considérer les changements physiques (porosité, perméabilité...) du massif solide, ce qui rend la recirculation inefficace. Il est donc nécessaire de caractériser la distribution de la porosité et son effet sur la perméabilité du massif. L'analyse WRC a été utile pour quantifier la distribution des pores de diverses biomasses solides brutes en macro, méso et micropores. Le tassement du massif et la perte de perméabilité pendant la méthanisation du fumier ont été liés à la diminution linéaire des macropores et aux changements structurels dus à la dégradation des fibres lignocellulosiques. Comme les macropores sont essentiels pour assurer la percolation du liquide, le volume recirculé

dans des systèmes LBR pourrait être progressivement réduit en tenant compte de la cinétique de la diminution du volume des macropores et le tassement de la matière.

Dans le chapitre 5, les effets de l'immersion du massif ont été étudiés à l'aide de deux digesteurs anaérobies thermophiles de 2 m de hauteur et de 440 L de volume total et alimentés avec du fumier pailleux brut (FPB). Les réacteurs ont été lancés en parallèle, le premier avec une immersion totale et le deuxième avec une immersion partielle pendant 40 jours à 50°C ; aucune recirculation de liquide n'a été mise en œuvre. Le niveau d'immersion a été un paramètre clé pour augmenter la quantité de méthane récupérée du fumier bovin. La production de méthane a été 31,1 % plus élevée dans le réacteur totalement immergé que dans le réacteur partiellement immergé à 74 % de la hauteur initiale du massif solide. Des similitudes ont été observées entre le rendement en méthane du réacteur en immersion et ceux rapportés dans la littérature avec les réacteurs types LBR avec séparation des phases solide et liquide et système de recirculation de cette dernière. Par conséquent, dans les applications industrielles, le volume de liquide recirculé pourrait être fortement réduit en considérant l'immersion solide comme un nouveau paramètre dans le fonctionnement des réacteurs à lit fixé. Cela pourrait réduire la consommation d'énergie des systèmes de pompage et en même temps prolonger leur durée de vie utile.

En général, les couches immergées ont présenté une meilleure dégradation de la matière organique globale, de l'hémicellulose et de la cellulose que les couches non immergées. Le drainage et l'extraction du liquide au début de l'expérience pourraient entraîner la présence de zones de faible dégradabilité dans la hauteur du profil du réacteur partiellement immergé. L'immersion de la phase solide a contribué à la conservation de la structure poreuse du fumier bovin pailleux et de la hauteur du solide, permettant la libération de gaz des couches les plus profondes et évitant les effets négatifs du compactage du lit solide et des voies d'écoulement préférentielles présentes dans le réacteur.

En plus, les outils rhéologiques conçus et construits dans le chapitre 3 ont permis de caractériser avec succès le seuil d'écoulement, la cohésion et l'angle de frottement de la MCS et des digestats. Une réduction de ces propriétés rhéologiques en comparant le substrat initial avec des digestats fortement dégradés a été observée. De plus, l'analyse du WRC a permis de mettre en évidence les changements dans la structure poreuse dus à la dégradation des fibres, principalement la diminution du volume des macropores et l'augmentation des mésopores, ces changements étaient homogènes dans le profil de la phase solide obtenue après digestion et a conduit à réfléchir aux changements physiques du fumier dans les réacteurs LBR avec séparation de phase.

Dans le chapitre 6, afin d'apporter une solution technologique la plus complète possible aux verrous listés ci-dessus, un nouveau système de valorisation de sous-produits agricoles par méthanisation a été conçu et opéré à l'échelle pilote. Ce système consiste en un réacteur en

écoulement piston de 500 L, un volume important dans lequel la matière avance sur une longueur de 2 m. Celui permet de mieux comprendre les phénomènes et d'aider au développement industriel et commercial des futures unités de méthanisation à la ferme. Ce pilote comporte plusieurs innovations et originalités parmi lesquelles :

- Un système alimenté en continu avec des substrats sans prétraitement préalable comme le broyage, ce qui améliore le bilan énergétique et financier du procédé en réduisant la main-d'œuvre nécessaire pour son fonctionnement en contraste avec les systèmes discontinus fréquemment utilisés pour la valorisation de substrats avec une faible coulabilité comme le fumier.
- Une production de gaz et du digestat en flux continu ce qui rend possible l'optimisation de la cogénération et d'autres systèmes de post-traitement des produits.
- Le suivi de toutes les phases (liquide, solide et gaz) concernées dans la méthanisation ; suivi de l'avancement du solide grâce à sa couverture transparente avec points de prélèvement pour mesurer sa dégradation.
- La mise en œuvre des nouvelles méthodes pour la caractérisation rhéologique de la biomasse solide traitée par méthanisation comme le test d'effondrement ou la boîte de cisaillement pour l'estimation des changements rhéologiques et les besoins mécaniques pour l'écoulement de la matière.
- Une gestion complète de la phase liquide par sa recirculation différentielle dans la longueur du réacteur et l'immersion du solide ce qui permet de mieux homogénéiser et d'éviter des inhibitions.
- Des zones de chauffage différentielles dans la longueur du réacteur, ce qui permet de promouvoir une diversité microbienne.

Après la phase de conception et de construction du pilote avec les originalités et spécifications souhaitées, celui-ci a été opéré avec une alimentation de 10 kg de fumier frais par jour et temps de séjour de 40 jours à une température mésophile (37°C). Ce mode de fonctionnement a permis la récupération de 91 % du potentiel méthanogène du fumier bovin (c'est-à-dire la quantité maximale de méthane atteignable). Le débit de gaz a atteint son régime permanent après 14 jours d'alimentation en continu. La valeur moyenne du débit de gaz était de 520 NL jour⁻¹ avec une concentration en méthane de 54 % et de H₂S inférieure à 180 ppm ; ce biogaz a une puissance calorifique inférieure (PCI) d'entre 5 et 7 kW Nm⁻³ et peut être facilement valorisé en cogénération. Les impacts des possibles dysfonctionnements comme des pannes dans le système d'alimentation et de chauffage ont été identifiés, le système se rétablit facilement lorsque les conditions normales de fonctionnement se restaurent.

L'opération du pilote a montré l'aptitude de ce système pour la valorisation du fumier non broyé dans les fermes selon le modèle commercial que la société Easymetha cherche à proposer

à ses futurs clients ; des petits et moyens exploitants avec un potentiel de production électrique d'entre 5 et 30 kW. Le pilote représente une unité fonctionnelle pour l'optimisation de plusieurs paramètres comme la charge organique, le taux de recirculation du liquide, la température et la codigestion.

Dans le chapitre 7, la caractérisation du fumier en différents états de dégradation dans des réacteurs LBR (chapitre 4) et dans le pilote dimensionné et opéré dans le chapitre précédent a permis d'étudier la relation entre la dégradation et les propriétés par rapport au temps de digestion et au fur et à mesure de son avancement au sein du réacteur continu. La dégradation anaérobie des fibres (hémicellulose et cellulose) entraîne la réduction des propriétés rhéologiques (seuil d'écoulement et résistance au cisaillement) du fumier. Ces changements de la matière impliquent un changement de la rhéologie de la biomasse brute d'un comportement solide élastique poreux, décrit par la loi de Hook, à un comportement viscoplastique avec un fort seuil d'écoulement.

Ces travaux de thèse ont été menés principalement à l'échelle pilote avec des volumes de réacteurs permettant d'extrapoler plus facilement leurs résultats et conclusions à l'échelle industrielle. Les résultats obtenus conduisent à des recommandations de conduite des procédés en voie solide continue permettant dans un premier moment d'assurer le déplacement horizontal des substrats bruts à l'intérieur des réacteurs écoulement piston et d'augmenter la production en méthane par des variantes du procédé par exemple l'immersion.

Des méthodologies de suivi physique et rhéologique ont été adaptées pour suivre, investiguer et comprendre les changements de la matière traitée dans le procédé de méthanisation en phase solide. Les éléments apportés par ces travaux conduisent à une connaissance plus approfondie du procédé. Ces travaux de thèse s'inscrivent au développement scientifique du procédé Easymetha, ces études ont donc des connotations socio-économiques, techniques et environnementales très importantes qui supporteront non seulement le développement commercial de la société Easymetha, mais aideront à la mise au point d'un modèle de méthanisation en voie solide défini pour le contexte agricole français.

L'utilisation des réacteurs écoulement piston offre des avantages sur les systèmes en discontinu, cependant, il faut pouvoir maîtriser tous les aspects rhéologiques et physiques liés au procédé afin de garantir le bon fonctionnement des unités, surtout avec les procédés voulant valoriser des substrats bruts. Cette thèse ouvre la porte aux systèmes en phase solide en continu, qui à l'état actuel demandent probablement plus de connaissances et des efforts de génie des procédés que les systèmes en batch, mais qu'à long terme permettront de développer un système plus robuste, productif et durable pour une meilleure valorisation des sous-produits agricoles de façon locale et avec un revenu additionnel pour les petits et moyens acteurs agricoles.

Les recommandations et les perspectives du futur travail qui en découlent de cette étude sont les suivantes :

- Optimisation et pré-industrialisation des appareils de mesure des propriétés rhéologiques et validation à partir de la simulation CFD

Cette thèse a permis d'adapter et de valider des outils et des méthodologies de mesure de paramètres rhéologiques pour des milieux complexes. Ces outils ont été réalisés dans une logique d'essai et d'erreur et ne sont ni complètement optimisés, ni utilisables par un large public, nonobstant leur pertinence. L'optimisation et l'automatisation de ces outils et méthodologies (test d'effondrement, consistomètre, boîte de cisaillement, détermination de la distribution de la porosité) est nécessaire. La protection industrielle de ces outils optimisés voire leur pré-industrialisation doit également être étudiée.

- Étude des effets de masse dans des réacteurs batch de 2,5 m de hauteur

Les colonnes de digestion conçues dans ces travaux pourront permettre l'étude du procédé en discontinu à des échelles peu étudiées. L'adaptation d'un système de retrait du liquide et d'une cuve de stockage du liquide peut permettre des études intéressantes comme le tassement de la matière, l'effet combiné de la recirculation et de l'immersion. La conservation de la structure poreuse de la matière a démontré être d'un grand intérêt pour récupérer plus du méthane ; des réacteurs de ce type et de cette taille pourront servir dans les analyses de codigestion avec des éléments permettant de conserver la macroporosité du milieu et donc in fine d'améliorer la production de méthane.

- Optimisation de la méthanisation en voie solide continue à l'échelle pilote

Le pilote de laboratoire conçu permet d'optimiser plusieurs paramètres de la technologie Easymetha: la température et les besoins de chauffage dans de différentes sections de la longueur du réacteur, la possibilité de recréer un système SEBAC dans la cuve de digestion, par exemple, 1/3 du réacteur en thermophile et les autres 2/3 en mésophile. Par ailleurs, l'optimisation de la recirculation de la phase liquide (volume, fréquence, débit), de la charge organique et du temps de séjour idéal pour chaque substrat ou des substrats codigérés reste à faire.

Peu de références des REP en méthanisation en utilisant des mélanges de plusieurs substrats sont décrites dans la littérature. La codigestion de sous-produits agricoles est une stratégie courante en méthanisation pour augmenter la production de biogaz du procédé et assurer un fonctionnement en continu. Dans un procédé de type

couloir tel que celui proposé par EASYMETHA, ceci implique une connaissance des propriétés rhéologiques et structurantes de ces sous-produits en début d'utilisation, mais également au cours du temps, pour garantir l'avancée de la matière et l'utilisation du système. Par ailleurs, un autre point à prendre en considération est le phénomène d'acidification du milieu et les stratégies à adopter en fonction du caractère fermentescible et potentiellement inhibiteur des intrants.

- Modélisation du procédé et création d'un outil de suivi type modèle multiphysique

L'outil CFD (Computational Fluid Dynamics) permettra enfin de visualiser la dynamique des flux en fonction du changement d'intrant et permettra de dire si l'intrant étudié est adapté ou non à ce procédé. Cette tâche permettra d'identifier les co-digestions opératoires optimales en fonction des paramètres appliqués et sera effectuée sur le pilote.

Ces perspectives constituent le cœur d'une nouvelle thèse CIFRE qui démarre dans le cadre du partenariat entre UniLaSalle Beauvais, l'UTC de Compiègne et la société Easymetha. Pour finir avec les conclusions de cette thèse, l'existence des partenariats entre les acteurs industriels, scientifiques, académiques et agricoles est un élément clé pour le développement des systèmes de méthanisation efficaces et adaptés aux besoins et aux contraintes des exploitants agricoles français.

9 Références bibliographiques

- Abbassi-Guendouz, A., Brockmann, D., Trably, E., Dumas, C., Delgenès, J.-P., Steyer, J.-P., Escudié, R., 2012. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresour. Technol.* 111, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.174>
- Achkari-Begdouri, A., Goodrich, P.R., 1992a. Rheological properties of Marrocan dairy cattle manure. *Bioresour. Technol.* 40, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.020>
- Achkari-Begdouri, A., Goodrich, P.R., 1992b. Bulk Density and Thermal Properties of Moroccan Dairy Cattle Manure. *Bioresour. Technol.* 40, 225–233.
- ADEME, 2011. La méthanisation à la ferme.
- ADEME, SOLAGRO, INDDIGO, 2013. Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation. Angers.
- Aït-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissémant, A.S., Bousmina, M., 2002. Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy. *Can. J. Chem. Eng.* 80, 1166–1174. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450800618>
- Álvarez, C., Colón, J., Lópes, A.C., Fernández-Polanco, M., Benbelkacem, H., Buffière, P., 2018. Hydrodynamics of high solids anaerobic reactor: Characterization of solid segregation and liquid mixing pattern in a pilot plant VALORGA facility under different reactor geometry. *Waste Manag.* 76, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.053>
- Amani, T., Nosrati, M., Sreekrishnan, T.R., 2010. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects - A review. *Environ. Rev.* 18, 255–278. <https://doi.org/10.1139/A10-011>
- André, L., 2016. Étude De Verrous Scientifiques Et Technologiques Pour La Compréhension Et L' Optimisation Du Procédé De Méthanisation Voie Sèche Discontinu De Sous - Produits D' Origine Agricole. Thèse de doctorat. UTC de Compiègne.
- André, L., Durante, M., Pauss, A., Lespinard, O., Ribeiro, T., Lamy, E., 2015a. Quantifying physical structure changes and non-uniform water flow in cattle manure during dry anaerobic digestion process at lab scale: Implication for biogas production. *Bioresour. Technol.* 192, 660–669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.022>
- André, L., Lamy, E., Lutz, P., Pernier, M., Lespinard, O., Pauss, A., Ribeiro, T., 2015b. Electrical resistivity tomography to quantify in situ liquid content in a full-scale dry anaerobic digestion reactor. *Bioresour. Technol.* 201, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.033>
- André, L., Ndiaye, M., Pernier, M., Lespinard, O., Pauss, A., Lamy, E., Ribeiro, T., 2016. Methane production improvement by modulation of solid phase immersion in dry batch anaerobic digestion process: Dynamic of methanogen populations. *Bioresour. Technol.* 207, 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.033>
- André, L., Pauss, A., Ribeiro, T., 2018a. Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles. *Bioresour. Technol.* 247, 1027–1037. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.003>
- André, L., Pauss, A., Ribeiro, T., 2018b. Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.003>
- André, L., Zdanevitch, I., Pineau, C., Lencauchez, J., Damiano, A., Pauss, A., Ribeiro, T., 2019. Dry anaerobic co-digestion of roadside grass and cattle manure at a 60 L batch pilot scale.

