



**HAL**  
open science

# Modélisation d'un réacteur de méthanisation en voie sèche et étude du traitement in-situ de l'ammoniac

Alexandre Boutoute

► **To cite this version:**

Alexandre Boutoute. Modélisation d'un réacteur de méthanisation en voie sèche et étude du traitement in-situ de l'ammoniac. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2022. Français. NNT : 2022INPT0017 . tel-04192835

**HAL Id: tel-04192835**

**<https://theses.hal.science/tel-04192835>**

Submitted on 31 Aug 2023

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

M. ALEXANDRE BOUTOUTE

le lundi 7 février 2022

**Titre :**

Modélisation d'un réacteur de méthanisation en voie sèche et étude du traitement in-situ de l'ammoniac

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique ( LGC)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. MICHEL CABASSUD

M. RICHARD GUILLET

**Rapporteurs :**

M. ERIC OLMOS, UNIVERSITE LORRAINE

M. RENAUD ESCUDIE, INRAE NARBONNE

**Membre(s) du jury :**

M. ANDRÉ PAUSS, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE, Président

MME FANNY INGLES, ARKOLIA Energies, Membre

MME NATHALIE RAIMONDI DI MICELI, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

M. MICHEL CABASSUD, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

M. PIERRE BUFFIÈRE, INSA LYON, Membre

M. RICHARD GUILLET, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

M. STÉPHANE HATTOU, ARKOLIA Energies, Invité(e)



# Remerciements

La réalisation de ces travaux de thèse n'eut été possible sans les différentes collaborations et interactions que j'ai eu l'occasion d'avoir avec différents acteurs de la recherche publique et privée. Des chercheurs du LGC jusqu'aux chercheurs du laboratoire DEEP de l'INSA de Lyon en passant évidemment par la société Arkolia Énergies, toutes ces rencontres m'ont à la fois enrichies humainement et scientifiquement. C'est donc naturellement que je souhaite ici exprimer toute ma gratitude à l'ensemble des personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidé, encouragé, soutenu et plus largement accompagné au cours de ces trois années de thèse.

Tout d'abord, je souhaite sincèrement et chaleureusement remercier mes encadrants de thèse Michel Cabassud, Richard Guilet ainsi que Nathalie Di Miceli Raimondi qui ont tout simplement été géniaux. Ce fut effectivement un réel plaisir de travailler avec vous, tant sur le plan scientifique que personnel ! Toujours à l'écoute et disponibles vous avez su me faire partager votre expérience et votre savoir tout au long de ces trois années. Votre investissement et vos remarques pertinentes m'ont permis d'avancer à travers les différentes problématiques de modélisation, de compréhension et d'organisation. Enfin, votre bonne humeur et votre enthousiasme permanent ont été un soutien de plus au bon déroulement de ces travaux.

Dans un second temps je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse avec qui j'ai apprécié échanger. Je remercie André Pauss d'avoir accepté de présider ce jury et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux. Je remercie également Renaud Escudié ainsi que Eric Olmos pour le temps que vous avez consacré à lire, à rapporter mon travail et pour nos discussions intéressantes sur le fonctionnement biologique de la biomasse méthanogène et sur la modélisation de l'hydrodynamique des méthaniseurs. Merci à Fanny Ingles pour son apport et son expertise industrielle sur les problématiques générales de la méthanisation. Un remerciement particulier à Stéphane Hattou dont les qualités scientifiques et humaines dont il a fait preuve tout au long de cette thèse m'avaient déjà été rapportées lors de mon stage ingénieur à Sanofi Montpellier. Merci notamment d'avoir partagé avec moi votre expertise en mathématique statistique. Je remercie également Pierre Buffière pour sa sympathie et les discussions pertinentes que nous avons eu concernant l'importance et la difficulté de modéliser les transferts de matières dans les procédés de méthanisation. A travers vous c'est également Hassen Benbelkacem et Corrado Amodeo que je remercie pour leurs accueils au sein de votre laboratoire et pour m'avoir aidé à appréhender et à comprendre le domaine passionnant de la méthanisation.

Je remercie le personnel de la société Arkolia Énergies et notamment Sophie Clerc pour le temps qu'elle m'a accordé à la découverte de l'entreprise et du fonctionnement de la filière méthanisation de cette dernière.



Je tiens aussi à remercier Ruben Teixeira Franco pour toute l'aide et les informations indispensables qu'il m'a fournies sur le fonctionnement du procédé de digestion ARKOMETHA®.

Je me dois également de remercier le personnel administratif et technique du LGC, très disponibles et plein de bonne humeur, et tout particulièrement Danièle Bouscary, Jean-Luc Labeyrie, Maria Escobar Munoz, Patricia Uliana et bien-sûr Alain Philip. Je tiens également à remercier Pascal Floquet pour sa gentillesse et l'aide qu'il m'a apportée en première année de thèse sur les solveurs du logiciel Matlab.

Par ailleurs, que serait le LGC sans ses doctorants avec qui le partage et la convivialité font régner une très bonne ambiance au sein du laboratoire. Je remercie donc mon cher collègue de bureaux, Émilien, pour ses innombrables gâteaux et pâtisseries et pour son soutien indéfectible. Merci à Astrid, marraine hors-pair dont j'ai scrupuleusement suivi les traces. Merci à Marco, Hélène et Claire M. pour leur aide et leur bonne humeur permanente. Merci à la team de sportifs comprenant Thomas E. et Sid Ahmed pour ces très beaux moments de tennis qu'ils ont pu nous offrir. Merci également à la team STPI avec laquelle j'ai pu continuer ma thèse durant ces deux dernières années à savoir Dihia, Sara et Samba. Je ne manquerais pas d'être présent durant la fin de vos travaux. En résumé, merci à tous pour ces bons moments passés ensemble, je suis sûr que beaucoup d'autres restent à venir ! Enfin, merci à tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai eu la chance de rencontrer et de côtoyer pendant ces 3 années de thèse : Garima, Benoit, Thomas D., Hanbin, Claire S., Konstantina, Mohamad, Yosra, Robbie, Hassan, Ross.

Je tiens bien évidemment à remercier le groupe des 7 nains : Chloé, Sonia, Valérie, Samvel, Guillaume et Maxence pour tout leur soutien et les aventures, plus surprenantes les unes que les autres, que nous avons eu l'occasion de vivre ensemble. Nous en sommes pourtant qu'au début, cette amitié nous promet encore de beaux voyages (beaux c'est sûr, biens organisés un peu moins...). Une mention spéciale, tout de même, pour « Grincheux » aka Samvel dont les talents artistiques et de mise en forme m'ont plus qu'aidés dans la rédaction de mon manuscrit et dans la réalisation de ma présentation de soutenance.

Enfin, j'aimerais remercier ma mère qui m'a toujours accompagné et soutenu tout au long de mon cursus ainsi que mon père qui a su être là quand j'avais des questions de cours. Je remercie aussi mon oncle, ma tante, mes cousins ainsi que ma grand-mère, qui m'a fait l'honneur d'être présente à ma soutenance, pour tous leurs encouragements.

# Productions scientifiques

## **Article scientifique**

A. Boutoute, N. Di Miceli Raimondi, R. Guilet, M. Cabassud, C. Amodeo, H. Benbelkacem, P. Buffiere, R. Teixeira Franco, S. Hattou, 2021. Development of a Sensitivity Analysis method to highlight key parameters of a dry Anaerobic Digestion reactor model. Biochemical Engineering Journal 173, 108085. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108085>

## **Communication orale internationale**

A. Boutoute, N. Di Miceli Raimondi, R. Guilet, M. Cabassud, R. Teixeira Franco, S. Hattou, « In-situ ammonia treatment in anaerobic digestion reactor », 13th European Congress of Chemical Engineering and 6th European Congress of Applied Biotechnology, 2021, Berlin, Allemagne

## **Communication orale nationale**

A. Boutoute, N. Di Miceli Raimondi, R. Guilet, M. Cabassud, C. Amodeo, H. Benbelkacem, P. Buffiere, S. Hattou, « Développement d'un modèle de simulation dynamique d'un méthaniseur avec prise en compte des inhibitions à l'ammoniac », JRI, 2020, Toulouse, France



# Résumé

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est reconnue comme une voie alternative de production d'énergie renouvelable permettant à la fois de traiter des déchets organiques et de produire un vecteur énergétique, le biogaz. Cependant, malgré des objectifs ambitieux affichés par la France, le développement de la filière de méthanisation se heurte encore à un certain nombre de verrous. Parmi ces verrous, l'inhibition de l'activité de la biomasse par de fortes concentrations en ammoniac peut s'avérer très limitante lors de l'utilisation de certains substrats agricoles.

Ces travaux, effectués en collaboration avec la société ARKOLIA Énergies, s'inscrivent dans le projet régional OCCIMETHA dont l'un des objectifs est de présenter des solutions industrielles à la gestion de l'ammoniac issu de la dégradation des gisements riches en azote organique présents en région Occitanie (résidus d'élevages porcin, ovin, caprin et avicole). Ces travaux se concentrent sur l'étude d'une solution de traitement in-situ de l'ammoniac qui pourrait être mise en œuvre au sein du procédé « voie épaisse » nommé ARKOMETHA® développé par ARKOLIA Énergies. Cette solution consiste en l'injection d'un courant de biogaz appauvri en ammoniac directement dans le milieu de digestion afin de désorber une fraction de l'ammoniac qu'il contient. Dans l'objectif d'évaluer la faisabilité et la viabilité de cette voie d'extraction, un modèle dynamique de réacteur est développé. Il permet de prévoir l'apparition de phénomène d'inhibition à l'ammoniac, de s'approcher d'une représentation du fonctionnement réel de l'ARKOMETHA® et de simuler le traitement in-situ de l'ammoniac.

Ce modèle de réacteur intègre une version simplifiée du modèle biologique « Anaerobic digestion model number 1 » (ADM1) et assimile l'écoulement horizontal de type « piston » de la matière au sein de l'ARKOMETHA® à une succession de  $n$  réacteurs parfaitement agités continus (RAC). Les paramètres cinétiques de ce modèle ont été fixés dans une gamme cohérente de valeurs au regard de la littérature et une étape d'analyse de sensibilité a permis de mettre en exergue les paramètres influençant significativement les sorties du modèle. Afin de pouvoir prédire la manifestation de forts effets d'inhibition à l'ammoniac, il est démontré qu'il est impératif de considérer en sus de l'inhibition à l'ammoniac libre ( $\text{NH}_3$ ), largement reconnue comme la forme la plus inhibitrice de l'ammoniaque, l'inhibition à l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ).

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude du traitement in-situ de l'ammoniac au cours de la digestion d'un substrat agricole type de la région Occitanie dans deux configurations de RAC en série différentes : cinq RACs de volumes identiques ; quatre RACs de volumes croissants représentant une phase d'hydrolyse suivie d'une phase de méthanogenèse. Au vu du manque de données bibliographiques sur le coefficient de transfert liquide-gaz et sur la constante d'inhibition seuil de l'ion ammonium, l'influence de ces paramètres sur l'efficacité du stripping est discutée.