- Bioresour. Technol. 289, 121737. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121737>
- APHA, 2017. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd ed, American Public Health Association. Inc. Washington, DC.
- ASTM, 2015. C143 / C143M-15a:Standard test method for slump of hydraulic-cement concrete. West Conshohocken. https://doi.org/10.1520/C0143_C0143M-15A
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V, Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). Water Sci. Technol. 10, 65–73.
- Batstone, D.J., Keller, J., Steyer, J.P., 2006. A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002-2005. Water Sci. Technol. 54, 1–10. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.520>
- Batstone, D.J., Tait, S., Starrenburg, D., 2009. Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. Biotechnol. Bioeng. 102, 1513–1520. <https://doi.org/10.1002/bit.22163>
- Battistoni, P., 1997. Pre-treatment, measurement execution procedure and waste characteristics in the rheology of sewage sludges and the digested organic fraction of municipal solid wastes. Water Sci. Technol. 36, 33–41. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00666-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00666-5)
- Baudez, J.C., Chabot, F., Coussot, P., 2002. Rheological interpretation of the slump test. Appl. Rheol. 12, 133–141.
- Baudez, J.C., Markis, F., Eshtiaghi, N., Slatter, P., 2011. The rheological behaviour of anaerobic digested sludge. Water Res. 45, 5675–5680. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.035>
- Benbelkacem, H., Bayard, R., Abdelhay, A., Zhang, Y., Gourdon, R., 2010. Effect of leachate injection modes on municipal solid waste degradation in anaerobic bioreactor. Bioresour. Technol. 101, 5206–5212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.049>
- Benbelkacem, H., Garcia-Bernet, D., Bollon, J., Loisel, D., Bayard, R., Steyer, J.P., Gourdon, R., Buffière, P., Escudié, R., 2013. Liquid mixing and solid segregation in high-solid anaerobic digesters. Bioresour. Technol. 147, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.027>
- Benyahia, B., Sari, T., Cherki, B., Harmand, J., 2010. Sur le modèle AM2 de digestion anaérobie.
- Bernard, A., Peyras, L., Royet, P., 2016. L'essai de cisaillement à la grande boîte de Casagrande : un banc expérimental pour évaluer les propriétés des sols grossiers et pour d'autres applications en géomécanique. Rev. Fr. géotechnique 146, 4. <https://doi.org/10.1051/geotech/2016004>
- Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A., Steyer, J.P., 2001. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. Biotechnol. Bioeng. 75, 424–438. <https://doi.org/10.1002/bit.10036>
- Blanc, F., Hattou, S., 2018. Agitation pneumatique au sein d'un procédé de méthanisation voie épaisse, technologie Arkométha, in: Rhéologie et Traitement Biologique Des Eaux et Des Déchets -. CODEGEPRA - Laboratoire Rhéologie et Procédés, Grenoble.
- Bollon, J., Le-hyarc, R., Benbelkacem, H., Buffiere, P., 2011. Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: Focus on acetate degradation and moisture content. Biochem. Eng. J. 56, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.06.011>
- Bouvet, A., Ghorbel, E., Bennacer, R., 2010. The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.005>
- Boyle, W.C., 1976. Energy recovery from sanitary landfills a review., in: Schlegel, H.G., Barnea, S., E. (Ed.), Microbial Energy Conversion. Pergamon Press: Oxford, UK.
- Brambilla, M., Romano, E., Cutini, M., Pari, L., Bisaglia, C., 2013. Rheological properties of manure/biomass mixtures and pumping strategies to improve ingestate formulation. Am.

- Soc. Agric. Biol. Eng. 56, 1905–1920.
- Brown, D., Shi, J., Li, Y., 2012. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. *Bioresour. Technol.* 124, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.051>
- BSI, 2019. EN12350-8 Part 8: Self-compacting concrete. Slump-flow test., in: *Testing Fresh Concrete*.
- BSI, 2010a. EN12350-2 Part 2: Slump-test., in: *Testing Fresh Concrete*.
- BSI, 2010b. EN12350-10 Part 10: Self-compacting concrete - L-box test. *Test. fresh Concr.*
- Burlawar, S., Klingenberg, D.J., Root, T.W., Schlafmann, K., Tim Scott, C., 2019. Effect of temperature on the rheology of concentrated fiber suspensions. *J. Rheol.* 63, 677–691. <https://doi.org/10.1122/1.5086815>
- Buswell, A.M., Müller, H.F., 1952. Mechanism of methane fermentation. *Ind. Eng. Chem.* 44, 550–552.
- Buzaud, E., 2019. La méthanisation pourrait créer 53.000 emplois d'ici à 2030 [WWW Document]. URL <https://www.emploi-environnement.com/news/methanisation-potentiel-emploi-53000-2030-396.html> (accessed 10.21.20).
- Cadavid-Rodríguez, L.S., Horan, N.J., 2014. Production of volatile fatty acids from wastewater screenings using a leach-bed reactor. *Water Res.* 60, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.001>
- Caicedo, L.M., Wang, H., Lu, W., De Clercq, D., Liu, Y., Xu, S., Ni, Z., 2017. Effect of initial bulk density on high-solids anaerobic digestion of MSW: General mechanism. *Bioresour. Technol.* 233, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.107>
- Cantrell, K.B., Ducey, T., Ro, K.S., Hunt, P.G., 2008. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.061>
- Casagrande, A., 1932. Research on the Atterberg Limits of Soil. *Public Roads* 13, 121–136.
- Chambre d'agriculture des Hauts-de-France, 2020. Panorama des unités de méthanisation agricoles en Hauts-de-France.
- Chandler, J.L., 1986. The stacking and solar drying process for disposal of bauxite tailings in Jamaica, in: *International Conference on Bauxite Tailings*. Kingston, Jamaica, pp. 101–105.
- Chen, R., Li, Z., Feng, J., Zhao, L., Yu, J., 2020. Effects of digestate recirculation ratios on biogas production and methane yield of continuous dry anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 316, 123963. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123963>
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008a. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008b. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Chen, Y., Shetler, E.L., 1983. Temperature effect on rheological properties of cattle manure slurry. *J. Test. Eval.* 11, 360–364. <https://doi.org/10.1520/jte10298j>
- Chen, Y.R., 1986a. Rheological properties of sieved beef-cattle manure slurry: Rheological model and effects of temperature and solids concentration. *Agric. Wastes* 15, 17–33. [https://doi.org/10.1016/0141-4607\(86\)90123-X](https://doi.org/10.1016/0141-4607(86)90123-X)
- Chen, Y.R., 1986b. Laminar tube flow of sieved beef-cattle manure slurries. *Agric. Wastes* 15, 35–49. [https://doi.org/10.1016/0141-4607\(86\)90124-1](https://doi.org/10.1016/0141-4607(86)90124-1)
- Chinellato, G., Battista, F., Bolzonella, D., Cavinato, C., 2021. Single-phase anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste without dilution: Reactor stability and process performance of small, decentralised plants. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.009>

- Chiumenti, A., da Borso, F., Limina, S., 2017. Dry anaerobic digestion of cow manure and agricultural products in a full-scale plant: Efficiency and comparison with wet fermentation. *Waste Manag.* 71, 704–710. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.046>
- Darwish, T., 2009. Caractérisation des propriétés hydrodynamiques d'un sol de la Bekaa (Liban) sur les rives du fleuve Litani. *Étude Gest. des Sols* 16, 67–84.
- Dasari, R.K., Eric Berson, R., 2007. The effect of particle size on hydrolysis reaction rates and rheological properties in cellulosic slurries. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 137–140, 289–299. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-9059-x>
- Degueurce, A., 2016. La méthanisation par voie sèche agricole appliquée aux fumiers de bovins : optimisation de la recirculation des lixiviats. Thèse de doctorat. Université de Rennes (France).
- Degueurce, A., Capdeville, J., Perrot, C., Bioteau, T., Martinez, J., 2016a. Fumiers de bovins, une ressource à fort potentiel pour la filière de méthanisation en France. *Sci. Eaux & Territoires* 1–9.
- Degueurce, A., Clément, R., Moreau, S., Peu, P., 2016b. On the value of electrical resistivity tomography for monitoring leachate injection in solid state anaerobic digestion plants at farm scale. *Waste Manag.* 56, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.028>
- Degueurce, A., Tomas, N., Le Roux, S., Martinez, J., Peu, P., 2016c. Biotic and abiotic roles of leachate recirculation in batch mode solid-state anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresour. Technol.* 200, 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.060>
- Degueurce, A., Trémier, A., Peu, P., 2016d. Dynamic effect of leachate recirculation on batch mode solid state anaerobic digestion: Influence of recirculated volume, leachate to substrate ratio and recirculation periodicity. *Bioresour. Technol.* 216, 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.113>
- Derakhshandeh, B., Kerekes, R.J., Hatzikiriakos, S.G., Bennington, C.P.J.J., 2011. Rheology of pulp fibre suspensions: A critical review. *Chem. Eng. Sci.* 66, 3460–3470. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.04.017>
- Dev, S., Saha, S., Kurade, M.B., Salama, E.S., El-Dalatony, M.M., Ha, G.S., Chang, S.W., Jeon, B.H., 2019. Perspective on anaerobic digestion for biomethanation in cold environments. *Renew. Sustain. Energy Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.034>
- Devaux, J., Gaillard, F., Gaillard Étude, F., 2006. Étude d'outils simplifiés pour la caractérisation physique des fumiers et composts. *Ingénieries - E A T* 48, 37–45.
- Domone, P., 1998. The slump flow test for high-workability concrete. *Cem. Concr. Res.* 28, 177–182.
- Dong, L., Cao, G., Guo, X., Liu, T., Wu, J., Ren, N., 2019. Efficient biogas production from cattle manure in a plug flow reactor: A large scale long term study. *Bioresour. Technol.* 278, 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.100>
- Dong, L., Cao, G., Tian, Y., Wu, J., Zhou, C., Liu, B., Zhao, L., Fan, J., Ren, N., 2020. Improvement of biogas production in plug flow reactor using biogas slurry pretreated cornstalk. *Bioresour. Technol. Reports* 9. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100378>
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S., Fdz-Polanco, F., 2014. Simplified mechanistic model for the two-stage anaerobic degradation of sewage sludge. *Environ. Technol.* <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.988186>
- Donoso-Bravo, A., Sadino-Riquelme, C., Gómez, D., Segura, C., Valdebenito, E., Hansen, F., 2018. Modelling of an anaerobic plug-flow reactor. Process analysis and evaluation approaches with non-ideal mixing considerations. *Bioresour. Technol.* 260, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.082>
- Dooms, M., 2017. Etude des compartiments d'hydrolyse et de méthanogenèse d'un procédé de méthanisation en voie épaisse multi-étapes phasé en température. Thèse de doctorat.

- Du, C., 2020. A novel segmental model to describe the complete soil water retention curve from saturation to oven dryness. *J. Hydrol.* 584, 124649. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124649>
- Duc Nguyen, D., Woong Chang, S., Yeob Jeong, S., Jeung, J., Kim, S., Guo, W., Hao Ngo, H., 2016. Dry thermophilic semi-continuous anaerobic digestion of food waste: Performance evaluation, modified Gompertz model analysis, and energy balance. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.066>
- Dumas, C., Silva Ghizzi Damasceno, G., Abdellatif, B., Carrère, H., Steyer, J.P., Rouau, X., 2015. Effects of grinding processes on anaerobic digestion of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* 74, 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.043>
- EBA, 2019. Annual Statistical Report of the European Biogas Association, European Biogas Association. Belgium.
- El-Mashad, H.M., van Loon, W.K.P., Zeeman, G., Bot, G.P.A., 2005. Rheological properties of dairy cattle manure. *Bioresour. Technol.* 96, 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.020>
- El-Mashad, H.M., Zeeman, G., van Loon, W.K.P., Bot, G.P.A., Lettinga, G., 2004. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresour. Technol.* 95, 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.013>
- Fang, C., Boe, K., Angelidaki, I., 2011. Anaerobic co-digestion of desugared molasses with cow manure; focusing on sodium and potassium inhibition. *Bioresour. Technol.* 102, 1005–1011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.077>
- Fernandez, H.C., Ramirez, D.A., Franco, R.T., Buffière, P., Bayard, R., 2020. Methods for the evaluation of industrial mechanical pretreatments before anaerobic digesters. *Molecules* 25, 1–14. <https://doi.org/10.3390/molecules25040860>
- Fernández, J., Pérez, M., Romero, L.I., 2010. Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of initial total solid concentration. *Bioresour. Technol.* 101, 6322–6328. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.046>
- Font-Palma, C., 2019. Methods for the Treatment of Cattle Manure—A Review. *J. carbon Res.* 5, 27. <https://doi.org/10.3390/c5020027>
- Forest, F., Farinet, J., 1985. Caractéristiques et performances de l'équipement TRANSPAILLE [WWW Document]. CIRAD. URL <https://agritrop.cirad.fr/327585/1/ID327585.pdf> (accessed 12.8.20).
- FranceAgrimer, 2016. L'observatoire national des ressources en biomasse - Évaluation des ressources disponibles en France. Les études Fr.
- Gao, J., Fourie, A., 2015a. Using the flume test for yield stress measurement of thickened tailings. *Miner. Eng.* 81, 116–127. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2015.07.013>
- Gao, J., Fourie, A., 2015b. Spread is better: An investigation of the mini-slump test. *Miner. Eng.* 71, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.11.001>
- Garcia-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.P., Escudí, R., 2011a. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chem. Eng. J.* 172, 924–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.003>
- Garcia-Bernet, D., Loisel, D., Guizard, G., Buffière, P., Steyer, J.P., Escudí, R., 2011b. Rapid measurement of the yield stress of anaerobically-digested solid waste using slump tests. *Waste Manag.* 31, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.013>
- Ge, X., Xu, F., Li, Y., 2016. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives. *Bioresour. Technol.* 205, 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.050>
- Gerke, H.H., van Genuchten, M.T., 1993. A dual-porosity model for simulating the preferential

- movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour. Res.* 29, 305–319. <https://doi.org/10.1029/92WR02339>
- Getabalew, M., Alemneh, T., Akeberegn, D., 2019. Methane Production in Ruminant Animals: Implication for Their Impact on Climate Change. *Concepts dairy Vet. Sci.* 204–211. <https://doi.org/10.32474/CDVS.2019.02.000142>
- Ghizzi Damasceno Da Silva, G., 2011. Fractionnement par voie sèche de la biomasse lignocellulosique: Broyage poussé de la paille de blé et effets sur ses bioconversions. Thèse de doctorat. Supagro, Montpellier, France.
- Gómez, D., Ramos-Suárez, J.L., Fernández, B., Muñoz, E., Tey, L., Romero-Güiza, M., Hansen, F., 2019. Development of a modified plug-flow anaerobic digester for biogas production from animal manures. *Energies* 12, 1–17. <https://doi.org/10.3390/en12132628>
- Gong, H., Liu, M., Li, K., Li, C., Xu, G., Wang, K., 2020. Optimizing dry anaerobic digestion at pilot scale for start-up strategy and long-term operation: Organic loading rate, temperature and co-digestion. *Bioresour. Technol.* 316, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123828>
- González-Taborda, I., González-Fontebo, B., Eiras-López, J., Rojo-López, G., 2017. Tools for the study of self-compacting recycled concrete fresh behaviour: Workability and rheology. *J. Clean. Prod.* 156, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.045>
- GRTgaz, 2020. Données biométhane - GRTgaz [WWW Document]. URL <http://www.grtgaz.com/solutions-avenir/grtgaz-solutions-davenir-pour-la-transition-energetique/le-biomethane-gaz-renouvelable/donnees-biomethane.html> (accessed 11.15.20).
- Gy, P.M., 1998. Sampling for Analytical Purposes 172.
- Han, L., Feng, J., Zhang, S., Ma, Z., Wang, Y., Zhang, X., 2012. Alkali pretreated of wheat straw and its enzymatic hydrolysis. *Brazilian J. Microbiol.* 43, 53–61. <https://doi.org/10.1590/S1517-83822012000100006>
- Hernández-Shek, M.A., Cadavid-Rodríguez, L.S., Bolaños, I. V., Agudelo-Henao, A.C., 2016. Recovering biomethane and nutrients from anaerobic digestion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and its co-digestion with fruit and vegetable waste. *Water Sci. Technol.* 73, 355–361. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.501>
- Hernandez-Shek, M.A., Mathieux, M., André, L., Peultier, P., Pauss, A., Ribeiro, T., 2020. Quantifying porosity changes in solid biomass waste using a disruptive approach of water retention curves (WRC) for dry anaerobic digestion. *Bioresour. Technol. Reports* 100585. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100585>
- Hernandez-Shek, M.A., Mottelet, S., Peultier, P., Pauss, A., Ribeiro, T., 2021. Development of devices for the determination of the rheological properties of coarse biomass treated by dry anaerobic digestion. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100686>
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., De Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.C., De Lacroix, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Pfund, F.R., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eekert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* 74, 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- Holliger, C., Fruteau de Lacroix, H., Hack, G., 2017. Methane Production of Full-Scale Anaerobic Digestion Plants Calculated from Substrate's Biomethane Potentials Compares Well with the One Measured On-Site. *Front. Energy Res.* 5, 123389–12. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00012>
- Hosseinpoor, M., Khayat, K.H., Yahia, A., 2017. Numerical simulation of self-consolidating

- concrete flow as a heterogeneous material in L-Box set-up: Effect of rheological parameters on flow performance. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.027>
- Hou, W., Zhang, L., Zhang, J., Bao, J., 2016. Rheology evolution and CFD modeling of lignocellulose biomass during extremely high solids content pretreatment. *Biochem. Eng. J.* 105, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.10.021>
- Houkom, R.L., Butchbaker, A.F., Brusewitz, G.H., 1974. Effect of Moisture Content on Thermal Diffusivity of Beef Manure. *Trans. ASAE* 17, 0973–0977. <https://doi.org/10.13031/2013.37010>
- Hreiz, R., Adouani, N., Fünfschilling, D., Marchal, P., Pons, M.N., 2017. Rheological characterization of raw and anaerobically digested cow slurry. *Chem. Eng. Res. Des.* 119, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.005>
- Husted, S., 1994. Seasonal Variation in Methane Emission from Stored Slurry and Solid Manures. *J. Environ. Qual.* 23, 585–592. <https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300030026x>
- Izidoro, D., Sierakowski, M.R., Waszczynskyj, N., Haminiuk, C.W.I., Scheer, A.D.P., 2007. Sensory evaluation and rheological behavior of commercial mayonnaise. *Int. J. Food Eng.* 3, 1–15. <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1094>
- Jeoh, T., Ishizawa, C.I., Davis, M.F., Himmel, M.E., Adney, W.S., Johnson, D.K., 2007. Cellulase digestibility of pretreated biomass is limited by cellulose accessibility. *Biotechnol. Bioeng.* 98, 112–122. <https://doi.org/10.1002/bit.21408>
- Jeris, J.S., McCarty, P., 1965. The biochemistry of methane formation using ¹⁴C tracers. *J. WPCF* 37, 178.
- Jordan, A., Cerdá, A., 2010. Actualización en métodos y técnicas para el estudio de los suelos afectados por incendios forestales, in: València, U. de (Ed.), Actualización En Métodos y Técnicas Para El Estudio de Los Suelos Afectados Por Incendios Forestales. FUEGORED.
- Karthikeyan, O.P., Visvanathan, C., 2013. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 12, 257–284. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9304-9>
- Kayhanian, M., 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 20, 355–365. <https://doi.org/10.1080/09593332008616828>
- Keener, H.M., Hoorman, J.J., Klingman, M.H., 2006. Rheology and Flowability Properties of Liquid Dairy and Swine Waste, in: 2006 Portland, Oregon, July 9-12, 2006. American Society of Agricultural and Biological Engineers, St. Joseph, MI, p. 1. <https://doi.org/10.13031/2013.20932>
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L., 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manag.* 31, 1737–1744. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021>
- Khanal, S.K., 2008. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. Ames, Iowa.
- Kim, D.H., Oh, S.E., 2011. Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions. *Waste Manag.* 31, 1943–1948. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.007>
- Klingenberg, D.J., Root, T.W., Burlawar, S., Scott, C.T., Bourne, K.J., Gleisner, R., Houtman, C., Subramaniam, V., 2017. Rheometry of coarse biomass at high temperature and pressure. *Biomass and Bioenergy* 99, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.031>
- Klute, A., 1986. Water Retention: laboratory methods. *Methods of soils analysis. Part 1. Physical and minerological methods.* pp. 635–662.

- Koch, K., 2015. Calculating the degree of degradation of the volatile solids in continuously operated bioreactors. *Biomass and Bioenergy* 74, 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.009>
- Koch, K., Lübken, M., Gehring, T., Wichern, M., Horn, H., 2010. Biogas from grass silage - Measurements and modeling with ADM1. *Bioresour. Technol.* 101, 8158–8165. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.009>
- Kölsch, F., 2009. Shear strength of waste, in: Third Internantional Workshop “Hydro-Physico-Mechanis of Landfills.” Braunschweig, Germany.
- Kothari, R., Pandey, A.K., Kumar, S., Tyagi, V. V., Tyagi, S.K., 2014. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>
- Kuman, M., Bartlett, H.D., Mohsenin, N.N., 1972. Flow properties of animal waste slurries. *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 15, 718–722.
- Kusch, S., Oechsner, H., Jungbluth, T., 2007. Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems. *Bioresour. Technol.* 99, 1280–1292. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.008>
- Kusch, Sigrid, Kusch, S, Hans Oechsner, al, Jungbluth, T., 2012. Effect of various leachate recirculation strategies on batch anaerobic digestion of solid substrates. *Int. J. Environ. Waste Manag.* 1 J. Environ. Waste Manag. 9, 69–88. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2012.044161>
- Labuz, J.F., Zang, A., Section, A.Z., Hazard, S., Field, S., German, G., 2007. Mohr-Coulomb Failure Criterion. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-07713-0>
- Lague, C., Landry, H., Roberge, M., 2005. Engineering of land application systems for livestock manure: A review. *Can. Biosyst. Eng.* 47, 617–628.
- Lam, P.S., Sokhansanj, S., Bi, X., Lim, C.J., Naimi, L.J., Hoque, M., Mani, S., Womac, A.R., Ye, X.P., S., N., 2008a. Bulk density of wet and dry wheat straw and switchgrass particles. *Appl. Eng. Agric.* 24, 351–358. <https://doi.org/10.13031/2013.24490>
- Lam, P.S., Sokhansanj, S., Bi, X., Mani, S., Lim, C.J., Womac, A.R., Hoque, M., Peng, J., JayaShankar, T., Naimi, L.J., Nayaran, S., 2008b. Physical characterization of wet and dry wheat straw and switchgrass – bulk and specific density. *ASABE Annu. Int. Meet.* 0300, 23. <https://doi.org/10.13031/2013.24490>
- Landry, H., Lague, C., Roberge, M., 2004. Physical and rheological properties of manure products. *Appl. Eng. Agric.* 20, 277–288.
- Lansing, S., Botero, R.B., Martin, J.F., 2008. Waste treatment and biogas quality in small-scale agricultural digesters. *Bioresour. Technol.* 99, 5881–5890. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.090>
- Lansing, S., Martin, J.F., Botero, R.B., da Silva, T.N., da Silva, E.D., 2010. Methane production in low-cost, unheated, plug-flow digesters treating swine manure and used cooking grease. *Bioresour. Technol.* 101, 4362–4370. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.100>
- Lavelle, P., Moreira, F., Spain, A., 2014. Biodiversity: Conserving biodiversity in agroecosystems. *Agric. food Syst.*
- Lee, J.I., Mather, A.E., 1977. Solubility of Hydrogen Sulfide in Water. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 81, 1020–1023. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770811029>
- Lemmer, A., Merkle, W., Baer, K., Graf, F., 2017. Effects of high-pressure anaerobic digestion up to 30 bar on pH-value, production kinetics and specific methane yield. *Energy* 138, 659–667. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.095>
- Lettinga, G., Rebac, S., Zeeman, G., 2001. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater

- treatment. *Trends Biotechnol.* 19, 363–370. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(01\)01701-2](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(01)01701-2)
- Liotta, F., Chatellier, P., Esposito, G., Fabbricino, M., Frunzo, L., van Hullebusch, E.D., Lens, P.N.L., Pirozzi, F., 2015. Modified Anaerobic Digestion Model No.1 for dry and semi-dry anaerobic digestion of solid organic waste. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 36, 870–880. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.965226>
- Liu, G.J., Liu, Y., Wang, Z.Y., Lei, Y.H., Chen, Z.A., Deng, L.W., 2015. The effects of temperature, organic matter and time-dependency on rheological properties of dry anaerobic digested swine manure. *Waste Manag.* 38, 449–454. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.015>
- Liu, X., Bayard, R., Benbelkacem, H., Buffiere, P., Gourdon, R., 2014. Évaluation Du Potentiel Biométhanogène De Biomasses Lignocellulosiques. *Déchets, Sci. Tech.* 36–47. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.347>
- Liu, Y., Balmforth, N.J., Hormozi, S., 2018. Axisymmetric viscoplastic dambreaks and the slump test. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 258, 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2018.04.012>
- López-Jiménez, P.A., Escudero-González, J., Montoya Martínez, T., Fajardo Montañana, V., Gualtieri, C., 2015. Application of CFD methods to an anaerobic digester: The case of Ontinyent WWTP, Valencia, Spain. *J. Water Process Eng.* 7, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.05.006>
- Lorinquer, E., Charpiot, A., Raynal, J., Dollé, J.-B., 2015. Emissions d'Ammoniac et de Gaz à Effet de Serre des Fumiers Bovins Ammonia and Greenhouse Gas emissions from cattle Farm Yard Manure.
- Lü, F., Chen, M., He, P.-J., Shao, L.-M., 2008. Effects of Ammonia on Acidogenesis of Protein-Rich Organic Wastes. *Environ. Eng. Sci.* 25, 114–122. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0042>
- Lübken, M., Koch, K., Klauke, L., Gehring, T., Wichern, M., 2013. CFD investigation of the flow characteristics of a plug flow anaerobic digester for lignocellulosic biomass methanisation. 13th World Congr. Anaerob. Dig. Recover. Resour. World Vol. 25, 28.
- Lusk, P., 1998. Methane Recovery from Animal Manures: The Current Opportunities Casebook.
- Luxmoore, R.J., 1980. Micro-, Meso-, Macroporosity of Soil. *Environ. Sci. Div. TN 37830*, 671.
- Ma, L., Barbosa-Cánovas, G. V., 1995. Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations. *J. Food Eng.* 25, 409–425. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00010-7](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)00010-7)
- Maglinao, A.L., Capareda, S.C., Nam, H., 2015. Fluidized bed gasification of high tonnage sorghum, cotton gin trash and beef cattle manure: Evaluation of synthesis gas production. *Energy Convers. Manag.* 105, 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.005>
- Mani, S., Tabil, L.G., Sokhansanj, S., 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and Bioenergy* 30, 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.01.004>
- Maurer, K., 1996. Etude rhéologique et texturales de dispersions alimentaires. Ph.D. Thesis. Insitut Narional Polytechnique de Lorraine, France.
- Menéndez, I., Caniego, J., Gallardo, J.F., Olechko, K., 2005. Use of fractal scaling to discriminate between and macro- and meso-pore sizes in forest soils, in: *Ecological Modelling*. pp. 323–335. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.04.009>
- Meneses Santos, C., Luan Brito, P., Teixeira de Oliveira Santos, A., de Araújo Pantoja, L., Sylvio Vieira da Costa, A., Soares dos Santos, A., 2019. Production of lignocellulosic ethanol from waste paper review on production technology. *Internantional J. Dev. Res.* 9, 28384–28390.
- Meng, L., Maruo, K., Xie, L., Riya, S., Terada, A., Hosomi, M., 2019. Comparison of leachate