Il apparait que ces paramètres influencent grandement l'estimation du débit de biogaz nécessaire au traitement de l'ammoniac et que de ce fait leur calibration est cruciale. Aussi, les effets des différents paramètres d'injection que sont le débit de biogaz, sa composition ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) et les zones du méthaniseur traitées sont évalués sur les caractéristiques du milieu de digestion (alcalinité, pH) ainsi que sur l'efficacité du traitement de l'ammoniac. L'ensemble de ces études permet de montrer qu'il est possible d'empêcher l'inhibition à l'ammoniac et l'arrêt des processus de digestion par l'extraction in situ d'ammoniac. Cependant, bien que les conditions optimales du traitement de l'ammoniac dépendent des paramètres cinétiques du modèle, il apparait que cette méthode nécessite de forts débits d'injection ce qui peut remettre en question sa faisabilité industrielle.

# Table des matières

Nomenclature.....	xiii
Introduction générale.....	19
Chapitre I État de l’art et objectifs scientifiques de la thèse .....	7
I.1. Introduction.....	8
I.2. La méthanisation .....	8
I.3. Contexte et état des lieux de la méthanisation en France .....	10
I.3.1. Enjeux climatiques.....	10
I.3.2. Contexte législatif français .....	11
I.3.3. État des lieux de la méthanisation agricole en France.....	13
I.3.4. Les verrous au développement de la méthanisation .....	15
I.4. Processus et facteurs d’influence de la méthanisation .....	16
I.4.1. Les processus de la méthanisation.....	16
I.4.2. Potentiel méthanogène des matières organiques .....	19
I.4.3. Facteurs influençant la méthanisation .....	20
I.5. Technologie et fonctionnement des méthaniseurs .....	25
I.5.1. Mode de fonctionnement général des méthaniseurs .....	26
I.5.2. Régime de température .....	27
I.5.3. Fonctionnement en voie sèche et voie humide .....	28
I.5.4. Digestion en une ou deux étapes .....	29
I.5.5. Procédés de traitement de l’ammoniac.....	30
I.5.6. Présentation du procédé ARKOMETHA®.....	33
I.6. Conclusions et objectifs scientifiques de la thèse .....	35
Chapitre II Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion.....	37
II.1. Introduction.....	38
II.2. Présentation du modèle biochimique initial .....	39
II.2.1. Modèle ADM1 .....	39
II.2.2. Description du modèle biochimique .....	41
II.2.3. Unités du modèle .....	42
II.2.4. Stoechiométrie du modèle.....	43
II.2.5. Cinétiques du modèle.....	45

II.2.6. Équilibres des espèces acido-basiques.....	49
II.3. Intégration du modèle biochimique dans une configuration de réacteur continu .....	50
II.3.1. Simulation d'un cas d'étude .....	53
II.4. Étude de sensibilité du modèle .....	57
II.4.1. Détermination des niveaux des paramètres pour le plan DSD .....	58
II.4.2. Construction de la matrice DSD .....	60
II.4.3. Méthode d'interprétation des résultats .....	61
II.4.4. Résultats de l'analyse de sensibilité.....	63
II.4.5. Conclusion de l'étude de sensibilité.....	68
II.5. Modélisation de l'évolution du taux de matière sèche .....	69
II.5.1. Modifications des équations du modèle.....	69
II.5.2. Simulation d'un cas type .....	72
II.6. Conclusion .....	74
Chapitre III Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac .....	77
III.1. Introduction.....	78
III.2. Évolution du modèle de réacteur.....	78
III.2.1. Modèle d'écoulement de l'ARKOMETHA® .....	78
III.2.2. Étude de la modélisation de la phase gaz du méthaniseur.....	85
III.2.3. Conclusion .....	94
III.3. Modélisation de l'inhibition à l'ammoniac.....	95
III.3.1. Évolution de la fonction d'inhibition NH <sub>3</sub> .....	95
III.3.2. Intégration de l'inhibition à l'ammonium NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	109
III.4. Étude de sensibilité du modèle modifié.....	114
III.5. Conclusion .....	116
Chapitre IV Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®.....	119
IV.1. Introduction.....	120
IV.2. Simulation du régime de fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA®.....	121
IV.2.1. Conditions de simulation .....	121
IV.2.2. Résultats et interprétations .....	126
IV.3. Principe de l'étude du traitement in-situ de l'ammoniac.....	128
IV.3.1. Méthodologie de l'étude du traitement in-situ de l'ammoniac.....	129

IV.3.2. Extrapolation du coefficient volumétrique de transfert global .....	132
IV.4. Influence du coefficient de transfert global et de la constante d'inhibition seuil de l'ammonium sur l'estimation de $Q_{i,min}$ .....	132
IV.4.1. Effets du $k_{La}$ .....	132
IV.4.2. Effet de la valeur de $K_{i,max,NH_4^+}$ .....	135
IV.5. Étude de la désorption de l'ammoniac dans la configuration de RAC en série n°1 ..	137
IV.5.1. Observation des inhibitions responsables de l'arrêt du méthaniseur .....	137
IV.5.2. Influence de $T_R$ et de la zone du méthaniseur traitée sur l'évaluation de $Q_{i,min}$	141
IV.5.3. Influence de la composition du biogaz injecté sur l'évaluation de $Q_{i,min}$ .....	147
IV.6. Étude de la désorption de l'ammoniac dans la configuration de RAC en série n°2 ..	151
IV.6.1. Influence de $T_R$ et de la zone du méthaniseur traitée sur l'évaluation de $Q_{i,min}$	151
IV.6.2. Influence de la composition du biogaz injecté sur l'évaluation de $Q_{i,min}$ .....	155
IV.7. Conclusion .....	157
Conclusion générale .....	161
ANNEXES.....	169
Bibliographie .....	211





# Nomenclature

<b>%Biodégradation</b>	Pourcentage de biodégradation de la matière en sortie de digesteur
<b>%CH<sub>4</sub></b>	Pourcentage de méthane contenu dans le biogaz
<b>%CO<sub>2</sub></b>	Pourcentage de dioxyde de carbone contenu dans le biogaz
<b>%NH<sub>3</sub></b>	Pourcentage d'ammoniac contenu dans le biogaz
<b>BMP</b>	Potentiel méthanogène d'un substrat (NL.kg <sub>MV</sub> <sup>-1</sup> )
<b>G<sub>CH4</sub></b>	Concentration gazeuse en méthane (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>G<sub>CO2</sub></b>	Concentration gazeuse en dioxyde de carbone (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>G<sub>moy</sub></b>	Concentration gazeuse moyenne (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>G<sub>NH3</sub></b>	Concentration gazeuse ammoniac (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>H</b>	Constante de Henry (mol.atm <sup>-1</sup> .L <sup>-1</sup> )
<b>I<sub>global</sub></b>	Coefficient d'inhibition globale de la méthanogenèse
<b>I<sub>nh3</sub></b>	Coefficient d'inhibition à l'ammoniac libre
<b>I<sub>nh4+</sub></b>	Coefficient d'inhibition à l'ammonium
<b>I<sub>pH</sub></b>	Coefficient d'inhibition au pH
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante cinétique du premier ordre de l'hydrolyse de la matière facilement dégradable (j <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante cinétique du premier ordre de l'hydrolyse de la matière difficilement dégradable (j <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>4</sub></b>	Constante cinétique du premier ordre de décès de la biomasse hydrolytique (j <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>5</sub></b>	Constante cinétique du premier ordre de décès de la biomasse méthanogène (j <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>a</sub></b>	Constante d'équilibre acido-basique
<b>K<sub>i</sub></b>	Constante de demi-saturation en ammoniac libre (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>i,max</sub></b>	Concentration en ammoniac libre responsable d'une inhibition totale des méthanogènes (gN.L <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>i,max,NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub></b>	Concentration en ion ammonium responsable d'une inhibition totale des méthanogènes (gN.L <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>i,min</sub></b>	Concentration en ammoniac libre à partir de laquelle l'inhibition des méthanogènes commence (gN.L <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>i,min,NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub></b>	Concentration en ion ammonium à partir de laquelle l'inhibition des méthanogènes commence (gN.L <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>La</sub></b>	Coefficient de transfert volumétrique global (j <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>s</sub></b>	Constante de demi-vitesse de la vitesse de consommation de l'acétate par les méthanogènes (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>M<sub>d</sub></b>	Masse de matière en digestion (kg)
<b>M<sub>liq</sub></b>	Masse de matière liquide (kg)
<b>M<sub>sec</sub></b>	Masse de matière sèche (kg)
<b>M<sub>volatiles</sub></b>	Masse de matières volatiles (kg)
<b>N</b>	Nombre total de réacteurs agités continus
<b>NTK</b>	Teneur en azote total (molN.kg <sup>-1</sup> )

<b>P<sub>atm</sub></b>	Pression totale (atm)
<b>P</b>	Pression partielle (atm)
<b>pH<sub>LL</sub></b>	Valeur basse de pH pour lesquelles les groupes de microorganismes sont inhibés à 50 %
<b>pH<sub>UL</sub></b>	Valeur haute de pH pour lesquelles les groupes de microorganismes sont inhibés à 50 %
<b>P<sub>v,eau</sub></b>	Pression de vapeur saturante de l'eau (atm)
<b>q<sub>CH4</sub></b>	Débit de production de méthane (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>CH4,max</sub></b>	Débit de production maximal de méthane atteignable sans aucune inhibition à l'ammoniac et à l'ammonium (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>G</sub></b>	Débit de production de biogaz sec (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>G_humide</sub></b>	Débit de production de biogaz humide (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>Q<sub>i</sub></b>	Débit de biogaz injecté (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>Q<sub>i,min</sub></b>	Débit minimal d'injection de biogaz (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits (8,2058.10 <sup>-2</sup> L.atm.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
<b>r</b>	Vitesse de cinétique microbienne (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> ou mol.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>r<sub>liq-gaz</sub></b>	Vitesse de transfert liquide-gaz (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> ou mol.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>A</sub></b>	Concentration totale en acétate (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>A-</sub></b>	Concentration en ion acétate (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>CH4</sub></b>	Concentration en méthane dissout (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>Cl</sub></b>	Concentration en carbone inorganique (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>CO2</sub></b>	Concentration en dioxyde de carbone dissout (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>H+</sub></b>	Concentration en ion hydronium (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>HCO3-</sub></b>	Concentration en ion hydrogénocarbonate (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>i</sub></b>	Concentration en matière soluble inerte (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>ions</sub></b>	Concentration totale en cations et anions autres que les espèces ioniques de l'acétate, de l'ammoniaque, du carbone inorganique et de l'eau (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>N</sub></b>	Concentration en ammoniaque total (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>NH3</sub></b>	Concentration en ammoniaque libre (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>NH4+</sub></b>	Concentration en ion ammonium (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>OH-</sub></b>	Concentration en ion hydroxyde (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>T</b>	Température (K)
<b>TH</b>	Taux d'humidité (g <sub>eau</sub> .g <sup>-1</sup> )
<b>T<sub>R</sub></b>	Taux de recyclage
<b>TS</b>	Taux de matière sèche (g <sub>MS</sub> .g <sup>-1</sup> )
<b>V<sub>d</sub></b>	Volume de matière en digestion (m <sup>3</sup> )
<b>V<sub>Gaz</sub></b>	Volume de gaz (m <sup>3</sup> )
<b>V<sub>total</sub></b>	Volume total d'un méthaniseur (m <sup>3</sup> )
<b>W<sub>biogaz</sub></b>	Débit massique de biogaz sec (kg.j <sup>-1</sup> )
<b>W<sub>in</sub></b>	Débit massique d'intrant (kg.j <sup>-1</sup> )
<b>W<sub>in,liq</sub></b>	Débit massique liquide entrant (kg.j <sup>-1</sup> )
<b>W<sub>in, sec</sub></b>	Débit massique de matière sèche entrant (kg.j <sup>-1</sup> )

$W_{out}$	Débit massique de digestat brut ( $kg.j^{-1}$ )
$W_{out,liq}$	Débit massique de digestat liquide ( $kg.j^{-1}$ )
$W_{out,sec}$	Débit massique de digestat sec ( $kg.j^{-1}$ )
$W_{recy}$	Débit massique de recyclage ( $kg.j^{-1}$ )
$W_{substrat}$	Débit massique de substrat ( $kg.j^{-1}$ )
$W_{vapeur}$	Débit massique de vapeur d'eau ( $kg.j^{-1}$ )
$x$	Niveau d'un paramètre cinétique (-1 ; 0 ou 1)
$X$	Matrice de simulations
$X^T$	Transposée de la matrice de simulations
$X^{-1}$	Inverse de la matrice de simulations
$X_{bha}$	Concentration en biomasse hydrolytique ( $g_{DCO}.kg^{-1}$ )
$X_{bm}$	Concentration en biomasse méthanogène ( $g_{DCO}.kg^{-1}$ )
$X_i$	Concentration en matière particulaire inerte ( $g_{DCO}.kg^{-1}$ )
$X_d$	Concentration en matière particulaire difficilement dégradable ( $g_{DCO}.kg^{-1}$ )
$X_f$	Concentration en matière particulaire facilement dégradable ( $g_{DCO}.kg^{-1}$ )
$Y$	Réponse du modèle de réacteur
$\hat{Y}$	Réponse d'une régression linéaire
$Y_{Xbha}$	Rendement en biomasse hydrolytique ( $g_{DCO_{Xbha}} \cdot g_{DCO_{Glucose}}^{-1}$ )
$Y_{Xbm}$	Rendement en biomasse méthanogène ( $g_{DCO_{Xbm}} \cdot g_{DCO_A}^{-1}$ )

### **Lettres grecs**

$\mu_{max}$	Taux de croissance maximal de la biomasse méthanogène ( $j^{-1}$ )
$\alpha_1$	Coefficient stœchiométrique de formation d'une espèce au cours de l'hydrolyse de la matière facilement dégradable
$\alpha_2$	Coefficient stœchiométrique de formation d'une espèce au cours de l'hydrolyse de la matière difficilement dégradable
$\alpha_3$	Coefficient stœchiométrique de formation d'une espèce au cours de l'étape de méthanogénèse
$\alpha_4$	Coefficient stœchiométrique de formation d'une espèce au cours de de la mort de la biomasse hydrolytique
$\alpha_5$	Coefficient stœchiométrique de formation d'une espèce au cours de de la mort de la biomasse méthanogène
$\beta$	Effet principal d'un paramètre
$\hat{\beta}$	Estimation de l'effet principal d'un paramètre
$\beta_0$	Constante de régression linéaire
$\hat{\beta}_0$	Estimation de la constante de régression linéaire
$\hat{\epsilon}$	Estimation des résidus d'une régression linéaire
$\eta_{CH_4 \text{ brut}}$	Rendement brut en méthane ( $Nm^3_{CH_4} \cdot kg_{VS}^{-1}$ )
$\nu$	Coefficient stœchiométrique
$\rho$	Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )
$\hat{\sigma}^2$	Estimation d'une variance

$\tau$  Temps de séjour (j)

## **Indices**

**A** Relatif à l'acétate  
**CH<sub>4</sub>** Relatif au méthane  
**CI** Relatif au carbone inorganique  
**DHA** Étape d'hydrolyse/acidogenèse  
**i** Constituant ou numéro de la simulation (Chapitre II)  
**j** Vitesse microbienne  
**k** Paramètre cinétique du modèle  
**m** Nombre total de constantes d'une régression linéaire  
**Meth** Méthanogenèse  
**MS** Matière sèche  
**N** Relatif à l'azote inorganique  
**n** Numéro d'un réacteur agité continu ou nombre total de simulation (Chapitre II)  
**nom** Régime nominal  
 **$\beta$**  Effet principal d'un paramètre  
**VS** Matière volatile

## **Abréviations**

**ADEME** Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie  
**ADM1** Anaerobic Digestion Model N°1  
**AGLC** Acide Gras à Longue Chaîne  
**AGV** Acide Gras Volatil  
**BMP** Potentiel méthanogène du substrat (...)  
**DCO** Demande Chimique en Oxygène  
**DSD** Definitive Screening Design  
**FEDER** Fond Européen de Développement Régional  
**GES** Gaz à Effet de Serre  
**Hbu** Acide butyrique  
**Hva** Acide valérique  
**Laboratoire**  
**DEEP** Laboratoire Déchets Eaux Environnement Pollutions  
**LGC** Laboratoire de Génie Chimique  
**LTECV** Loi de Transition Énergétique pour la Croissance Verte  
**MB** Matière Brute  
**MS** Matière Sèche  
**MV** Matière Volatile

<b>Plan EMAA</b>	Plan Énergie Méthanisation Autonomie Azote
<b>PPE</b>	Programmation Pluriannuelle de l'Énergie
<b>RAC</b>	Réacteur Agité Continu
<b>SRB</b>	Schéma Régional Biomasse
<b>TAN</b>	Azote Inorganique Total
<b>TPAD</b>	Temperature Phased Anaerobic Digester



# Introduction générale

---



## Introduction générale

---

Face à la menace grandissante des conséquences du dérèglement climatique qui plane sur le monde actuel, la société comprend peu à peu la nécessité d'un remaniement fondamental de notre modèle économique et social. Pour que cette transition écologique puisse avoir lieu, il est indispensable que la croissance économique, qui induit l'exploitation immodérée des ressources terrestres, ne soit plus le principal moteur de notre société. Les populations prennent de plus en plus conscience de l'urgence climatique dans laquelle elles se trouvent et s'orientent vers des modes de consommation et de production plus raisonnés, sobres et durables. Néanmoins ces seules mutations ne suffiront pas à enrayer entièrement les pollutions des sols, de l'eau et les émissions anthropiques des gaz à effet de serre, responsable du dérèglement climatique actuel. La réduction de l'impact des activités humaines sur l'environnement et ses ressources passe aussi par une transition des énergies dites fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) vers des énergies renouvelables (éolien, solaire, hydraulique, géothermie et issue de la biomasse).

Parmi les procédés de production d'énergie renouvelable existants, il en est un qui se trouve à la croisée de plusieurs enjeux : la production d'énergie, la gestion des déchets, l'environnement et l'agriculture. Il s'agit du procédé de méthanisation. Ce dernier est basé sur un processus naturel de dégradation biologique de la matière organique par un consortium de microorganismes en milieu anaérobie. Cette dégradation s'opère dans des méthaniseurs et conduit à la production d'un vecteur énergétique, le biogaz, principalement composé de méthane et de dioxyde de carbone, et d'un résidu solide/liquide contenant de la matière organique partiellement stabilisée et de la matière minérale. Cette technique permet de traiter des déchets organiques issus du monde agricole (cultures dédiées, résidus agricoles et d'élevage) et issus de stations d'épuration, de la fraction organique d'ordures ménagères et des industries (agroalimentaire, chimie, ...).

En France, le développement de la filière de méthanisation est soutenu par un contexte politique favorable. De plus, d'après l'actualisation du scénario énergie-climat produit par l'ADEME en 2017, le potentiel de ressources mobilisables est tel qu'il pourrait permettre l'installation de 6 800 unités d'ici 2035, contre 1 018 unités réellement en fonctionnement en 2021. D'après ce même scénario, 80% du gisement disponible en 2035 serait d'origine agricole. Cependant, malgré cet important potentiel, la méthanisation agricole souffre encore d'un certain nombre de verrous scientifiques et technologiques qui freinent son développement. L'un de ces verrous est le risque de dysfonctionnement des méthaniseurs lié à l'inhibition des processus de méthanisation par de fortes concentrations en ammoniac. Cette problématique intervient notamment dans le cas de la digestion de substrats fortement azotés, comme, par exemple les résidus d'élevage ovins, porcins ou avicoles. Afin de pouvoir traiter de tels substrats il est aujourd'hui indispensable d'introduire des co-substrats carbonés et de minimiser la recirculation des jus issus du procédé, augmentant ainsi les quantités d'eau de dilution et les rejets aqueux.

## Introduction générale

---

La région Occitanie est particulièrement touchée par cette problématique. En effet, malgré le nombre conséquent d'exploitations d'élevage qu'elle comporte, elle reste l'une des régions de France possédant le moins d'installations de méthanisation (ADEME, 2021). D'après le rapport Agri'scopie Occitanie 2021 de la chambre d'agriculture régionale, l'Occitanie est la 1<sup>ère</sup> région agricole française avec près de 60 000 exploitations agricoles en 2019 dont :

- 16 352 exploitations d'élevage bovin ;
- 5 484 exploitations d'élevage ovin ;
- 1 791 exploitations d'élevage avicole ;
- 642 exploitations d'élevage caprin ;
- 561 exploitations d'élevage porcin.

Or, parmi les résidus agricoles disponibles à partir de ces diverses exploitations, une majorité présente une teneur en azote importante. Malgré cela, la région Occitanie a pour ambition de devenir la première région à énergie positive de France et souhaite activement déployer la méthanisation agricole sur son territoire. Pour cela, il est impératif d'identifier des moyens techniques et technologiques durables permettant de réguler la concentration en ammoniac au sein des méthaniseurs. C'est dans ce contexte que les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été effectués.

Ce travail, soutenu par la région Occitanie et l'Union Européenne dans le cadre des investissements d'avenir, a été financé par des Fonds Européen du Développement Régional (FEDER). Il fait partie intégrante d'un projet régional, nommé OCCIMETHA, dont l'objectif est de préposer des solutions industrielles à la gestion de l'ammoniac pour les procédés de méthanisation afin d'ouvrir la filière à de nouveaux gisements. Ce projet associe le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse et la société Arkolia Énergies, qui développe et commercialise deux procédés de méthanisation, le procédé en voie épaisse (ARKOMETHA<sup>®</sup> avec un taux de matière sèche > 15%), et un procédé plus classique en voie liquide. Il se divise en trois parties:

- Partie n°1 : Étude du traitement in-situ de l'ammoniac dans le procédé voie épaisse ARKOMETHA<sup>®</sup>

La société Arkolia Énergies envisage une solution technique de traitement de l'ammoniac au sein même de son procédé ARKOMETHA<sup>®</sup> qui consiste à contrôler la concentration en ammoniac dissout dans le milieu de digestion par action sur la pression partielle en ammoniac gazeux dans le ciel du méthaniseur. Il est question pour cela d'injecter au sein du méthaniseur un débit de biogaz dans lequel l'ammoniac aurait été éliminé (à la suite d'une étape d'absorption gaz-liquide par exemple), pour désorber une partie de l'ammoniac contenu dans le milieu de digestion.