- percolation and immersion using different inoculation strategies in thermophilic solid-state anaerobic digestion of pig urine and rice straw. *Bioresour. Technol.* 277, 216–220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.011>
- Meng, X., Foston, M., Leisen, J., Demartini, J., Wyman, C.E., Ragauskas, A.J., 2013. Determination of porosity of lignocellulosic biomass before and after pretreatment by using Simons' stain and NMR techniques. *Bioresour. Technol.* 144, 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.091>
- Mézes, L., Györgyi, Biró, Sulyok, E., Petis, M., Borbély, J., Tamás, J., 2011. Novel approach on the basis of FOS/TAC method, *Fascicula Protecia Mediului*.
- Miccio, F., Barletta, D., Poletto, M., 2013. Flow properties and arching behavior of biomass particulate solids. *Powder Technol.* 235, 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.047>
- Miryahyaei, S., Olinga, K., Abdul Muthalib, F.A., Das, T., Ab Aziz, M.S., Othman, M., Baudez, J.C., Batstone, D., Eshtiaghi, N., 2019. Impact of rheological properties of substrate on anaerobic digestion and digestate dewaterability: New insights through rheological and physico-chemical interaction. *Water Res.* 150, 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.049>
- Mohtaschemi, M., Dimic-Misic, K., Puisto, A., Korhonen, M., Maloney, T., Paltakari, J., Alava, M.J., 2014. Rheological characterization of fibrillated cellulose suspensions via bucket vane viscometer. *Cellulose* 21, 1305–1312. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0235-1>
- Moletta, R., 2015. *La méthanisation*, 3ème. ed. Lavoisier, Paris.
- Møller, H.B., Moset, V., Brask, M., Riis Weisbjerg, M., Lund, P., 2014. Feces composition and manure derived methane yield from dairy cows: Influence of diet with focus on fat supplement and roughage type. *Atmos. Environ.* 94, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.009>
- Moreira, C., Castro, M., Gonzalez, A., Cavallari, F., Munhoz, T., Pereira, A., 2014. Comparative Analysis between Biogas Flow in Landfill and Electrical Resistivity Tomography in Rio Claro City, Brazil. *J. Geol. Res.* 2014, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/845906>
- Moset, V., Poulsen, M., Wahid, R., Højberg, O., Møller, H.B., 2015. Mesophilic versus thermophilic anaerobic digestion of cattle manure: Methane productivity and microbial ecology. *Microb. Biotechnol.* 8, 787–800. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12271>
- Moss, A., Jouany, J.-P., Newbold, J., Moss, A.R., 2000. Methane production by ruminants: its contribution to global warming. *Ann. Zootech.* 49, 231–253. <https://doi.org/10.1051/animres:2000119i>
- Motte, J.C., Escudié, R., Bernet, N., Delgenes, J.P., Steyer, J.P., Dumas, C., 2013. Dynamic effect of total solid content, low substrate/inoculum ratio and particle size on solid-state anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 144, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.057>
- Mousavi, F., Abdi, E., Ghalandarzadeh, A., Bahrami, H.A., Majnounian, B., Ziadi, N., 2019. Diffuse reflectance spectroscopy for rapid estimation of soil Atterberg limits. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114083>
- Murata, J., 1984. Flow and deformation of fresh concrete. *Matériaux Constr.* 17, 117–129. <https://doi.org/10.1007/BF02473663>
- Myint, M.T., Nirmalakhandan, N., 2008. Enhancing anaerobic hydrolysis of cattle manure in leach bed reactors. *Bioresour. Technol.* 100, 1695–1699. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.031>
- Naimi, L.J., Sokhansanj, S., 2018. Data-based equation to predict power and energy input for grinding wheat straw, corn stover, switchgrass, miscanthus, and canola straw. *Fuel Process. Technol.* 173, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.024>

- NF V18-122, 2013. Aliments des animaux — Détermination séquentielle des constituants pariétaux — Méthode par traitement aux détergents neutre et acide et à l'acide sulfurique.
- Nguyen, T.L.H., Roussel, N., Coussot, P., 2006. Correlation between L-box test and rheological parameters of a homogeneous yield stress fluid. *Cem. Concr. Res.* 36, 1789–1796. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.001>
- Nishiyama, N., Yokoyama, T., 2017. Permeability of porous media: Role of the critical pore size. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 122, 6955–6971. <https://doi.org/10.1002/2016JB013793>
- Nordmann, W., 1977. Die Überwachung der Schlammfäulung. KA-Informationen für das Betriebspersonal. Beilage zur Korrespondenz Abwasser 3/77.
- Parkin, G.F., Lynch, N.A., Wen-Chien, K., van Keuren, E.L., Bhattacharya, S.K., 1990. Interaction between Sulfate Reducers and Methanogens Fed Acetate and Propionate on JSTOR. *Res. J. Water Pollut. Control Fed.* 62, 780–788.
- Parkin, G.F., Owen, W.F., 1986. Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges. *J. Environ. Eng.* 112, 867–920. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1986\)112:5\(867\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1986)112:5(867))
- Pashias, N., Boger, D. V., Summers, J., Glenister, D.J., 1996. A fifty cent rheometer for yield stress measurement. *J. Rheol.* 40, 1179–1189. <https://doi.org/10.1122/1.550780>
- Patinvoh, R.J., Kalantar Mehrjerdi, A., Sárvári Horváth, I., Taherzadeh, M.J., 2017. Dry fermentation of manure with straw in continuous plug flow reactor: Reactor development and process stability at different loading rates. *Bioresour. Technol.* 224, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.011>
- Patinvoh, R.J., Lundin, M., Mohammad, ., Taherzadeh, J., Horváth, I.S., 2020. Dry Anaerobic Co-Digestion of Citrus Wastes with Keratin and Lignocellulosic Wastes: Batch And Continuous Processes. *Waste and Biomass Valorization* 11, 423–434. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0447-y>
- Perona, P., 2005. Bostwick Degree and Rheological Properties: an Up-to-date Viewpoint. *Appl. Rheol.* 15, 218–229. <https://doi.org/10.1515/arh-2005-0013>
- Peultier, P., 2016. Dispositif pour la méthanisation par voie sèche de matière comprenant du fumier. EP 3 1117 39 A1.
- Pimenova, N. V., Hanley, T.R., 2004. Effect of corn stover concentration on rheological characteristics. *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.* 114, 347–360. <https://doi.org/10.1385/ABAB:114:1-3:347>
- Pimenova, N. V., Hanley, T.R., 2003. Measurement of Rheological Properties of Corn Stover Suspensions. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 106, 383–392. <https://doi.org/10.1385/ABAB:106:1-3:383>
- Rajagopal, R., Massé, D.I., Singh, G., 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.030>
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., De La Rubia, M.A., Borja, R., Eline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fer Andez, B., Fer Andez-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Endez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I., De Wilde, V., 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 1088–1098. <https://doi.org/10.1002/jctb.2622>
- Rasouli, M., Mousavi, S.M., Azargoshab, H., Jamialahmadi, O., Ajabshirchi, Y., 2018. CFD simulation of fluid flow in a novel prototype radial mixed plug-flow reactor. *J. Ind. Eng. Chem.* 64, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.03.008>
- Ribeiro, T., Cresson, R., Pommier, S., Preys, S., André, L., Béline, F., Bouchez, T., Bougrier, C., Buffière, P., Cacho, J., Camacho, P., Mazéas, L., Pauss, A., Pouech, P., Rouez, M., Torrijos,

- M., 2020. Measurement of Biochemical Methane Potential of Heterogeneous Solid Substrates: Results of a Two-Phase French Inter-Laboratory Study. *Water* 12, 2814. <https://doi.org/10.3390/w12102814>
- Richards, L.A., 1948. Porous plate apparatus for measuring moisture retention and transmission by soil. *Soil Sci.* 66, 105–110.
- Rico, C., Rico, J.L., García, H., García, P.A., 2012. Solid - Liquid separation of dairy manure: Distribution of components and methane production. *Biomass and Bioenergy* 39, 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.031>
- Riggio, S., Hernández-Shek, M.A., Torrijos, M., Vives, G., Esposito, G., Van Hullebusch, E.D., Steyer, J.P., Escudíé, R., 2017a. Comparison of the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of spent cow bedding in leach-bed reactors. *Bioresour. Technol.* 234, 466–471. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.056>
- Riggio, S., Torrijos, M., Debord, R., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., Steyer, J.P., Escudíé, R., 2017b. Mesophilic anaerobic digestion of several types of spent livestock bedding in a batch leach-bed reactor: substrate characterization and process performance. *Waste Manag.* 59, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.027>
- Riggio, S., Torrijos, M., Vives, G., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., Steyer, J.P., Escudíé, R., 2017c. Leachate flush strategies for managing volatile fatty acids accumulation in leach-bed reactors. *Bioresour. Technol.* 232, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.060>
- Rocamora, I., Wagland, S.T., Villa, R., Simpson, E.W., Fernández, O., Bajón-Fernández, Y., 2020. Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresour. Technol.* 299, 122681. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681>
- Romero-Güiza, M.S., Mata-Alvarez, J., Chimenos, J.M., Astals, S., 2016. The effect of magnesium as activator and inhibitor of anaerobic digestion. *Waste Manag.* 56, 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.037>
- Roudot, A.C., 2002. *Rhéologie et analyse de texture des aliments*, Lavoisier. ed. Paris.
- Ruys, V., 2017. *Rhéologie des résidus agricoles pour un procédé multi-étapes de méthanisation en voie sèche*. Thèse de doctorat. Université de Grenoble Alpes, Grenoble, France.
- Saady, N.M.C., Massé, D.I., 2015. Impact of organic loading rate on the performance of psychrophilic dry anaerobic digestion of dairy manure and wheat straw: Long-term operation. *Bioresour. Technol.* 182, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.065>
- Saady, N.M.C., Massé, D.I., 2013. Psychrophilic anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: A characterization study. *Bioresour. Technol.* 142, 663–671. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.089>
- Saady, N.M.C.C., Mass, D.I., Massé, D.I., 2016. Starting-up low temperature dry anaerobic digestion of cow feces and wheat straw. *Renew. Energy* 88, 439–444. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.066>
- Saak, A.W., Jennings, H.M., Shah, S.P., 2004. A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow. *Cem. Concr. Res.* 34, 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.005>
- Salehiyon, A.R., Minaei, S., Razavi, S.J., 2015. Rheological properties of sand-laden dairy manure: Modeling by concentration and temperature. *Agric. Eng. Int. CIGR J.* 17, 284–292.
- Samaniuk, J.R., Scott, C.T., Root, T.W., Klingenberg, D.J., 2012. Rheological modification of corn stover biomass at high solids concentrations. *J. Rheol.* 56, 649–665. <https://doi.org/10.1122/1.3702101>

- Samaniuk, J.R., Wang, J., Root, T.W., Scott, C.T., Klingenberg, D.J., 2011. Rheology of concentrated biomass. *Korea Aust. Rheol. J.* 23, 237–245. <https://doi.org/10.1007/s13367-011-0029-z>
- Sanchez, A., Hernández-Sánchez, P., Puente, R., 2019. Hydration of lignocellulosic biomass. Modelling and experimental validation. *Ind. Crops Prod.* 131, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.029>
- Sauer, M., Marx, H., Mattanovich, D., 2012. From rumen to industry. *Microb. Cell Fact.* <https://doi.org/10.1186/1475-2859-11-121>
- Savitzky, A., Golay, M.J.E., 1964. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem.* 36, 1627–1639. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>
- Sawatdeenarunat, C., Surendra, K.C., Takara, D., Oechsner, H., Khanal, S.K., 2015. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresour. Technol.* 178, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.103>
- Schäfer, W., Lehto, M., Teye, F., 2006. Dry anaerobic digestion of organic residues on-farm -a feasibility study. *Agrifood Res. Reports* 77.
- Schneider, N., Gerber, M., 2020. Rheological properties of digestate from agricultural biogas plants: An overview of measurement techniques and influencing factors. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121, 109709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109709>
- Schofield, C.P., 1984. A review of the handling characteristics of agricultural slurries. *J. Agric. Eng. Res.* 30, 101–109. [https://doi.org/10.1016/S0021-8634\(84\)80011-6](https://doi.org/10.1016/S0021-8634(84)80011-6)
- SDES, 2020. Chiffres clés des énergies renouvelables - Édition 2020.
- Shahriari, H., Warith, M., Hamoda, M., Kennedy, K.J., 2011. Effect of leachate recirculation on mesophilic anaerobic digestion of food waste. *Waste Manag.* 32, 400–403. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.022>
- Shan, Z., Yu, Z., Shi, J., 2015. Experimental investigation of flow of fresh self-compacting concrete in improved L-box. *Constr. Build. Mater.* 84, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.056>
- Shewani, A., Horgue, P., Pommier, S., Debenest, G., Lefebvre, X., Decremps, S., Paul, E., Assess- al, 2018. Dynamic Water During Percolation Through a Solid Leach Bed in Dry Batch Anaerobic Digestion Processes. *Waste and Biomass Valorization* 9, 2081–2089. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0011-1i>
- Shewani, A., Horgue, P., Pommier, S., Debenest, G., Lefebvre, X., Gandon, E., Paul, E., 2015. Assessment of percolation through a solid leach bed in dry batch anaerobic digestion processes. *Bioresour. Technol.* 178, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.017>
- Siegrist, H., Vogt, D., Garcia-Heras, J.L., Gujer, W., 2002. Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1113–1123. <https://doi.org/10.1021/es010139p>
- SINEO, 2020. Chiffres clés du parc d'unités de méthanisation en France au 1er janvier 2020.
- Stams, A.J.M., Plugge, C.M., de Bok, F.A.M., van Houten, B.H.G.W., Lens, P., Dijkman, H., Weijma, J., 2005. Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors. *Water Sci. Technol.* 52, 13–20. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0493>
- Stenstrom, M.K., Rosso, D., 2003. *Fundamentals of Chemical Reactor Theory*. Los Angeles.
- Stickel, J.J., Knutsen, J.S., Liberatore, M.W., Luu, W., Bousfield, D.W., Klingenberg, D.J., Scott, C.T., Root, T.W., Ehrhardt, M.R., Monz, T.O., 2009. Rheology measurements of a biomass slurry: An inter-laboratory study. *Rheol. Acta* 48, 1005–1015. <https://doi.org/10.1007/s00397-009-0382-8>
- Sun, H., Wu, S., Dong, R., 2016. Monitoring Volatile Fatty Acids and Carbonate Alkalinity in


- Anaerobic Digestion: Titration Methodologies. *Chem. Eng. Technol.* 39, 599–610. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500293>
- Sung Choi, M., Soo Lee, J., Seong Ryu, K., Koh, K.-T., Hee Kwon, S., 2016. Estimation of rheological properties of UHPC using mini slump test. *Constr. Build. Mater.* 106, 632–639. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.106>
- Tian, L., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Li, X., 2014. Reducing agitation energy-consumption by improving rheological properties of corn stover substrate in anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 168, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.023>
- Tomei, M.C., Braguglia, C.M., Mininni, G., 2008. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter in untreated and sonicated sewage sludge: Role of the inoculum. *Bioresour. Technol.* 99, 6119–6126. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.035>
- UE, 2020. Cadre d'action en matière de climat et d'énergie d'ici à 2030 | Action pour le climat [WWW Document]. URL https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_fr (accessed 10.26.20).
- Uke, M.N., Stentiford, E., 2013. Enhancement of the anaerobic hydrolysis and fermentation of municipal solid waste in leach-bed reactors by varying flow direction during water addition and leachate recycle. *Waste Manag.* 33, 1425–1433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.02.020>
- US EPA, 2020. AgSTAR Data and Trends [WWW Document]. URL <https://www.epa.gov/agstar/agstar-data-and-trends> (accessed 10.30.20).
- Valencia, R., van Der Zon, W., Woelders, H., Lubberding, H.J., Gijzen, H.J., 2008. The effect of hydraulic conditions on waste stabilisation in bioreactor landfill simulators. *Bioresour. Technol.* 100, 1754–1761. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.055>
- Vallabh, R., Ducoste, J., Seyam, A.F., Banks-Lee, P., 2011. Modeling tortuosity in thin fibrous porous media using computational fluid dynamics. *J. Porous Media* 14, 791–804. <https://doi.org/10.1615/JPorMedia.v14.i9.40>
- van Haandel, A.C., Lettinga, G., 1994. *Anaerobic Sewage Treatment: A practical guide for regions with hot climate.* John Wiley & Sons, Chichester.
- van Langerak, E.P.A., Gonzalez-Gil, G., van Aelst, A., van Lier, J.B., Hamelers, H.V.M., Lettinga, G., 1998. Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactors. *Water Res.* 32, 1255–1263. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00335-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00335-7)
- van Soest, P., Robertson, J.B., Lewis, B.A., 1991. Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. *J. Dairy Sci.* 74, 3583–3597.
- van Soest, P.J., 1963. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.* 46, 825–835.
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X., 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Manag.* 28, 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.028>
- Veluchamy, C., Gilroyed, B.H., Kalamdhad, A.S., 2019. Process performance and biogas production optimizing of mesophilic plug flow anaerobic digestion of corn silage Schematic representation of anaerobic digestion of plug flow reactor in a long term experiment. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.104>
- Viamajala, S., Donohoe, B.S., Decker, S.R., Vinzant, T.B., Selig, M.J., Himmel, M.E., Tucker, M.P., 2010. Heat and mass transport in processing of lignocellulosic biomass for fuels and chemicals, in: *Sustainable Biotechnology: Sources of Renewable Energy.* Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 1–18. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3295-9_1

- Viamajala, S., Mcmillan, J.D., Schell, D.J., Elander, R.T., 2008. Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations – Effects of saccharification and particle size. *Bioresour. Technol.* 100, 925–934. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.070>
- Wang, H., Aguirre-Villegas, H.A., Larson, R.A., Alkan-Ozkaynak, A., 2019. Physical properties of dairy manure pre- and post-anaerobic digestion. *Appl. Sci.* 9. <https://doi.org/10.3390/app9132703>
- Wang, R., Gmoser, R., Taherzadeh, M.J., Lennartsson, P.R., 2021. Solid-state fermentation of stale bread by an edible fungus in a semi-continuous plug-flow bioreactor. *Biochem. Eng. J.* 169, 1369–703. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.107959>
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>
- Wassar, F., Gandolfi, C., Rienzner, M., Chiaradia, E.A., Bernardoni, E., 2016. Predicted and measured soil retention curve parameters in Lombardy region north of Italy. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 4, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2016.05.005>
- Wesley Awe, O., Zhao, Y., Nzihou, A., Pham Minh, D., Lyczko, N., 2017. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization* 30, 267–283. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4i>
- Whitaker, F., 2017. Sustainable Development Goals United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization Sustainable Development Goals United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization UNESCO Special Envoy for peace and reconciliation, United Nations Sustainable Development Goals Advocate UNESCO Task Force on the 2030 Agenda for Sustainable Development.
- Wu, B., 2014. CFD simulation of gas mixing in anaerobic digesters. *Comput. Electron. Agric.* 109, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2014.10.007>
- Wu, B., 2013. Advances in the use of CFD to characterize, design and optimize bioenergy systems. *Comput. Electron. Agric.* 93, 195–208. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2012.05.008>
- Wu, B., 2012. CFD simulation of mixing for high-solids anaerobic digestion. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 2116–2126. <https://doi.org/10.1002/bit.24482>
- Wu, M., Schott, D., Lodewijks, G., 2011. Physical properties of solid biomass. *Biomass and bioenergy* 35, 2093–2105. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.020>
- Xu, F., Li, Y., Wang, Z.W., 2015. Mathematical modeling of solid-state anaerobic digestion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 51, 49–66. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.001>
- Xu, F., Shi, J., Lv, W., Yu, Z., Li, Y., 2013. Comparison of different liquid anaerobic digestion effluents as inocula and nitrogen sources for solid-state batch anaerobic digestion of corn stover. *Waste Manag.* 33, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.08.006>
- Xu, S., Fu, B., Liu, H., 2015. Bioconversion of H₂/CO₂ by acetogen enriched cultures for acetate and ethanol production: the impact of pH. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 31, 941–950. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1848-8>
- Yang, J., Wang, D., Luo, Z., Zeng, W., 2019. Anaerobic mono-digestion of pig manure in a leach bed coupled with a methanogenic reactor: Effects of the filter media. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.054>
- Yang, L., Xu, F., Ge, X., Li, Y., 2015. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44, 824–834. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.002>
- Yenigün, O., Demirel, B., 2013. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochem.* <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>

- Yokoyama, T., Takeuchi, S., 2009. Porosimetry of vesicular volcanic products by a water-expulsion method and the relationship of pore characteristics to permeability. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JB005758>
- Zafari, A., Kianmehr, M.H., 2012. Livestock manure management and pelleting. *Agric. Eng. Int. CIGR J.* 14, 78–84.
- Zeshan, Karthikeyan, O.P., Visvanathan, C., 2012. Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresour. Technol.* 113, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.028>
- Zhang, L.P., Zhang, J., Li, C.H., Bao, J., 2014. Rheological characterization and CFD modeling of corn stover-water mixing system at high solids loading for dilute acid pretreatment. *Biochem. Eng. J.* 90, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.06.018>
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y., 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog. Energy Combust. Sci.* 42, 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>
- Zhong, W., Yu, A., Zhou, G., Xie, J., Zhang, H., 2016. CFD simulation of dense particulate reaction system: Approaches, recent advances and applications. *Chem. Eng. Sci.* 140, 16–43. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.09.035>

10 Annexes

- Annexe 1. Détermination du seuil d'écoulement par le Slump Test
- Annexe 2. Détermination du profil d'écoulement et seuil d'écoulement avec le consistometer
- Annexe 3. Détermination de la cohésion et l'angle de frottement avec la boîte de cisaillement
- Annexe 4. Distribution de la porosité Analyse WRC
- Annexe 5. Code Scilab pour la boîte de cisaillement
- Annexe 6. Code Scilab pour analyse des données thermogravimétriques

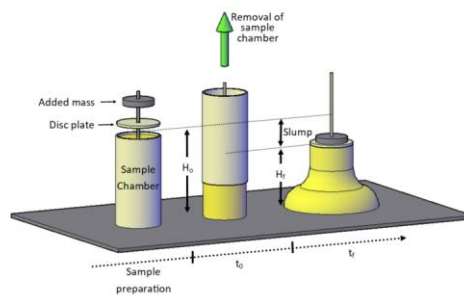
Auteur : Manuel HERNANDEZ-SHEK	Annexe 1. Détermination du seuil d'écoulement par le Slump Test	Approbateurs : André PAUSS Thierry RIBEIRO
Date : 05/06/2019		
Version : 1.1		

1. Objectifs

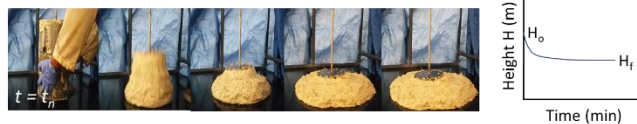
Déterminer le seuil d'écoulement et la viscosité de substrats avec des particules grossières à partir de l'analyse de la hauteur d'effondrement et du diamètre d'étalement

2. Principe

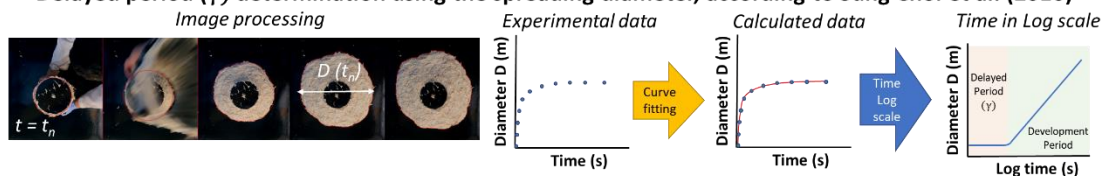
Le « Slump test » ou test d'affaissement consiste à mesurer la déformation d'un matériau induite par la gravité et sa propre masse. Le dispositif expérimental construit pour ce travail de recherche est illustré dans la figure en bas, il a été conçu pour des test *in-situ*. Les expériences ont été menées sur une surface de polyéthylène haute densité (HD-PE) (1 m²). Un conteneur cylindrique en PVC (diamètre 20 cm, hauteur 34 cm, volume 10 L) est doucement rempli avec le matériau à analyser. Le conteneur a été rapidement soulevé, ce qui a permis l'effondrement et la déformation du matériau. Une plaque de disque (0,25 kg) du même diamètre que le cylindre a été utilisée pour éviter que le matériau n'adhère au périmètre interne du cylindre et pour placer des masses afin d'augmenter la pression sur certains échantillons. Les résultats sont exprimés en kPa. Les analyses ont été effectuées en duplicata ou en triplicata (Hernandez-Shek et al., 2021).



• Yield stress (τ_0) determination using the slump height, according to Baudez et al. (2002)



• Delayed period (γ) determination using the spreading diameter, according to Sung Choi et al. (2016)



3. Matériels

- Dispositif pour Slump Test
- Structure PVC pour placer l'appareil photo
- Cylindre en PVC (diamètre 20 cm, hauteur 34 cm, volume 10 L)
- Mètre
- Balance HD 150 +/- 20 g
- Chronomètre
- Gants en nitrile
- Racle et pale
- Niveau à bulle
- Disques de poids de 2 kg c/u
- Seau de 30 L

- Fichier Excel
- Thermomètre
- Appareil photo ou smartphone (hauteur 1.32 m de la surface en PEHD)
- Règle de calibration (L)

4. Mode Opérateur

4.1 Installation et préparation du dispositif

- Placer le dispositif dans une surface plat
- Vérifier les niveaux à l'aide du niveau à bulle dans plusieurs points de la plaque
- [Assembler le structure PVC et table avec perforation \(vérifier les niveaux\)](#)
- Nettoyer la surface en PHDE, la plaque de disque et le cylindre
- [Placer l'appareil photo et la règle de calibration](#)
-

4.2 Préparation de l'échantillon

- Placer le cylindre dans le centre de la plaque en PEHD avec la tige centrale au milieu
- Peser le seau contenant l'échantillon (m_1)
- Remplir doucement le cylindre jusqu'à -1 cm de la hauteur maximale
- Mesurer la température de l'échantillon
- Placer le disque cylindrique (épaisseur 1 cm), le disque doit compléter la hauteur totale du cylindre avec l'échantillon
- Placer des poids selon la rhéologie apparente de l'échantillon (pour des échantillons liquides (<5% TS) il n'y a pas besoin de placer de poids, pour des échantillons avec une teneur en solides (max 25% TS) et en fibres importante placer des poids max 10 kg).
- Mesurer la hauteur de tige jusqu'à le disque (y_1)
- Noter le temps t_0

4.3 Réalisation du test

- [Démarrer l'enregistrement vidéo \(30 images par seconde\)](#)
- Enlever le cylindre rapidement et laisser effondrer pendant 30 min
- Peser le seau (m_2), m_1 et m_2 seront nécessaires pour déterminer la masse volumique de l'échantillon placée à l'intérieur du cylindre.
- Au bout de 30 min de test, mesurer la nouvelle hauteur de la tige (y_2). La différence (Δy) entre y_2 et y_1 sera la hauteur d'affaissement (S).
- Faire la différence de la hauteur du cylindre (0.33 m) et Δy pour déterminer la hauteur finale (*Final sample height*) dans le fichier Excel)
- Remplir le fichier Excel avec les données et calculer le seuil d'écoulement à l'aide de l'outil solver de Excel

4.4 Réalisation de répétitions

- Nettoyer l'installation à l'aide de la raclette et la pale et répéter la procédure à partir du point 4.2
- Déterminer la valeur moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation (CV). Si CV > 21% une autre répétition doit être réalisée.