- Partie n°2 : Étude du traitement de l'ammoniac sur les jus de recirculation du procédé de digestion en voie humide d'Arkolia Énergies

## Introduction générale

---

Cette partie du projet aborde la question de l'extraction de l'ammoniac, contenu dans les jus de recirculation du procédé en voie humide d'Arkolia Énergies, par un procédé de bullage.

- Partie n°3 : Développement, identification et prévision du potentiel des ressources méthanisables en Occitanie

Réalisée par le bureau d'étude SOLAGRO, cette dernière partie a pour objet d'identifier le potentiel des ressources ovines, caprines, avicoles et en déchets verts en Occitanie à moyen et long terme. A partir de l'estimation de ces ressources, différents cas types de substrats méthanisables dans la région sont évalués.

Les travaux de cette thèse portent spécifiquement sur la partie n°1 du projet OCCIMETHA et ont pour objectif d'évaluer la faisabilité de la solution du traitement in-situ de l'ammoniac proposée par ARKOLIA Énergies. Pour se faire un outil de modélisation est développé permettant de prévoir l'apparition de phénomènes d'inhibition à l'ammoniac et de simuler le couplage entre le fonctionnement du méthaniseur ARKOMETHA® et la méthode de traitement in-situ de l'ammoniac.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre expose de manière détaillée l'état actuel de la filière de la méthanisation agricole en France et en région Occitanie. Il fait également état des connaissances des processus de digestion et des phénomènes d'inhibition à l'ammoniac. Il est ensuite complété par la présentation des moyens technologiques et techniques qu'il est aujourd'hui possible de mettre en place sur des unités de méthanisation en vue d'y réguler la concentration en ammoniac.
- Le chapitre n°2 présente le modèle biologique utilisé dans ces travaux de thèse qui prend en compte les phénomènes majeurs qui régissent les processus de méthanisation. Une première modélisation du fonctionnement d'un méthaniseur industriel est réalisée. Des simulations sont mises en œuvre pour permettre d'apprécier la cohérence des réponses du modèle. Enfin une méthode d'analyse de sensibilité globale est appliquée aux paramètres du modèle afin d'estimer ceux qui ont le plus d'influence sur les réponses du modèle et qui de ce fait nécessiteraient un effort de calibration particulier.
- Le chapitre n°3 traite des modifications et des améliorations apportées au modèle biologique afin que ce dernier prenne en compte le mode d'écoulement de la matière au sein de l'ARKOMETHA® d'une part, et qu'il puisse correctement décrire et prévoir les phénomènes d'inhibition à l'ammoniac d'autre part.

- Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude du traitement in-situ de l'ammoniac au cours de la digestion d'un des cas types définis par le bureau d'étude Solagro dans le lot n°3 du projet OCCIMETHA.

Cette étude consiste à évaluer le débit minimal de biogaz, exempt d'ammoniac, à injecter dans le milieu de digestion afin d'éviter l'arrêt global des processus biologiques dans un méthaniseur dont le fonctionnement est proche de celui de l'ARKOMETHA®. Les effets des différents paramètres opératoires que sont le taux de recyclage de digestat brut, le débit de biogaz, sa composition (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) et les zones du méthaniseur traitées sont évalués sur les caractéristiques du milieu de digestion ainsi que sur la valeur du débit d'injection de biogaz nécessaire au traitement de l'ammoniac. Les conditions de traitement de l'ammoniac observées au cours des diverses simulations sont discutées.



## Chapitre I

# État de l'art et objectifs scientifiques de la thèse

---

### I.1. Introduction

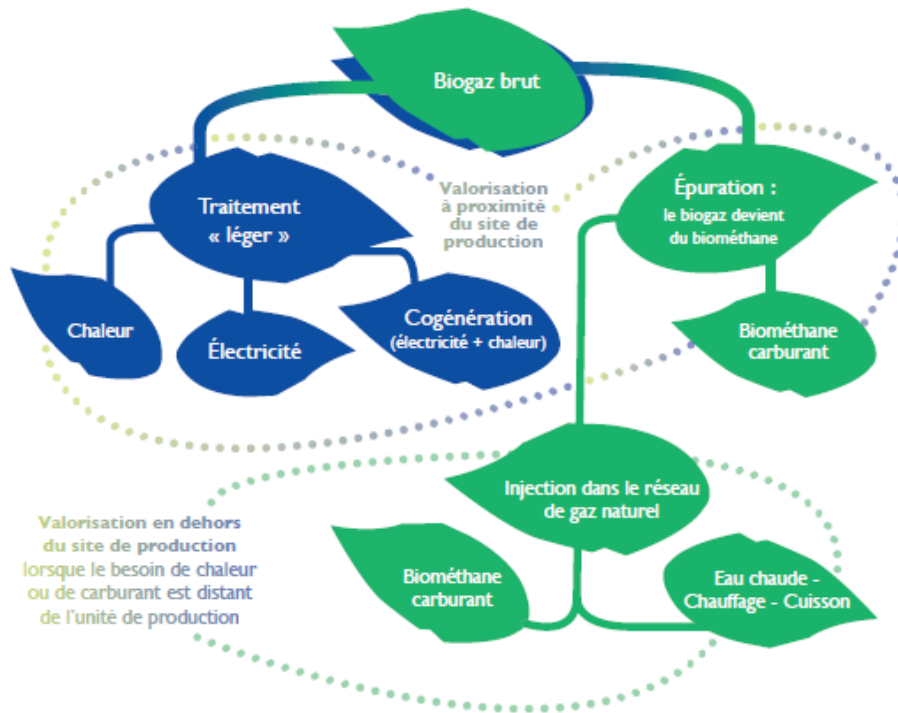
Ce chapitre dresse dans un premier temps l’état des lieux de la méthanisation agricole en France et en région Occitanie. Puis, une seconde partie précise les processus ainsi que les facteurs d’influence de la méthanisation. Parmi ces facteurs d’influence, sont notamment abordés les phénomènes d’inhibition à l’ammoniac pouvant survenir lors de la digestion de substrats azotés. La troisième partie permet ensuite d’introduire les procédés de méthanisation ainsi que les moyens de prévention technique et technologique permettant de limiter les effets néfastes de ces inhibitions sur leur fonctionnement. Enfin, après avoir explicité les problèmes scientifiques majeurs auquel le développement de la filière de méthanisation agricole est confronté, la dernière partie de ce chapitre présente les objectifs scientifiques de cette thèse.

### I.2. La méthanisation

La méthanisation, autrement appelée digestion anaérobie, est un phénomène naturel au cours duquel des micro-organismes dégradent de la matière organique en l’absence d’oxygène. Ce phénomène a été découvert en 1778 par le chercheur Alessandro VOLTA qui constata les émanations d’un gaz inflammable, le méthane, à la surface du lac Maggiore en Italie. Après quelques études il comprit que ce gaz provenait de la décomposition des plantes et de la vase contenues dans les sédiments du lac. La méthanisation a ensuite été étudiée par Louis PASTEUR puis par Antoine LAVOISIER avant d’être finalement appliquée aux traitements d’eaux usées à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Elle est aujourd’hui mise en œuvre dans des procédés de traitement de déchets organiques issues d’eaux usées, de déchets alimentaires, de déchets de collectivités ou d’industries agro-alimentaires et des résidus d’exploitations agricoles (élevages et cultures). La dégradation de ces matières organiques s’opère dans des digesteurs et génère :

- Un produit humide riche en composés azotés et en matière organique partiellement stabilisée, appelé digestat;
- Un mélange gazeux, appelé biogaz, saturé en eau et composé d’environ 50% à 70% de méthane (CH<sub>4</sub>), de 30% à 50% de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et de quelques traces de différents gaz (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S).

Ce biogaz constitue une source d’énergie et peut être valorisé de différentes manières comme illustré sur la Figure I-1.



**Figure I-1 : Les différents voies de valorisation de biogaz (ADEME, 2014)**

Le niveau de traitement du biogaz dépend du type de valorisation choisi. La combustion du biogaz en vue de sa valorisation sous forme d'électricité et/ou de chaleur nécessite la condensation de la vapeur d'eau qu'il contient ainsi qu'une étape de désulfuration. La conversion du biogaz en biométhane nécessite quant à elle une épuration plus poussée. En effet, pour être injecté dans le réseau de gaz naturel, le taux de pureté du biométhane doit être au minimum de 97%. Pour cela le CO<sub>2</sub> doit être séparé du méthane ce qui peut être réalisé par une étape de séparation membranaire, d'absorption par lavage à l'eau ou aux amines, d'adsorption gaz-solide ou encore par cryogénie.

Le second produit de la digestion qu'est le digestat brut a une forte valeur agronomique car il constitue une source importante de fertilisant et d'amendement organique. Le digestat brut peut être épandu sur sols selon un plan d'épandage ou peut subir une étape de séparation de phase liquide-solide. La fraction liquide du digestat contient la majeure partie de l'azote et du phosphore minérale tandis que le digestat solide représente une importante source de carbone. Dans le cas de la méthanisation agricole, les digestats (brut, liquide ou solide) peuvent sortir du statut de déchets lorsqu'ils répondent à un cahier des charges autorisant leur mise sur le marché (« DigAgri1\* » ou « DigAgri2, DigAgri3<sup>†</sup> »).

\* Arrêté du 13 juin 2017 approuvant un cahier des charges pour la mise sur le marché et l'utilisation de digestats de méthanisation agricoles en tant que matières fertilisantes. NOR : AGRG1617680A

† Arrêté du 8 août 2019 approuvant deux cahiers des charges pour la mise sur le marché et l'utilisation de digestats de méthanisation agricole en tant que matières fertilisantes. NOR : AGRG1926797A



### I.3. Contexte et état des lieux de la méthanisation en France

#### I.3.1. Enjeux climatiques

Depuis le basculement des sociétés dans la révolution industrielle au cours du 19<sup>ème</sup> siècle et pour répondre à un essor démographique global, les activités anthropiques telles que l’industrie, le transport ou encore l’agriculture n’ont cessées de se développer. L’expansion et l’intensification de ces activités, associées à la consommation de carburants fossiles et la déforestation, entraînent encore aujourd’hui une augmentation rapide et sans précédent des émissions de gaz à effet de serre (GES) (principalement le dioxyde de carbone : CO<sub>2</sub> ; le protoxyde d’azote : N<sub>2</sub>O et le méthane : CH<sub>4</sub>). En conséquence de la hausse de ces émissions dans l’atmosphère, le monde connaît un réchauffement climatique croissant. Ce réchauffement que l’on qualifie même de dérèglement altère le fonctionnement général du climat (accroissement de la fréquence des évènements extrêmes), le fonctionnement des écosystèmes (extinction d’espèces) et certaines activités humaines (rendements agricoles), avec des effets variables selon les régions du globe (Lescarmontier et al., 2019). La société actuelle prend de plus en plus conscience de l’urgence climatique à laquelle elle doit faire face. Un accord international (accord de Paris) a été ratifié en 2015 par 195 pays, responsables de 90% des émissions de GES, avec pour objectif principal de contenir la hausse des températures à 1,5 °C par rapport aux niveaux préindustriels. Le Haut Conseil pour le Climat relatait dans son rapport annuel de juin 2019 que le réchauffement planétaire avait déjà atteint 1 °C en 2018 (Haut Conseil pour le CLIMAT, 2019).