5. Equations : Analyse de la hauteur

Le seuil d'écoulement a été déterminée en utilisant la hauteur d'affaissement et l'équation du modèle développée par Baudez et al. (2002) :

$$s = H_o - H_f = H_o + z_o - \frac{2\tau_o}{\rho g} \left(1 + \left(\frac{\rho g (H + z_o)}{2\tau_o} \right) \right) \quad (1)$$

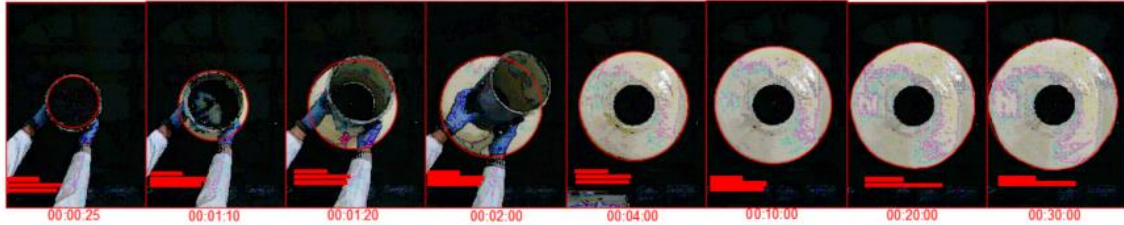
$$z_o = \frac{m_o}{\rho \pi r^2} \quad (2)$$

6. Equations : Analyse du diamètre d'étalement

6.1 Premier facteur d'évaluation : *Roundness factor*

Le facteur de circularité (RF) a été choisi comme paramètre déterminant la forme circulaire de l'écoulement d'étalement, ce facteur met en relation la surface du polygone (a) et la surface du cercle ayant le même périmètre que le polygone (a_c); la valeur du RF oscille entre 0 pour une ligne et 1 pour une forme circulaire parfaite. Les expériences ayant au moins 0,9 valeur ont été considérées comme satisfaisantes. Le RF a été déterminé pour le diamètre étalé à 300 secondes.

$$\text{Roundness factor} = \sqrt{\frac{a^{-1}}{a_c}} \quad (3)$$



6.2 Analyse de photogrammes

Les photogrammes ont été analysés à l'aide d'AutoCAD pour mesurer l'évolution du diamètre dans le temps. L'ajustement de la courbe sur l'évolution du diamètre en fonction du temps est exécuté par l'équation suivante développée par Sung Choi et al. (2016) :

$$D_n(t) = \alpha + \beta \ln(t + \gamma) \quad (4)$$

Où, D_n désigne l'évolution du diamètre en fonction du temps, α est une constante, β est la pente d'une augmentation du diamètre sur une échelle de temps logarithmique et γ est la période retardée ou le temps pris jusqu'à ce que le matériau prescrive une déformation ou un écoulement linéaire. La période retardée est liée à la limite d'élasticité du matériau qui empêche l'écoulement au début de l'expérience et à la pente de la période de développement qui est inversement influencée par la viscosité apparente. Les changements des paramètres rhéologiques (limite d'élasticité et viscosité) sont liés aux changements du diamètre d'étalement lorsque l'on compare le diamètre d'étalement de différents fluides. Le paramètre λ qui s'appuie sur les paramètres rhéologiques (Sung Choi et al., 2016) a été utilisé pour calculer la viscosité apparente, ici A et B étaient des constantes déterminées à partir de l'ajustement de la courbe comme proposé par Sung Choi et al. (2016).

$$\lambda = \left(A\tau_o + B \frac{\tau_o}{\mu} \right) \quad (5)$$

7. Calculs : Analyse de la hauteur

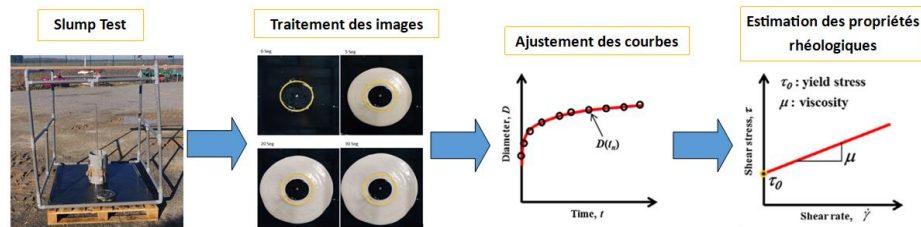
	Units	Cylinder 1	Cylinder 2
Mass (mo)	kg	2.68	0.72
Total Height	m	0.34	0.25
Upper Internal Diameter	m	0.185	0.094
Bottom Internal Diameter	m	0.185	0.094
Upper radius	m	0.0925	0.047
Bottom radius	m	0.0925	0.047
Cylindrical Volume	L	9.14	1.73
Semi-Conical Volume	L	#N/A	#N/A
Disk	kg	0.25	60.00
Gravity	m/s ²	9.81	

SAMPLE PREPARATION				
Sample		0		
		Test 1	Test 2	Test 3
Temperature	°C	19.1	19.2	19.5
m1	kg	7.86	7.84	7.8
m2	kg	4.36	4.32	4.36
m1-m2	kg	3.5	3.52	3.44
Sample initial height	m	0.33	0.33	0.33
Initial time				
Sample volume	L	8.87	8.87	8.87
Bulk density	kg/m ³	394.567	396.822	387.803
Added mass	kg	10.25	10.25	10.25
z0	m	0.97	0.96	0.98
Final time				
Final sample height	m	0.267	0.28	0.275
Slump	m	0.063	0.05	0.055
Phasias Eq		-7E-11	-5E-10	-2E-11
Yield Stress	Pa	1768.6	1846.6	1810.9
Average Yield Stress	Pa		1808.7	
SD Yield Stress			39.0	

- Cellules en vert (à modifier)
- Rose (données calculées automatiquement)
- Orange (géométries de cylindres et constantes)

Solver : Minimisation de la variable *Phasias Eq* par le changement de la variable seuil d'écoulement « *Yield stress* »


8. Calculs : Analyse du diamètre d'étalement pour la détermination de la viscosité (Voir Excel)



- Détermination de γ , λ , A et B avec l'aide d'un fluide viscoplastique étalon avec paramètres τ_0 et μ déterminés en laboratoire avec le rhéomètre à $2,5 \text{ s}^{-1}$ de vitesse de cisaillement (Outils Excel : ajustement des courbes et SOLVER) – Comparaison des valeurs de τ_0 déterminés avec le rhéomètre et le Slump test (Eq. 1)
- Slump Test avec l'échantillon d'intérêt, détermination de τ_0 (Eq. 1)
- Détermination de γ par ajustement des courbes
- Détermination de μ et γ avec le solver (Eq. 5) avec la valeur de τ_0 déterminé par (Eq. 1) et les constantes A et B calculés avec l'étalon qui dépendent des dimensions du cylindre utilisé.

9. Références bibliographiques

- Baudez, J.C., Chabot, F., Coussot, P., 2002. Rheological interpretation of the slump test. Appl. Rheol. 12, 133–141.
- Garcia-Bernet, D., Loisel, D., Guizard, G., Buffière, P., Steyer, J.P., Escudié, R., 2011b. Rapid measurement of the yield stress of anaerobically-digested solid waste using slump tests. Waste Manag. 31, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.013>
- Sung Choi, M., Soo Lee, J., Seong Ryu, K., Koh, K.-T., Hee Kwon, S., 2016. Estimation of rheological properties of UHPC using mini slump test. Constr. Build. Mater. 106, 632–639. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.106>
- Hernandez-Shek, M.A., Mottelet, S., Peultier, P., Paus, A., Ribeiro, T., 2021. Development of devices for the determination of the rheological properties of coarse biomass treated by dry anaerobic digestion. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100686>

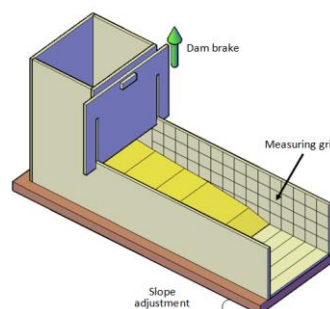
Auteur : Manuel HERNANDEZ-SHEK	Annexe 2. Détermination du profil d'écoulement et seuil d'écoulement avec le consistomètre	Approbateurs : André PAUSS et Thierry RIBEIRO 
Date : 05/06/2019		
Version : 1.1		

1. Objectifs

Déterminer le profil de coulabilité de la biomasse et le seuil d'écoulement

2. Principe

Cet appareil met en œuvre une boîte rectangulaire en PVC. La chambre rectangulaire (14,7 L) m est remplie doucement avec de la matière (Hernandez-Shek et al., 2021). La hauteur totale de la chambre est de 0,5 m, dans ce travail la chambre a été remplie uniquement à la hauteur de la rupture du barrage (0,2 m) simulant les conditions opérationnelles du consistomètre de Botswick. La largeur du canal était de 0,25 m et la distance totale d'étalement de 0,75 m. Une fois l'échantillon chargé, la cloison du barrage est rapidement retirée, permettant l'écoulement de l'échantillon. L'analyse vidéo a permis d'étudier le profil d'écoulement. L'évolution de la distance d'étalement a été analysée en suivant les mêmes étapes que celles effectuées dans le test d'affaissement (Sung Choi et al., 2016). L'analyse des profils d'écoulement a été réalisée selon la méthodologie de Shan et al. (2015). Les analyses ont été effectuées en double. Le seuil d'écoulement est calculé.



3. Matériels

- Mètre
- Balance HD 150 +/- 20 g
- Chronomètre
- Gants en nitrile
- Racle et pale
- Niveau à bulle
- Fichier Excel
- Thermomètre
- Appareil photo ou smartphone + trépied

4. Mode Opérateur

4.1 Installation et préparation du dispositif

- Placer le dispositif dans une surface plane
- Vérifier les niveaux à l'aide du niveau à bulle dans plusieurs points de la plaque

4.2 Préparation de l'échantillon

- Peser le seau contenant l'échantillon (m)
- Remplir doucement la chambre jusqu'à la hauteur souhaitée (Hauteur de vanne guillotine)
- Mesurer la température de l'échantillon

4.3 Réalisation du test

- Démarrer l'enregistrement vidéo (30 images par seconde)
- Enlever la plaque et laisser effondrer pendant 30 min
- Peser le seau (m_2), m_1 et m_2 seront nécessaires pour déterminer la masse volumique de l'échantillon placé à l'intérieur du cylindre.
- Au bout de 30 min de test, mesurer la distance parcourue et mesurer le profil chaque 5 cm
- Remplir l'Excel avec les données et calculer le seuil d'écoulement à l'aide de l'outil Solver de Excel

4.4 Réalisation de répétitions

- Nettoyer l'installation à l'aide de la raclette et la pale et répéter la procédure à partir du point 4.2
- Déterminer la valeur moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation (CV). Si $CV > 21\%$ une autre répétition doit être réalisée.


5. Calculs

$$\tau_o = \frac{\rho g l_o}{2L} \left(h_o + \frac{l_o}{2} \ln \left(\frac{l_o}{l_o + 2h_o} \right) \right) \quad (1)$$

$$y = h_o + A_1 x + A_2 x^2 \quad (2)$$

6. Références bibliographies

- Nguyen, T.L.H., Roussel, N., Coussot, P., 2006. Correlation between L-box test and rheological parameters of a homogeneous yield stress fluid. *Cem. Concr. Res.* 36, 1789–1796. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.001>.
- Shan, Z., Yu, Z., Shi, J., 2015. Experimental investigation of flow of fresh self-compacting concrete in improved L-box. *Constr. Build. Mater.* 84, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.056>.
- Sung Choi, M., Soo Lee, J., Seong Ryu, K., Koh, K.-T., Hee Kwon, S., 2016. Estimation of rheological properties of UHPC using mini slump test. *Constr. Build. Mater.* 106, 632–639. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.106>.
- Hernandez-Shek, M.A., Mottelet, S., Peultier, P., Pauss, A., Ribeiro, T., 2021. Development of devices for the determination of the rheological properties of coarse biomass treated by dry anaerobic digestion. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100686>

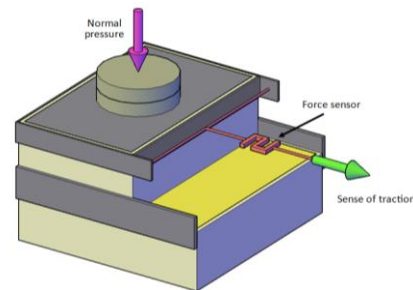
Auteur : Manuel HERNANDEZ-SHEK	Annexe 3. Détermination de la cohésion et l'angle de frottement avec la boîte de cisaillement	Approbateurs : André PAUSS Thierry RIBEIRO 
Date : 05/06/2019		
Version : 1.1		

1. Objectifs

Déterminer la cohésion et l'angle de frottement de la biomasse à particules grossières

2. Principe

Appelée aussi "boîte de Casagrande", la boîte de cisaillement est constituée de deux demi-boîtes rectangulaires superposées indépendantes définissant un plan horizontal qui correspond au plan de cisaillement. Pour sa réalisation, un échantillon est placé dans la boîte de cisaillement, puis un effort normal est appliqué pour comprimer l'échantillon. La boîte supérieure est suivie ou poussée et l'échantillon est cisailé. Les données de force de cisaillement sont enregistrées et analysées pour identifier la force de cisaillement maximale à laquelle l'échantillon est déformé. Enfin, l'échantillon cisailé est retiré et le test sera effectué avec un nouvel échantillon en utilisant des efforts normaux différents. Les résultats de l'essai sont représentés à l'aide de la loi de Coulomb exprimant le domaine de rupture d'un matériau (Bernard et al., 2016; Hernandez-Shek et al., 2021; Labuz et al., 2007).



3. Matériels

- Dispositif de boîte de cisaillement
- Balance HD 150 +/- 20 g
- Gants en nitrile
- Raclette et pale
- Disques de poids de 2 kg c/u
- Capteur de force H3C3 – 500 kg Zemic
- Plaque de 20*20 cm pour placer les disques

4. Mode Opérateur

4.1 Installation et préparation du dispositif

- Placer le dispositif dans une surface plat
- Vérifier les niveaux à l'aide du niveau à bulle dans plusieurs points de la plaque inférieure du montage

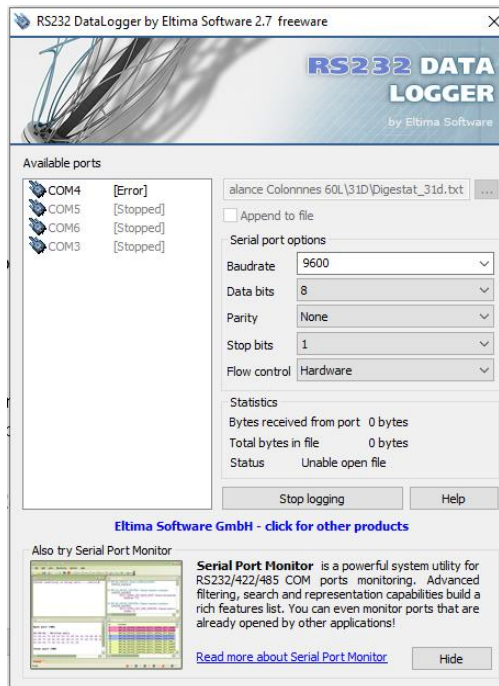
4.2 Préparation de l'échantillon

- Peser le seau contenant l'échantillon (m)
- Remplir la boîte inférieure fixée et presser doucement le matériel
- Remplir la boîte supérieure, placer la plaque et les poids pour obtenir l'effort normal souhaité (0.1, 2, 4 and 6 kPa)

- Peser le seau (**m2**), **m1** et **m2** seront nécessaires pour déterminer la masse volumique de l'échantillon placé à l'intérieur de la boîte de cisaillement.