En France, depuis l’année 2018, l’agriculture est le deuxième secteur le plus émetteur de GES atteignant 85 Mt éqCO<sub>2</sub> soit 19% des émissions totales en 2019 (Haut Conseil pour le CLIMAT, 2020). Ces émissions proviennent de l’élevage, des cultures et des tracteurs, engins et chaudières agricoles. L’une des spécificités des émissions agricoles est qu’elles sont en partie d’origines biologiques. Le CH<sub>4</sub> (45% des GES de l’agriculture en CO<sub>2</sub>éq) provient principalement de la fermentation entérique des ruminants mais également des déjections et de leur gestion. Les émissions de protoxyde d’azote (N<sub>2</sub>O) (43%), résultent de transformation de l’azote après la fertilisation des sols par des réactions biologiques de dénitrification/nitrification. Ces dernières tendent à être réduites avec l’application de bonnes pratiques de culture comme l’implantation de cultures intermédiaires. Ces cultures sont des couverts de plantes destinées à piéger les nitrates et à conserver une partie du carbone du sol entre deux cultures de ventes.

De manière générale, les émissions de GES du secteur agricole peuvent être réduites grâce à une meilleure gestion des déchets organiques et leur valorisation à travers un processus de méthanisation. Cette opération de digestion anaérobie en réacteur fermé permet de produire un biogaz et de limiter les rejets dans l’atmosphère de GES issus des dégradations biologiques incontrôlées des effluents d’élevage lors de leur stockage.

De plus, les recours aux engrais minéraux de synthèse peuvent être réduits en valorisant par épandage la fraction liquide des digestats riches en azote ammoniacal. Enfin, dans le cas d’une valorisation du biogaz en cogénération, la chaleur produite peut être recyclée pour chauffer des bâtiments et ainsi réduire leur consommation en énergies fossiles.

### I.3.2. Contexte législatif français

Le comportement volontariste de la France vers la transition énergétique se traduit par l’instauration de lois et de mesures qui, au fil des gouvernements, définissent des objectifs et des directives pour le développement des énergies renouvelables sur le territoire. Afin de répondre aux objectifs définis dans les différents textes, dont les principaux sont présentés sur la Figure I-2, l’État articule des dispositifs d’accompagnement et de soutien à la filière de méthanisation. Des exemples de dispositifs mis en place sont l’obligation d’achat de l’électricité ou du biométhane produit, des tarifs d’achat garantis, des aides à l’investissement mais également des assouplissements de la réglementation et des procédures de mise en place d’installations. Ces aides varient selon la taille des installations et sont vouées à s’atténuer au fil des années (ADEME and Observ’ER, 2021; GRDF, 2021).



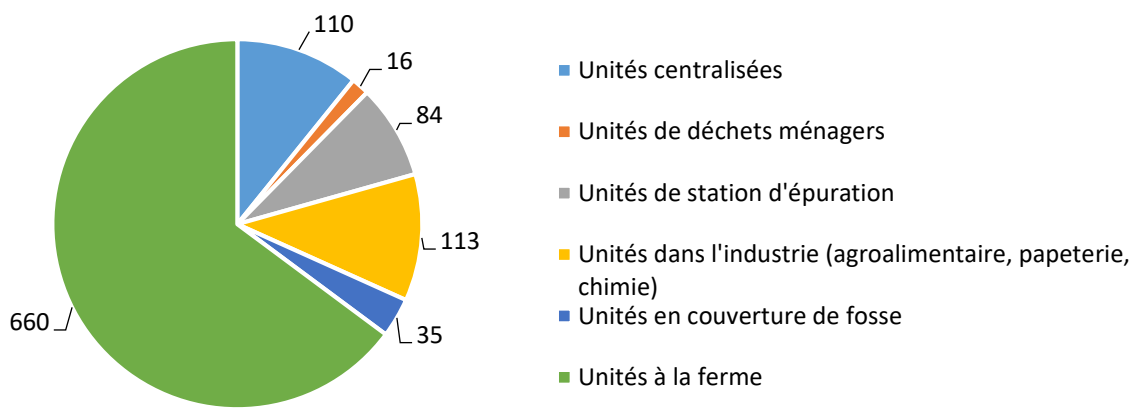
**Figure I-2 : Principaux plans d’action et textes de lois mis en place pour soutenir le développement de la filière de méthanisation en France**

---

<sup>‡</sup> LOI N° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte. NOR DEVX1413992L

### I.3.3. État des lieux de la méthanisation agricole en France

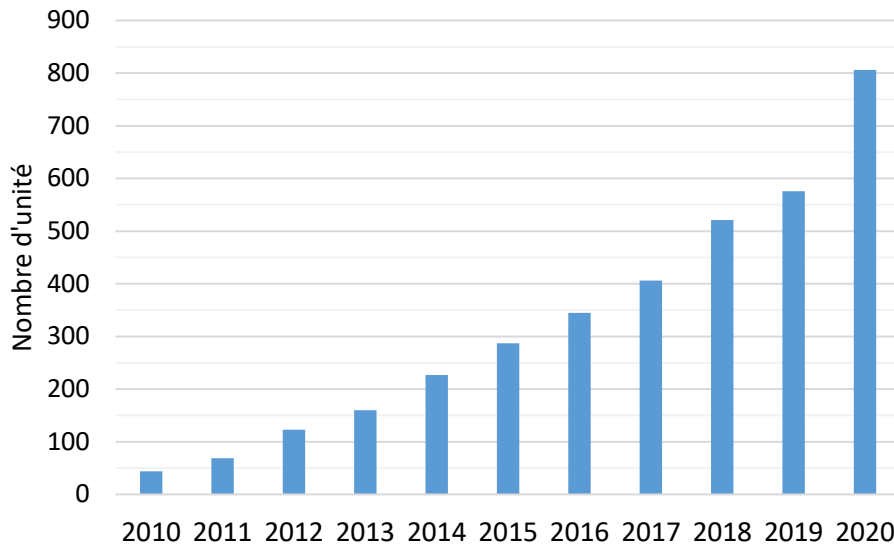
D’après la base de données SINOE®, au 1<sup>er</sup> janvier 2021, 1018 unités de méthanisation étaient installées sur le territoire français (ADEME and Observ’ER, 2021). Parmi ces unités, deux tiers valorisent le biogaz produit dans des moteurs à cogénération assurant une production d’électricité en 2020 de 1,3 TWh. Le tiers restant est majoritairement partagé entre des unités de valorisation par injection de biométhane dans le réseau de gaz et des unités de valorisation en chaleur seule (ADEME and Observ’ER, 2021). Comme illustré par la Figure I-3, au 1<sup>er</sup> janvier 2021 la France comptabilisait 660 unités de méthanisation à la ferme ou dites centralisées (traitement dans une même installation de déjections d’élevages et de déchets provenant notamment des industries agro-alimentaires).



**Figure I-3 : Répartition par secteur des unités de méthanisation installées en France au 1er janvier 2021 [6]**

L’évolution du parc de méthaniseurs à la ferme croît d’année en année avec le passage d’une centaine d’unités installées en 2012 à 281 installations à la fin de l’année 2016 (Thual, 2017) puis 532 au 1<sup>er</sup> janvier 2020. Malgré cela, l’objectif du plan EMMA d’avoir sur le territoire un total de 1 000 méthaniseurs en fonctionnement à la ferme en 2020 n’a pas été atteint (Figure I-4). Néanmoins, basés sur l’évolution des régimes alimentaires de la population, de l’agroécologie ou encore de l’usage des terres, des travaux prospectifs tels que le scénario Afterre2050 ou le scénario énergie-climat réalisé par l’ADEME, soulignent l’important potentiel de gisement et de développement de la filière.

<sup>§</sup> Décret N° 2020-456 du 21 avril 2020 relatif à la programmation pluriannuelle de l'énergie. NOR : TRER2006667D



**Figure I-4 : Évolution du parc d'unités de méthanisation à la ferme et centralisées en France d'après les données de l'ADEME 2021 [6]**

En 2013, dans une étude réalisée par les bureaux d'étude SOLAGRO et INDIGO pour le compte de l'ADEME, le gisement global mobilisable pour la méthanisation à l'horizon de 2030 a été évalué à 130 millions de tonnes de matière brute soit 4,8 MTep d'énergie primaire en production de biogaz (SOLAGRO and INDDIGO, 2013). Ce gisement serait issu à 90% de ressources agricoles. L'actualisation du scénario énergie-climat produit par l'ADEME en 2017 a confirmé ces tendances avec une évolution du gisement mobilisable équivalent à 6 MTep en 2035 jusqu'à 8 MTep en 2050. Pour exploiter un tel gisement, il est supposé l'installation de 400 méthaniseurs par an d'ici à 2035 ce qui correspondrait à un total d'environ 6 600 méthaniseurs. Enfin, à travers l'actualisation du plan pluriannuel de l'énergie de 2020, l'état continue d'apporter son soutien à la filière de production et d'injection de biométhane dans le réseau de gaz (dispositifs de financement, tarifs de rachat). La capacité des installations (méthanisation, gazéification, power-to-gas) injectant du biométhane dans le réseau de gaz naturel s'élevait à 4 TWh à la fin de 2020, le PPE souhaitant porter cette capacité à 6 TWh en 2023.

De son côté, la région Occitanie a pour ambition de devenir la première région française à énergie positive d'ici 2050 et planifie dans un « Schéma Régional Biomasse » (SRB) approuvé en février 2020, l'évolution des bioénergies dans le mix énergétique régional. Basé sur le scénario Afterre2050, ce plan prévoit une évolution des habitudes alimentaires vers une réduction de la consommation de viande au profit de la consommation de protéines végétales, de fruits et de légumes. Ce plan inclut également une évolution de la gestion des sols et de l'utilisation de cultures intermédiaires. Sur la base de ces hypothèses et au regard des bénéfices agronomiques et écologiques qu'apporte la méthanisation, le nombre d'installations pourrait passer de 34 en 2019 à 328 d'ici 2030 sur le territoire occitan.

Le SRB envisage que deux tiers des unités pourraient injecter du biométhane dans le réseau de gaz et que le tiers restant produirait de l’énergie par cogénération.

Cependant, malgré des objectifs ambitieux en lien avec un potentiel de gisement important, la filière de méthanisation souffre encore d’un certain nombre de verrous qui freinent son développement.

### I.3.4. Les verrous au développement de la méthanisation

Les freins au développement de la filière de méthanisation en France sont de plusieurs types : scientifique, technologique, économique, sociétal, géographique, organisationnel et financier (ADEME, 2017).

A contrario de l’Allemagne, la France a fait le choix de ne pas se tourner vers les cultures principales à vocation énergétiques (en remplacement des cultures alimentaires) en limitant leur approvisionnement à 15% du tonnage brut entrant par méthaniseur. D’un point de vue économique, la rentabilité de la méthanisation est la motivation première des porteurs de projets à la ferme. La méconnaissance de l’impact économique et le manque de gestion du risque associé pour un exploitant qui investit dans une solution de méthanisation est un frein à l’investissement. Il se rajoute à cela une réticence des banques à financer les projets par méconnaissance du secteur. Ces verrous sont en réalité à mettre en lien avec les obstacles scientifiques et techniques que sont entre autres, le manque de compréhension fine des phénomènes régissant la méthanisation et le manque d’outils de gestion et de contrôle des procédés de digestion. Ces problématiques sont souvent la cause de dysfonctionnement et parfois de l’arrêt de digesteurs et sont notamment dues à :

- La complexité des phénomènes biologiques, biochimiques, des équilibres physico-chimiques et de leurs corrélations ;
- La sensibilité des micro-organismes à leur environnement (pH, température, ...) et à un grand nombre de composés toxiques (ammoniac, métaux lourds, acides gras volatils, sulfure d’hydrogène et autres).

Enfin, l’acceptation sociétale est également une condition nécessaire au bon déroulement des projets. Les possibles nuisances sonores et olfactives que peuvent causer le fonctionnement ou l’approvisionnement des unités de méthanisation ainsi que le manque de communication entre les porteurs de projet et les citoyens peuvent effectivement conduire à l’arrêt prématuré des projets de méthanisation.

En lien avec les verrous scientifiques identifiés précédemment, la partie suivante de ce chapitre tend à illustrer la complexité des processus biochimiques régissant la méthanisation. Il s’agira également de comprendre dans quelle mesure la fragilité des écosystèmes impliqués dans ces processus peut rendre un procédé de digestion potentiellement instable.

## I.4. Processus et facteurs d’influence de la méthanisation

### I.4.1. Les processus de la méthanisation

La méthanisation est une succession de réactions biologiques au cours desquelles un substrat complexe est progressivement dégradé et transformé essentiellement en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (Figure I-5). Ces réactions biologiques sont assurées par différents micro-organismes dont les conditions optimales de croissances peuvent être différentes. Dans un méthaniseur l’ensemble des processus de digestion a lieu en même temps. Les milieux de digestion sont des milieux hétérogènes tri-phasiques (solide-liquide-gazeux) au sein desquels se mélangent des composés organiques et inorganiques solubles et solides et des micro-organismes. Les diverses interactions physico-chimiques et biologiques existant entre ces différentes espèces rendent compte de la complexité de caractérisation des milieux de digestion.

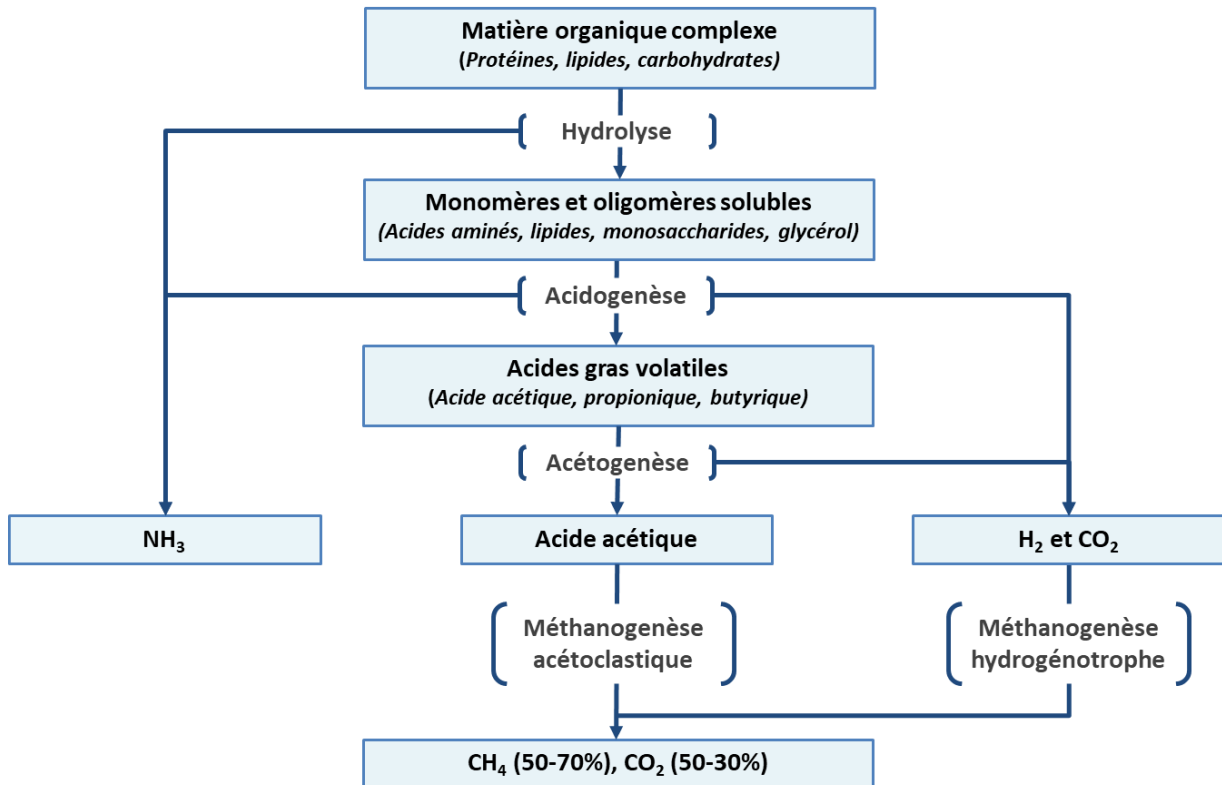


Figure I-5 : Schéma simplifié des processus biologiques de méthanisation

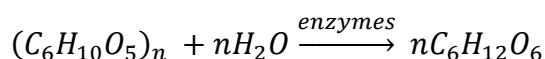
#### I.4.1.1. L’hydrolyse

L’hydrolyse est la première étape du processus de méthanisation. Elle consiste en une étape extracellulaire de dépolymérisation enzymatique de la matière organique complexe solide (carbohydrates, lipides et protéines) en monomères et dimères solubles (Batstone et al., 2002; Lohani and Havukainen, 2018; Moletta, 2015). Dans la majorité des effluents d’élevage tels que les fumiers, la matière organique complexe, majoritairement composée de matière lignocellulosique non digérée, se trouve à l’état solide.

Elle ne peut pas être assimilée de la sorte et doit être hydrolysée afin que les monomères constitutifs du substrat puissent franchir les membranes cellulaires bactériennes des micro-organismes fermentaires.

Le groupe de micro-organismes hydrolytiques/acidogènes est composé de bactéries de type anaérobie stricte et facultative (Lohani and Havukainen, 2018; Moletta, 2015). Les réactions d’hydrolyse sont catalysées par des enzymes telles que les cellulases, les protéases et les lipases, excrétées par les micro-organismes (Parawira, 2012).

- La réaction d’hydrolyse va donc transformer les protéines en différents acides aminés (Sanders, 2001).
- Les lipides sont dégradés principalement en acides gras à longues chaînes (AGLC) et en glycérol (Batstone et al., 2002).
- Les hydrates de carbones (type cellulose, hémicellulose) seront dissociés en glycérol et en monosaccharides (glucose, galactose) (Sanders et al., 2000). La réaction d’hydrolyse des sucres peut être représentée par l’équation suivante :



Il est admis, dans la littérature, que l’étape d’hydrolyse est l’étape cinétiquement limitante des processus de digestion des substrats complexes (Batstone et al., 2002; Ma et al., 2013; Mao et al., 2015; Vavilin et al., 2008). C’est notamment le cas pour les composés lignocellulosiques au sein desquels l’emprisonnement de la cellulose et de l’hémicellulose dans la matrice de la lignine rend ces substrats difficiles d’accès aux bactéries hydrolytiques et leurs enzymes (Chandra et al., 2012; Li et al., 2018; Schroyen et al., 2018). La faible bio-accessibilité de la biomasse à ces métabolites limite à la fois la dégradabilité du substrat et la vitesse à laquelle la matière solide est hydrolysée (Bareha et al., 2018). Ainsi, bien que la matière lignocellulosique soit l’une des ressources les plus abondantes pouvant être utilisées en méthanisation, sa résistance à l’hydrolyse peut nécessiter des prétraitements enzymatiques (Parawira, 2012), thermiques (Liu et al., 2020) ou encore chimiques (Li et al., 2014).

### I.4.1.2. L’acidogénèse

L’acidogénèse est définie comme étant l’étape au cours de laquelle les produits de l’hydrolyse sont convertis principalement en une variété d’acides gras volatils (AGV). Cela inclut la dégradation des sucres simples et des acides aminés solubles principalement en acide acétique et acide propionique mais également en acide butyrique et acide valérique (Batstone et al., 2002). L’acidogénèse du glycérol résulte par ailleurs en une production d’acétate et de dihydrogène. Le Tableau I-1 illustre l’exemple de réaction d’acidogénèse de sucre simple. Enfin, c’est au cours de l’acidogénèse des acides aminés qu’est majoritairement produit l’ammoniac.



**Tableau I-1 : Réactions d’acidogénèse du glucose**

Produits de l’acidogénèse	Réactions
Acide acétique	$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$
Acides acétique et propionique	$3 C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4 CH_3CH_2COOH + 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 2 H_2O$
Acide butyrique	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 2 H_2$

La flore acidogène, responsable des étapes d’hydrolyse et d’acidogénèse, possède une croissance rapide comparativement aux suivantes.

#### I.4.1.3. L’acétogénèse

L’acétogénèse est l’étape au cours de laquelle les AGV, les alcools et des AGLC sont transformés en acide acétique, en dihydrogène et en dioxyde de carbone (Batstone et al., 2002). La voie métabolique prédominante de cette étape est l’acétogénèse hétérofermentaire (Almeida Streitwieser, 2017; Batstone et al., 2002). Des exemples de réaction s’opérant pendant cette étape sont présentés dans le Tableau I-2.

**Tableau I-2 : Exemples de réactions d’acétogénèse hétérofermentaire**

Substrats	Réactions
Propionate	$CH_3CH_2COOH + 2 H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3 H_2$
Butyrate	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 H_2$
Palmitate	$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14 H_2O \rightarrow 8 CH_3COOH + 14 H_2$

L’acétogénèse hétérofermentaire n’est thermodynamiquement possible que pour de très faibles concentrations en dihydrogène. La régulation de concentration en  $H_2$  est en fait assurée par la symbiose entre les bactéries acétoclastiques productrices d’ $H_2$  et les *Archea* méthanogènes productrices de  $CH_4$  (voir partie I.4.1.4. ). Cette synergie est appelée relation syntrophique (Gourdon, 2002).