4.3 Réalisation du test

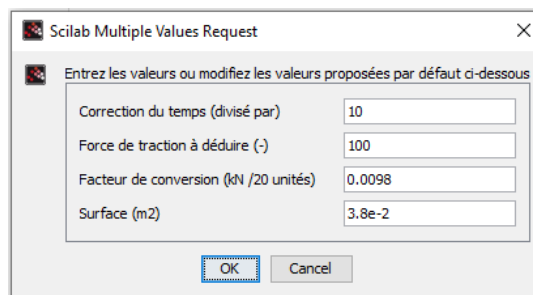
- Brancher le capteur de force et le tarer
- Ouvrir le logiciel RS232 Data Loguer pour l'enregistrement des données et l'activer



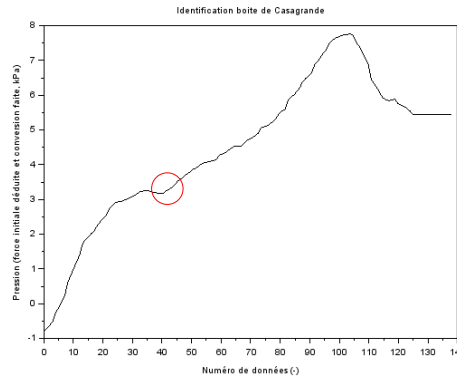
- Tracter la boîte à l'aide du treuil manuel à vitesse constante pour cisailer les échantillons
- Arrêter l'enregistrement de données et vider l'échantillon cisailé et enregistrer le fichier texte avec le nom du réalisateur, date et l'échantillon analysé

4.4 Traitement du fichier texte

- Éliminer les données avant de commencer à tracter la boîte
- Ouvrir Scilab et le programme d'analyse
- Copier et coller les données dans le programme (Data_raw) – vérifier leur organisation
- Exécuter le programme ▶
- Choisir la surface en fonction de la taille de la boîte supérieure utilisée. (0.20 m * 0.20 m) ou (0.30 m * 0.50 m)



- Le programme permet de choisir les valeurs à considérer – Il faut regarder la figure pour choisir la plage dans laquelle l'analyse sera réalisée – Exemple : Dans la figure en bas, l'analyse sera réalisée de la donnée 0 jusqu'à la 40, où se trouve le point de rupture de l'échantillon cisailé.



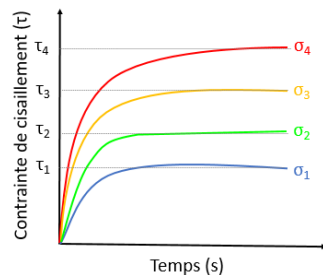
- Une nouvelle figure apparaîtra avec les model d'ordre 1 et le model Gompertz de la courbe
- Dans la console de Scilab se trouvent les paramètres de chaque modèle
- Répéter la procédure pour chaque effort normal utilisé et tracer le plan de Mohr

```
Equation de type Gompertz
Pression maximale = 4.084 kPa
Erreur de reconstitution (%) = 5.175
Coefficient de corrélation = 0.998

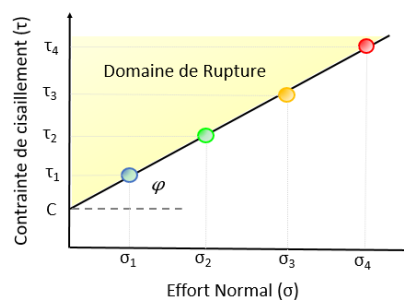
Equation d'ordre 1
Pression maximale = 5.076 kPa
Erreur de reconstitution (%) = 18.87
Coefficient de corrélation = 0.976
```

5. Calculs

Les données expérimentales sont ajustées avec Scilab 6.0 en utilisant une courbe asymptotique (équation de Gompertz) pour déterminer la force de cisaillement maximale. L'essai a été effectué quatre fois par échantillon avec une pression normale différente, les forces de cisaillement maximales mesurées ont été utilisées pour tracer les lignes de rupture de Mohr-Coulomb permettant la détermination de l'angle de friction et de la cohésion exprimée dans l'équation suivante pour chaque échantillon.



Cisaillement d'un échantillon sous différentes contraintes normales




**Construction du plan de Mohr
Résistance maximale au cisaillement**

Loi de Coulomb

$$\tau = \sigma \cdot \tan \varphi + c$$

6. Références bibliographiques

- Labuz, J.F., Zang, A., Section, A.Z., Hazard, S., Field, S., German, G., 2007. Mohr-Coulomb Failure Criterion. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-07713-0>
- Bernard, A., Peyras, L., Royet, P., 2016. L'essai de cisaillement à la grande boîte de Casagrande : un banc expérimental pour évaluer les propriétés des sols grossiers et pour d'autres applications en géomécanique. Rev. Fr. géotechnique 146, 4. <https://doi.org/10.1051/geotech/2016004>
- Hernandez-Shek, M.A., Mottelet, S., Peultier, P., Pauss, A., Ribeiro, T., 2021. Development of devices for the determination of the rheological properties of coarse biomass treated by dry anaerobic digestion. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100686>

Auteur : Manuel HERNANDEZ-SHEK	Annexe 4. Distribution de la porosité Analyse WRC	Approbateurs : André PAUSS Thierry RIBEIRO
Date : 05/06/2019		
Version : 1.1		

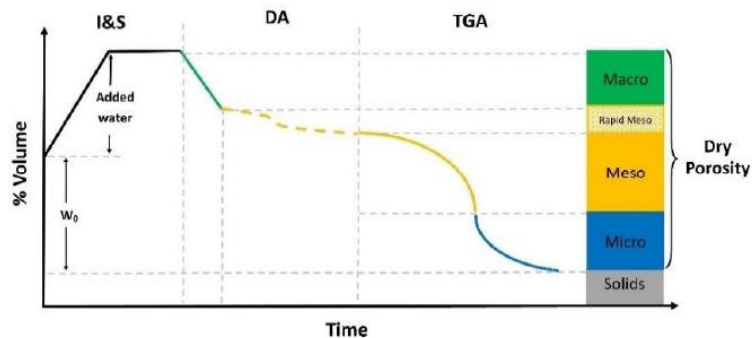
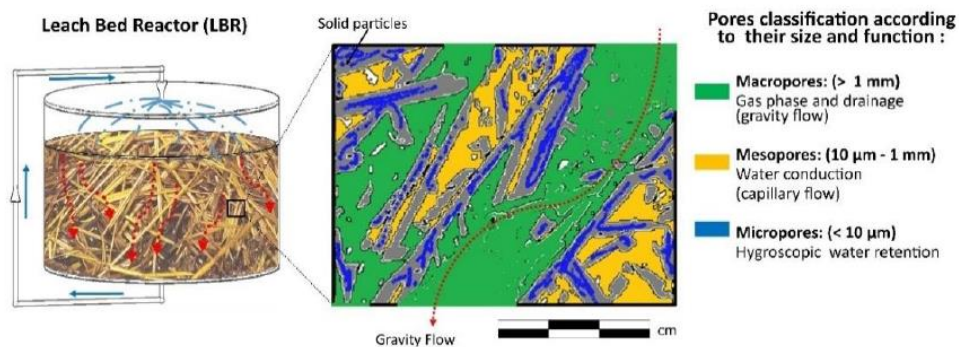
1. Objectifs

Déterminer la distribution de la porosité de la biomasse

2. Principe

Les macro, méso et micropores d'une biomasse solide sont déterminés par une méthode de courbe de rétention d'eau (Water Retention Curve WRC). Cette méthode intègre une première phase d'immersion/saturation (I&S) de l'échantillon avec de l'eau, suivie d'une analyse par drainage (DA) et enfin l'analyse par thermogravimétrie (TGA).

$$\% \text{Macropores} + \% \text{Mesopores} + \% \text{Micropores} + \% \text{Solids} = 100\% \text{volume}$$



3. Matériels

- 2 Perméamètres (diamètre 0.26 m et hauteur total 0.25 m)
- Chronomètre
- Balance HD 150 +/- 20 g
- Règle
- Thermo balance Mark 160 – Top – Ray

4. Mode Opérateur

4.1 Détermination des propriétés physiques de la biomasse à analyser

- Détermination de la matière sèche (MS) et de la matière organique selon les protocoles de APHA, 2017, placer l'échantillon brut dans les perméamètres et tasser doucement pour former de cette façon un massif (attention à ne pas compacter l'échantillon).
- Mesurer la masse volumique apparente et la porosité humide de l'échantillon.
- Placer les perméamètres dans l'étuve à 105°C jusqu'à enlever complètement l'eau de l'échantillon

- Mesurer la nouvelle masse volumique apparente (généralement pour les échantillons de biomasse solide il n'y a pas un changement de volume avec le séchage)
- Descendre la grille métallique au-dessus de l'échantillon pour éviter la flottabilité de l'échantillon (à partir de ce moment, la conservation du volume du massif est nécessaire)

4.2 Immersion et saturation (I&S) : Détermination de la porosité humide

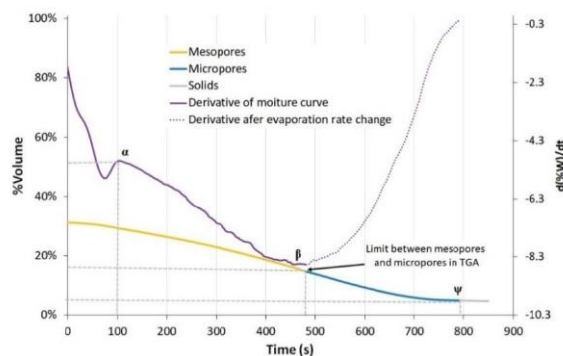
- Injecter doucement de l'eau par dessous du perméamètre jusqu'à compléter le volume de l'échantillon.
- Laisser saturer la biomasse et compléter le volume d'eau lorsque celle-ci est absorbé jusqu'au niveau initial.
- Laisser reposer pendant 2 heures afin d'assurer la saturation (à ce point, il est supposé que la porosité totale de la biomasse a été complètement remplie d'eau, et que la biomasse a atteint sa capacité maximale de rétention d'eau)

4.3 Analyse de drainage : Détermination de macropores et mesopores

- Placer un seau pour la récupération de l'eau de drainage
- Ouvrir la vanne en dessous du perméamètre et enregistrer les changements de masse, à l'aide d'une vidéo ou par enregistrement de données via RS232.
- Laisser drainer pendant 24 heures (Conseil pour limiter la quantité de données : prendre toutes les 5 s pendant la première minute, puis toutes les minutes jusqu'à la fin des 10 premières minutes de drainage. À partir de ce moment, les données ont été enregistrées toutes les 10 min jusqu'à la première heure et de là, toutes les heures jusqu'à la fin de l'analyse de drainage)
- Faire un tableau en Excel avec le suivi de la perte de masse et faire une figure (une représentation avec le temps en log permettra de mettre en évidence le volume d'eau qui a été stockée dans les macropores et celui qui est placé dans les mésopores ou capillaires de la biomasse.
- Déterminer le volume d'eau écoulé et celui qui a été retenu dans la matière

4.4 Analyse thermogravimétrique : Détermination de mésopores et micropores

- Prendre un échantillon de ce qui est resté après le drainage et le placer dans la coupelle de thermobalance (attention à bien répartir l'échantillon dans la surface de la coupelle, aussi à ne pas en mettre trop afin d'éviter le contact avec la résistance électrique de la thermobalance) – n'oubliez pas de tarer la thermobalance avant de placer l'échantillon.
- Mettre la coupelle et démarrer l'enregistrement des données via RS232.
- Démarrer la thermobalance à une température de 105°C et enregistrer les changements de masse avec le temps.
- Enregistrer les données en format fichier texte
- Traiter les données à l'aide du programme Scilab pour identifier le point de rupture (β) entre les mésopores et les micropores



5. Calculs

- Détermination de la porosité sèche et humide

$$\varepsilon_{dry} = \frac{\text{Added water to fully saturate } (W_{SW})}{\text{Weight of dry sample } (W_d) + W_{SW}}$$

$$\varepsilon_{wet} = \frac{\text{Added water to fully saturate } (W_{SW})}{\text{Weight of wet sample } (W_w) + W_{SW}}$$

- Bilan matière sur l'eau

$$\% \text{ Water mass balance (WMB)}: \frac{\text{Drained water (DW)} + \text{Stagnant water (SW)}}{\text{Water in sample } (W_0) + \text{Added water } (W_{\text{added to I\&S}})}$$

- Détermination des fractions volumiques d'eau mobile et immobile

$$\frac{\theta_{mobile}}{\theta_{added}} = \frac{DW}{W_{\text{added to I\&S}}} * 100$$

$$\frac{\theta_{immobile}}{\theta_{added}} = \frac{W_{\text{added to I\&S}} - DW}{W_{\text{added to I\&S}}} * 100$$

$$\frac{\theta_{mobile}}{\theta_{total}} = \frac{DW}{W_{\text{added to I\&S}} + W_0} * 100$$

$$\frac{\theta_{immobile}}{\theta_{total}} = \frac{SW}{W_{\text{added to I\&S}} + W_0} * 100$$

6. Références bibliographies

- André, L., Durante, M., Pauss, A., Lespinard, O., Ribeiro, T., Lamy, E., 2015a. Quantifying physical structure changes and non-uniform water flow in cattle manure during dry anaerobic digestion process at lab scale: Implication for biogas production. *Bioresour. Technol.* 192, 660–669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.022>
- Hernandez-Shek, M.A., Mathieux, M., André, L., Peultier, P., Pauss, A., Ribeiro, T., 2020. Quantifying porosity changes in solid biomass waste using a disruptive approach of water retention curves (WRC) for dry anaerobic digestion. *Bioresour. Technol. Reports* 100585. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100585>
- Garcia-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.P., Escudé, R., 2011a. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chem. Eng. J.* 172, 924–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.003>
- Shewani, A., Horgue, P., Pommier, S., Debenest, G., Lefebvre, X., Gandon, E., Paul, E., 2015. Assessment of percolation through a solid leach bed in dry batch anaerobic digestion processes. *Bioresour. Technol.* 178, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.017>