#### I.4.1.4. La méthanogénèse

La méthanogénèse est la dernière étape du processus de digestion anaérobie. Elle est assurée par les micro-organismes méthanogènes de type anaérobie stricte appartenant à une classe de bactéries particulières nommée les Archées (Patel et al., 2017). La méthanogénèse acétoclastique est responsable de la transformation de l’acétate en méthane comme illustrée par la première réaction du Tableau I-3. En digesteur anaérobie, cette étape est à l’origine de 60 à 70% du méthane produit (Moletta, 2015; Patel et al., 2017).

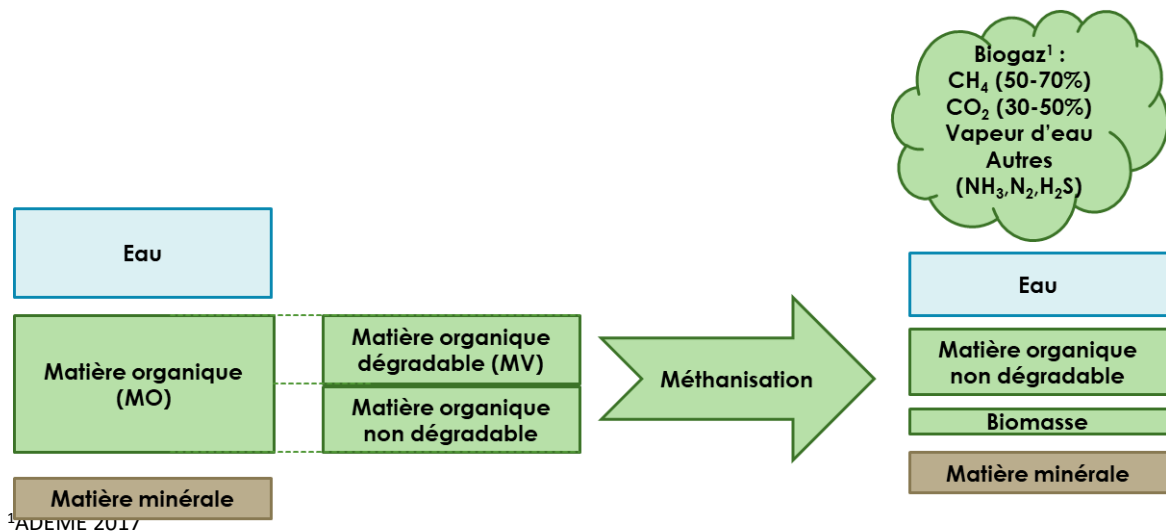
La méthanogenèse hydrogénotrophe est la voie par laquelle du dioxyde de carbone est réduit par de l’hydrogène pour former du méthane. Cette réaction est décrite par la seconde réaction du Tableau I-3. Les méthanogènes se caractérisent, tout comme les acétogènes, par un développement lent, un caractère anaérobie strict et une forte sensibilité au pH et à la concentration en ammoniac.

**Tableau I-3 : Réactions de méthanogenèse**

Type de méthanogenèse	Réactions
Acétoclastique	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
Hydrogénotrophe	$4 H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$

### I.4.2. Potentiel méthanogène des matières organiques

Comme illustré sur la Figure I-6, un substrat est composé d’une fraction aqueuse, d’une fraction organique et d’une fraction minérale. L’ensemble de ces éléments représente la matière brute (MB) du substrat tandis que la matière organique et la matière minérale constituent la matière sèche (MS). La matière organique peut être décomposée en une fraction biodégradable, aussi appelée matière volatile (MV), et en une fraction non dégradabile.



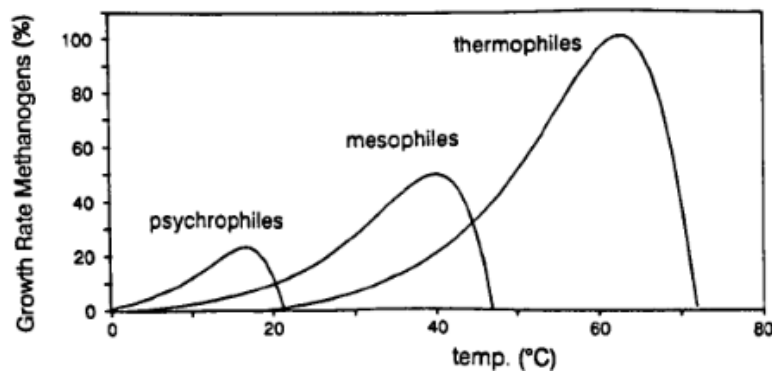
**Figure I-6 : Schéma global du bilan de la méthanisation inspiré de Moletta, 2015 (MO : Matière Organique ; MV : Matière Volatile)**

Le potentiel méthanogène d’un substrat correspond à la quantité maximale de méthane qu’il est possible de produire si toute la matière biodégradable qu’il contient était réellement dégradée. Afin de faciliter la comparaison entre les substrats, le potentiel méthanogène est souvent exprimé en Nm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> par unité de masse de MS ou de MV.

### I.4.3. Facteurs influençant la méthanisation

#### I.4.3.1. La température

L’un des facteurs influençant l’efficacité et la robustesse de la méthanisation est la température. D’un point de vue industriel, trois plages de température sont utilisées en digestion anaérobie : psychrophile (4-15°C), mésophile (20-40°C) et thermophile (45-70°C) (Batstone et al., 2002). En fonction de la température opératoire du procédé, l’inoculum choisi ne sera pas le même car les flores microbiennes qui s’y développent sont différentes. Les groupes méthanogènes mésophiles ont une température optimale de croissance qui se situe aux alentours de 35°C (Batstone et al., 2002) tandis que les micro-organismes thermophiles ont une température optimale de croissance proche de 55°C (Batstone et al., 2002; Suryawanshi et al., 2010). La Figure I-7 ci-dessous illustre la croissance relative des différents groupes de méthanogènes (psychrophile, mésophile et thermophile).



**Figure I-7: Variations du taux de croissance relatif des bactéries méthanogènes en fonction de la température (Batstone et al., 2002)**

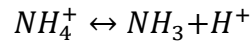
Les vitesses de croissance des méthanogènes illustrées ci-dessus suivent une loi d’Arrhenius jusqu’à atteindre un optimum (40°C pour les mésophiles et 65°C pour les thermophiles) avant de chuter drastiquement. Une augmentation de température peut également engendrer une modification des voies métaboliques et une augmentation du taux de mortalité des micro-organismes (Batstone et al., 2002).

La température influe également sur les équilibres thermodynamiques tels que les équilibres acidobasiques et les équilibres de solubilisation des gaz ainsi que sur les phénomènes de transfert de matière.

#### I.4.3.2. L’ammoniac

L’azote ammoniacal est issu de la dégradation des protéines, des acides nucléiques et des urées, contenus dans la matière organique complexe, au cours des étapes d’hydrolyse et d’acidogénèse (Figure I-5) (Bareha et al., 2019; Batstone et al., 2002; Moletta, 2015). L’ammoniac est une base faible qui, en milieu aqueux, se trouve sous forme ionisée notée  $\text{NH}_4^+$  et sous forme dite libre notée  $\text{NH}_3$ .

L’équilibre acido-basique de ces deux espèces dépend directement du pH, de la température et de la force ionique du milieu. Il peut être écrit de la manière suivante :



Aux températures de 25°C et 55°C, les pKa du couple  $NH_4^+/NH_3$  sont respectivement de 9,25 et de 8,41 (Emerson et al., 1975). Une élévation de pH ou de température déplacera donc l’équilibre vers la formation de la forme libre de l’ammoniac. Par ailleurs, l’ammoniac  $NH_3$  est un composé volatil, dont la concentration en phase liquide dépend de l’équilibre thermodynamique liquide-vapeur entre cette dernière et la pression partielle en  $NH_3$  dans l’atmosphère gazeuse du digesteur.

L’ammoniac participe au pouvoir tampon du milieu de digestion au même titre que les ions bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) et permet de compenser une variation de pH engendrée par la surproduction d’acides tels que les AGV. L’azote est par ailleurs un élément constitutif des cellules des micro-organismes. C’est pourquoi l’ammoniac est un nutriment nécessaire à la croissance bactérienne. Une concentration en ammoniac total comprise entre 50 et 200  $mgN.L^{-1}$  est bénéfique à la croissance cellulaire (Rajagopal et al., 2013). Cependant, lorsque l’ammoniac est présent en trop forte concentration, il devient alors un inhibiteur de l’activité des archées méthanogènes, micro-organismes les plus sensibles aux composés toxiques (Borja et al., 1996; Chen et al., 2016; Gallert et al., 1998; Sung and Liu, 2003a). Une inhibition de la méthanogenèse par l’ammoniac peut ainsi causer une accumulation d’AGV et engendrer une chute du pH. La chute de pH associée à cette accumulation d’acides peut également causer l’inhibition des processus de méthanisation (Chen et al., 2008). La synergie qui existe entre ces divers effets inhibiteurs peut engendrer la faillite globale du procédé de digestion (Tian et al., 2018). Ces interactions entre espèces reflètent toute la complexité du phénomène de méthanisation.

La forme ionisée de l’ammoniac ( $NH_4^+$ ) tout comme sa forme libre ( $NH_3$ ) présentent des effets inhibiteurs de l’activité des méthanogènes (Capson-Tojo et al., 2020). Néanmoins, il est largement admis dans la littérature que la forme la plus inhibitrice de l’ammoniac est sa forme libre  $NH_3$  (Capson-Tojo et al., 2020; Chen et al., 2014, 2008; Gallert et al., 1998; Jiang et al., 2019; Sprott and Patel, 1986; Wittmann, 1995; Zhang et al., 2014). Cependant, il n’existe pas un seuil unique de concentration critique en  $NH_3$  ou  $NH_4^+$  à partir duquel la production de méthane serait fortement inhibée. En effet, la sensibilité des méthanogènes dépend à la fois de la nature du substrat, du consortium de méthanogènes évoluant dans le méthaniseur, des conditions opératoires telles que le pH ou la température, du temps de séjour dans le digesteur et surtout du niveau d’acclimatation des micro-organismes (Capson-Tojo et al., 2020; Yao et al., 2017a). L’acclimatation consiste à exposer la biomasse à des concentrations croissantes d’un composé inhibiteur sur une longue période afin qu’ils s’adaptent et se renforcent vis-à-vis de ce dernier.

De nombreuses études ont ainsi été menées pour tenter d’estimer des seuils de concentration inhibitrice en  $\text{NH}_3$  ou en ammoniacque total (TAN) lors de la digestion de différents substrats (Jiang et al., 2019; Rajagopal et al., 2013; Yenigün and Demirel, 2013; Yuan and Zhu, 2016). L’importante disparité des résultats conduit à l’estimation de plages de concentrations inhibitrices en TAN (Tableau I-4).