Annexe 5. Code Scilab pour la boîte de cisaillement

```

// Identification d'une cinétique de cisaillement basée sur différents modèles
// Auteurs : André PAUSS - Stéphane MOTTELET - Manuel HERNANDEZ
// Novembre 2019

funcprot(0)
clear
clc

function y=gomp(t,x) // cinétique de type Gompertz
    Pmax_gomp=x(1);Lag_phase=x(2);Rmax=x(3)
    y=(Pmax_gomp*exp(-exp((Rmax*exp(1)/Pmax_gomp*(Lag_phase-t))+1)))
endfunction

function y=ordre1(t,x) // cinétique d'ordre 1
    Pmax_o1=x(1);k_o1=x(2)
    y=Pmax_o1*(1-exp(-k_o1*t))
endfunction

function SSE=regres_g(x,x_exp,y_exp)
    SSE=gomp(texp,x)-Pexp
endfunction

function SSE=regres_o1(x,x_exp,y_exp)
    SSE=ordre1(texp,x)-Pexp
endfunction
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

//txt='Entrez le nom du fichier ou modifiez le nom proposé par défaut ci-contre'
//sig0=x_mdialog('Nom du fichier à traiter (attention, nécessairement un fichier de type .txt)',txt,['digestat3.txt'])
//Fichier=sig0(1)
//
//Data_raw=read(Fichier,-1,1)

Data_raw=[
-37
-45
-52
.]

txt=['Correction du temps (divisé par)';'Force de traction à déduire (-)';'Facteur de conversion (kN /20 unités)';'Surface (m2)']
sig1=x_mdialog('Entrez les valeurs ou modifiez les valeurs proposées par défaut ci-dessous',txt,['10','100','0.0098','3.8e-2'])
correction_du_temps=evstr(sig1(1))
Force_initiale=evstr(sig1(2)) // force initiale à déduire
Facteur_conversion=evstr(sig1(3))
Surface=evstr(sig1(4))

//// Calcul de la pression en intégrant la force initiale, le facteur de conversion, la surface
Praw=(Data_raw*(-1))-Force_initiale)/20*Facteur_conversion/Surface
Nbr_data_raw=size(Praw,"r")
traw=linspace(0,Nbr_data_raw,Nbr_data_raw)/correction_du_temps
Nbr=linspace(0,Nbr_data_raw,Nbr_data_raw)

//// Affichage des données brutes pour définir les points à considérer
clf(0)
scf(0)
plot(Nbr',Praw,"k")
xtitle('Identification boîte de Casagrande','Numéro de données (-)';'Pression (force initiale déduite et conversion faite, kPa)')
show_window

txt=['Numéro de la première valeur à considérer','Numéro de la dernière valeur à considérer']
sig2=x_mdialog('Entrez le numéro de la première valeur et de la dernière valeur à considérer,ou modifiez le numéro de la valeur proposé par défaut ci-dessous',txt,['80','300'])
N1=evstr(sig2(1))
N2=evstr(sig2(2))

//// Sélection des valeurs pour les calculs et soustraction à toutes les valeurs de la première valeur
Pexp=(Praw(N1:N2))-Praw(N1)
Nbr_data=size(Pexp,"r")
texp=linspace(0,Nbr_data,Nbr_data)/correction_du_temps

////// Valeurs initiales des paramètres à identifier //
Pmax_o10=Pexp($) // Fmax ordre 1
Pmax_gomp0= Pexp($) // Fmax Gompertz
Lag_phase0= 1 // lag phase Gompertz
k_o10=0.1 // constante k ordre 1
Rmax0=1 // Rmax Gompertz

////// Identification des paramètres cinétiques //
theta0_g=[Pmax_gomp0;Lag_phase0;Rmax0];
[f,thetaopt_g,x]=leastsq(list(regres_g,texp,Pexp),theta0_g)

theta0_o1=[Pmax_o10;k_o10]
[f,thetaopt_o1,x]=leastsq(list(regres_o1,texp,Pexp),theta0_o1)

```

```

////// Recalcul des valeurs des fonctions avec les paramètres identifiés, le tout exprimé en pression !!
P_opt_g = gomp(texp,thetaopt_g)
P_opt_o1 = ordre1(texp,thetaopt_o1)

////// Calcul des erreurs d'estimations, volumes calculés avec les valeurs identifiées vs. valeurs expérimentales
SSE_g=sum((Pexp-P_opt_g).^2)//variation expliquée par les résidus (Sum of the Squared Errors of prediction)
RMSE_g=sqrt(SSE_g/Nbr_data) // (Root Mean Square Deviation)
SSE_rel_g=abs(Pexp(2:$)-P_opt_g(2:$))./Pexp(2:$)*100
MAPE_g=sum(SSE_rel_g)/(Nbr_data-1) // (Mean Absolute Percentage Error)
ESS_g=sum((P_opt_g-mean(Pexp)).^2) // variation expliquée par la régression (Explained Sum of Squares)
R_carre_g = ESS_g/(SSE_g+ESS_g) // coefficient R carré

SSE_o1=sum((Pexp-P_opt_o1).^2)//variation expliquée par les résidus (Sum of the Squared Errors of prediction)
RMSE_o1=sqrt(sum(SSE_o1)/Nbr_data) // (Root Mean Square Deviation)
SSE_rel_o1=abs(Pexp(2:$)-P_opt_o1(2:$))./Pexp(2:$)*100
MAPE_o1=sum(SSE_rel_o1)/(Nbr_data-1) // (Mean Absolute Percentage Error)
ESS_o1=sum((P_opt_o1-mean(Pexp)).^2) // variation expliquée par la régression (Explained Sum of Squares)
R_carre_o1 = ESS_o1/(SSE_o1+ESS_o1) // coefficient R carré

////// Affichage des résultats
format(6)
disp('Equation de type Gompertz')
disp('Pression maximale = ' +string(thetaopt_g(1))+' kPa')
disp('Erreur de reconstitution (%) = ' +string(MAPE_g))
disp('Coefficient de corrélation = ' +string(R_carre_g))
disp(' ')

disp('Equation d"ordre 1')
disp('Pression maximale = ' +string(thetaopt_o1(1))+' kPa')
disp('Erreur de reconstitution (%) = ' +string(MAPE_o1))
disp('Coefficient de corrélation = ' +string(R_carre_o1))

////// Traçage du graphique
clf(1)
scf(1)
plot(traw',Praw,'k', texp+(N1/correction_du_temps),(P_opt_g+Praw(N1)), 'g-',texp+(N1/correction_du_temps),(P_opt_o1+Praw(N1)), 'b-')
legend(['Points expérimentaux',"Courbe optimale équation selon Gompertz", "Courbe optimale équation selon un ordre 1"],pos=4);
xlabel('Identification boîte de Casagrande','Temps (s)');
ylabel('Contrainte de cisaillement (kPa)')
show_window

```

Annexe 6. Code Scilab pour analyse des données thermogravimétriques

```

/// Identification d'une cinétique de thermogravimétrie
/// Auteurs : André PAUSS - Stéphane MOTTELET - Manuel HERNANDEZ
/// mai 2020

funcprot(0)
clear
clc

function [ys, yp]=savitzkyGolay(x, y, halfWindow)
w = floor(halfWindow)*2+1; // window size
c = (x(1:w)-x(w/2+1)); // Savitzky-Golay filter, order 1
ys=conv(y,ones(w,1)/w,"valid"); // filter the data
ys=[%nan*ones(w/2,1);ys;%nan*ones(w/2,1)];
yp=conv(y,-c/(c*c),"valid"); // filter the data (derivative)
yp=[%nan*ones(w/2,1);yp;%nan*ones(w/2,1)];
end

txt=['Entrez le nom du fichier ou modifiez le nom proposé par défaut ci-contre']
sig1=x_mdialog('Nom du fichier à traiter (attention, nécessairement un fichier de type .txt)',txt,['20190930_d19_digestat.txt'])
Fichier=sig1(1)

Data_raw=read(Fichier,-1,1,{'f8.3'})

for i=1:800
if (Data_raw(i)+Data_raw(i+1)+Data_raw(i+2))<0 then k=i; end
end

format(8)
limit=k+15;vector_raw=linspace(k-3,limit,19)
disp([vector_raw;Data_raw(k-3:limit)'])

txt=['Entrez le numéro de la première valeur ou modifiez le numéro de la valeur proposé par défaut ci-contre']
sig2=x_mdialog('Numéro de la première valeur à considérer (masse initiale de l"échantillon)',txt,['683'])
N=evstr(sig2(1))

Data=Data_raw(N:$);N_data=size(Data,"r")
temps=linspace(1,N_data,N_data)/180 // division par 180 pour une division par 3 (3 acquisitions par seconde) et par 60 (conversion seconde -> minute)

for i=1:N_data
MS(i)=Data($)/Data(i)*100 // % MS
W(i)=100-MS(i) // % eau
gMS(i)=Data(i).*MS(i)/100 // g MS
gW(i)=Data(i).*W(i)/100 // g eau
Ratio(i)=gW(i)/Data($) // ratio g eau / g MS
end

[DataSmoothed,DataPrime] = savitzkyGolay(temps,W,N_data/30)

ii=0
while ii<1 then

clf(1)
scf(1)
subplot(2,1,1)
plot(temps,DataPrime,'b')
xtitle('Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier),'Temps (min)', 'Dérivée du pourcentage d"eau (%/min)')
subplot(2,1,2)
plot((1:N_data),DataPrime,'b','thicknes',2)
xtitle('Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier),'Donnée (-)', 'Dérivée du pourcentage d"eau (%/min)')
xgrid()

txt=['Départ première pente','Fin première pente','Départ seconde pente','Fin seconde pente', 'Départ troisième pente','Fin troisième pente']
sig1=x_mdialog('NUMEROS des données (figure du bas) pour lesquelles un changement de pente est visible',txt,['500','2000','2500','5500','6200','7200'])
P1=evstr(sig1(1))
P2=evstr(sig1(2))
P3=evstr(sig1(3))
P4=evstr(sig1(4))
P5=evstr(sig1(5))
P6=evstr(sig1(6))

t1=temps(1,P1-P2);Prime1=DataPrime(P1-P2,1);perc1=W(P1-P2,1);Prime1_2=linspace(P1,P2,(P2-P1+1))
t2=temps(1,P3-P4);Prime2=DataPrime(P3-P4,1);perc2=W(P3-P4,1);Prime2_2=linspace(P3,P4,(P4-P3+1))
t3=temps(1,P5-P6);Prime3=DataPrime(P5-P6,1);perc3=W(P5-P6,1);Prime3_2=linspace(P5,P6,(P6-P5+1))

[pente1,oo1]=reglin(t1,perc1);reg1=pente1.*t1+oo1
[pente2,oo2]=reglin(t2,perc2);reg2=pente2.*t2+oo2
[pente3,oo3]=reglin(t3,perc3);reg3=pente3.*t3+oo3

[pentePrime1,ooPrime1]=reglin(t1,Prime1);regPrime1=pentePrime1.*t1+ooPrime1
[pentePrime2,ooPrime2]=reglin(t2,Prime2);regPrime2=pentePrime2.*t2+ooPrime2
[pentePrime3,ooPrime3]=reglin(t3,Prime3);regPrime3=pentePrime3.*t3+ooPrime3

```

```

[pentePrime1_2,ooPrime1_2]=reglin(Prime1_2,Prime1);regPrime1_2=pentePrime1_2.*Prime1_2+ooPrime1_2
[pentePrime2_2,ooPrime2_2]=reglin(Prime2_2,Prime2);regPrime2_2=pentePrime2_2.*Prime2_2+ooPrime2_2
[pentePrime3_2,ooPrime3_2]=reglin(Prime3_2,Prime3);regPrime3_2=pentePrime3_2.*Prime3_2+ooPrime3_2

exs=1.1 // end x scale factor
clf(1)
scf(1)
subplot(2,1,1)
plot(temps,W,'-r')
plot(t1,reg1,'k','thickness',2)
plot(t2,reg2,'k','thickness',2)
plot(t3,reg3,'k','thickness',2)
replot([0 temps($)*exs;0 100])
xtitle("Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier)', Temps (min)', Eau (%)")

subplot(2,1,2)
plot(temps, DataPrime,'-b')
plot(t1,regPrime1_2,'k','thickness',2)
plot(t2,regPrime2_2,'k','thickness',2)
plot(t3,regPrime3_2,'k','thickness',2)
xtitle("Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier)', Donnée (-)', Dérivée du pourcentage d'eau (%/min)")

clf(0)
scf(0)
subplot(2,2,1)
plot(temps, Data, '-b')
replot([0 temps($)*exs;0 Data(1)*exs])
xtitle("Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier)', Temps (min)', Masse totale (g)")

subplot(2,2,2)
plot(temps,W,'-r')
plot(t1,reg1,'-k','thickness',2)
plot(t2,reg2,'-k','thickness',2)
plot(t3,reg3,'-k','thickness',2)
replot([0 temps($)*exs;0 100])
xtitle("Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier)', Temps (min)', Eau (%)")

subplot(2,2,3)
plot(temps,gMS,'-g')
plot(temps,gW,'r--')
replot([0 temps($)*exs;0 Data(1)*exs])
legend(['MS', 'eau']);
xtitle("Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier)', Temps (min)', Masse (g)")

subplot(2,2,4)
plot(temps,Ratio,'-m')
replot([0 temps($)*exs; 0 max(Ratio)*exs])
xtitle("Thermogravimétrie, données de '+string(Fichier)', Temps (min)', Ratio (gW/gMS)")

show_window

txt=["Résultats satisfaisants : oui-tapez 1, non-tapez 0"]
sig3=x_mdialog('Donnez votre avis pour recommencer éventuellement le calcul'),txt,['0']
jj=evstr(sig3(1))
ii=ii+jj
end

disp(' ')
format(6)
disp(' POURCENTAGE INITIAL D"EAU = '+string(W(1))+ ' %')
disp(' ')
disp('Régressions linéaires sur la variation du pourcentage d"eau; données de '+string(Fichier))
disp('% eau = a * temps + b; et % d"eau au début et en fin de périodes')
disp('Première régression, pour la période de '+string(temps(P1))+ ' à '+string(temps(P2))+ ' minutes')
disp(' a = '+string(pente1)+ ', b = '+string(oo1))
disp(' % eau initiale = '+string(W(P1))+ ', % eau finale = '+string(W(P2)))

disp('Seconde régression, pour la période de '+string(temps(P3))+ ' à '+string(temps(P4))+ ' minutes')
disp(' a = '+string(pente2)+ ', b = '+string(oo2))
disp(' % eau initiale = '+string(W(P3))+ ', % eau finale = '+string(W(P4)))

disp('Troisième régression, pour la période de '+string(temps(P5))+ ' à '+string(temps(P6))+ ' minutes')
disp(' a = '+string(pente3)+ ', b = '+string(oo3))
disp(' % eau initiale = '+string(W(P5))+ ', % eau finale = '+string(W(P6)))

```