**Tableau I-4 : Ordre de grandeur de concentration en ammoniacque total responsable d’une diminution de l’activité de biomasses méthanogènes**

Plages de concentrations inhibitrices		Sources
Sans acclimatation	1-3 gN.L <sup>-1</sup>	(Jiang et al., 2019; Rajagopal et al., 2013; Yenigün and Demirel,
Avec acclimatation	3-10 gN.L <sup>-1</sup>	2013)

Par ailleurs, Capson-Tojo et al. (2020) ont récemment mené une large étude bibliographique et proposent des valeurs types de concentrations en  $\text{NH}_3$  responsables d’une diminution de l’activité méthanogène de 50% (constante de demi-saturation). A partir de plus de 50 études expérimentales d’inhibition à l’ammoniac, ils ont identifié 6 clusters de données caractérisés par des conditions opératoires (température et pH) et des communautés microbiennes communes. Chaque cluster rend compte d’un niveau de sensibilité différent de la flore méthanogène à l’ammoniac libre et se caractérise par une valeur de constante de demi-saturation en  $\text{NH}_3$  (Tableau I-5). Il peut être noté que les méthanogènes thermophiles sont plus résistants que les méthanogènes mésophiles.

**Tableau I-5 : Caractérisation des clusters d’inhibition à  $\text{NH}_3$  tirée de Capson-Tojo et al. 2020 : valeurs de constante de demi-saturation en  $\text{NH}_3$ , concentration médiane en TAN, température médiane, pH médian, et source de substrat principale**

Cluster	$S_{\text{NH}_3}$ (mgN.L <sup>-1</sup> )	$S_{\text{TAN}}$ (gN.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	pH	Substrat principal
1	39	4,8	37	7,2	Acétate
2	84	3,3	37	7,5	Acétate
3	208	4,0	37	7,7	Fumier
4	458	4,9	38	7,8	Fumier
5	1082	6,0	55	7,9	Fumier
6	2565	5,4	55	8,1	Fumier

L’ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) a un pouvoir inhibiteur plus faible que l’ammoniac  $\text{NH}_3$  et cela se traduit par des seuils de concentration inhibitrice plus hauts. En effet, Benabdallah El Hadj et al. (2009) relèvent une valeur de constante de demi-saturation en  $\text{NH}_4^+$  de méthanogènes de  $5,6 \text{ gN.L}^{-1}$  lors de la digestion thermophile de la fraction organique de déchets ménagers solides (Benabdallah El Hadj et al., 2009a). Deux autres études, mentionnent des valeurs de constante de demi-saturation de  $5 \text{ gN.L}^{-1}$  et de  $3,7 \text{ gN.L}^{-1}$  obtenues respectivement au cours de la digestion mésophile de boues de station d’épuration (Lay et al., 1998) et de la digestion mésophile de la fraction liquide de fumier porcin (Astals et al., 2018).

### 1.4.3.3. Le pH et l’alcalinité

Le pH est un paramètre essentiel au bon fonctionnement biochimique et physico-chimique du milieu de digestion anaérobie. Les milieux trop acides ou trop basiques altèrent les équilibres chimiques des réactions enzymatiques (Clark and Speece, 1971) et peuvent causer la destruction des enzymes ou la mort de la biomasse. Le pH a également un effet indirect sur le fonctionnement du système par la modification des équilibres chimiques des acides et bases faibles comme l’azote ammoniacal. En dernier lieu, le pH oriente les voies métaboliques des communautés microbiennes dès la première étape vers la formation de certains acides (Kumanowska et al., 2017).

Le pH optimal de la méthanisation se situe autour de la neutralité entre 6,8 et 7,2 (Ward et al., 2008). Les archées méthanogènes sont les plus sensibles aux variations de pH et présentent une gamme de pH optimal entre 6,8 et 7,5 (Klocke et al., 2007). Les bactéries acétogènes ont une forte activité pour un pH aux alentours de 7,2 (Gourdon, 2002). En deçà d’un pH de 6,5-6,6, la forte diminution de l’activité des groupes méthanogènes et acétogènes devant l’activité des bactéries hydrolytiques et fermentaires entraîne l’accumulation d’acides organiques dans le milieu de digestion (Gourdon, 2002; Ward et al., 2008). Cela sous-entend que les bactéries fermentaires responsables des phases d’hydrolyse/acidogénèse sont moins sensibles à des variations de pH. La biomasse hydrolytique peut fonctionner dans des gammes de pH acide de l’ordre de 4,5 à 5 (Kim et al., 2003; Kumanowska et al., 2017; Lin et al., 2013; Park et al., 2008) et même basique allant de 8 à 10 (Khan et al., 2016). Le pH optimal de ces bactéries reste cependant légèrement acide et proche de la neutralité autour de 6-7 (Dareioti et al., 2014; Jung et al., 2000; Wang et al., 2016). Une étude complémentaire estime que le pH optimal pour l’activité des bactéries acidogènes est compris entre 5,5 et 6,5 (Khan et al., 2016).

Un élément primordial pour le maintien du pH est l’alcalinité du digesteur. L’alcalinité d’un milieu aqueux est définie comme étant sa capacité à compenser une production d’acide par la consommation d’un proton. Dans le cas des milieux de digestion, elle est principalement assurée par les ions hydrogénocarbonates issus de la production de gaz carbonique. Enfin, comme dit précédemment, l’ammoniac participe également au pouvoir tampon du milieu de digestion.

### I.4.3.4. La teneur en eau

L’eau constitue le vecteur de transport des matières solubles et assure la diffusion des métabolites à travers les milieux poreux jusqu’aux cellules bactériennes (García-Bernet et al., 2011). Elle est également l’un des réactifs de la dégradation de la matière organique (Pommier et al., 2007). Dans les milieux de digestion hétérogènes solide-liquide, elle est présente sous deux formes :

- L’eau libre, non influencée par la présence de solides ;
- L’eau liée dont les propriétés en termes de pression de vapeur, enthalpie, entropie, viscosité et densité sont différentes du fait de ses liaisons chimiques et physiques avec le solide.

La répartition entre eau libre et eau liée est fonction de la nature et du taux de matière sèche du substrat ou du milieu de digestion (TS). Des études ont mis en avant l’impact négatif d’une augmentation de TS sur les effets de mélanges de la matière (Bollon et al., 2013; Zhang et al., 2016). En effet, une augmentation de TS induit, du fait de la perte d’eau libre, une diminution des effets de convection. Pommier et al., 2007 ont d’ailleurs observé au cours de la digestion de matières lignocellulosiques qu’une valeur de TS de 60% engendrait une chute drastique de la production de biogaz. D’autres articles relatent des taux de matière sèche limites de l’ordre de 30 à 35% (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Benbelkacem et al., 2015; Le Hyaric et al., 2012; Zhang et al., 2016). En plus de freiner le transport des métabolites vers les micro-organismes, ce phénomène peut engendrer l’apparition d’effets de surconcentrations locales d’espèces dissoutes telles que l’H<sub>2</sub> ou le CO<sub>2</sub> pouvant causer l’acidification des milieux et l’inhibition des processus de digestion. Ainsi, le taux de matière sèche optimal permettant d’obtenir la production la plus importante de biogaz varie entre 10% et 20% mais dépend de la nature du substrat et de l’efficacité de mélange du digesteur (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Benbelkacem et al., 2015; Budiyo, 2010; Chiumenti et al., 2018; Le Hyaric et al., 2012). De manière générale, une augmentation du taux de matière sèche induit dans le milieu de digestion :

- une diminution de la cinétique apparente de l’hydrolyse (Vavilin et al., 2008, 1996) ;
- une atténuation des effets de mélange et une diminution des coefficients de diffusion des métabolites (Bollon et al., 2013; Zhang et al., 2016) ;
- une diminution de la bio-accessibilité de la biomasse aux métabolites (Bareha et al., 2019) ;
- une modification de l’activité méthanogène (Le Hyaric et al., 2012) ;
- une augmentation de la viscosité (Garcia-Bernet et al., 2011) ;
- l’apparition d’hétérogénéités de concentrations (André et al., 2018; Kothari et al., 2014) ;
- un effet de surconcentration des espèces dissoutes telles que l’ammoniac ou le CO<sub>2</sub>.

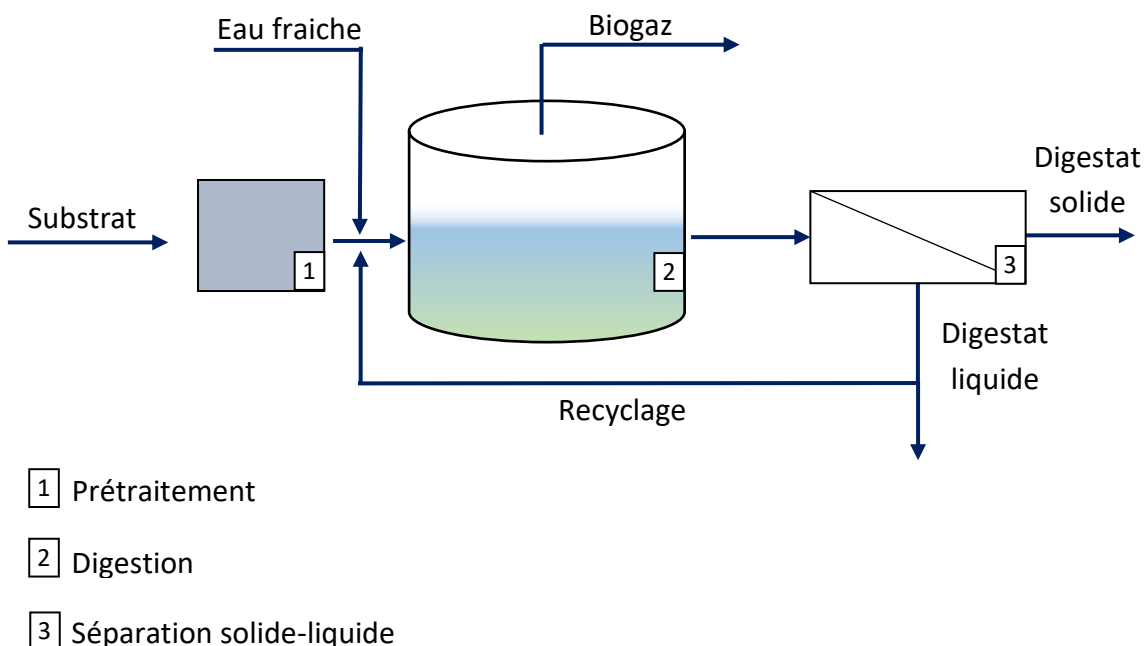
### I.4.3.5. Le rapport C/N

Le rapport carbone sur azote (C/N) de la matière organique reflète le niveau nutritif du substrat (Mao et al., 2015). Un fort ratio C/N rend compte d’une carence en azote, nécessaire pour le maintien et la croissance cellulaire. Le bon fonctionnement et la stabilité du processus de digestion anaérobie dépend aussi de ce paramètre. Un ratio C/N important induit également une faible vitesse de solubilisation des protéines menant à des concentrations en ammoniac relativement faibles (Mao et al., 2015). Si ce rapport est trop élevé, le substrat risque de ne pas fournir une quantité d’azote suffisante pour maintenir la croissance de la biomasse engendrant une plus faible production de méthane.

A contrario, un rapport C/N faible peut augmenter le risque d’inhibition à l’ammoniac. Diverses publications rapportent un ratio C/N optimal aux alentours de 25 ou se situant entre 20 et 35 pour un régime thermophile (Kothari et al., 2014; Mao et al., 2015; Zeshan et al., 2012).

## I.5. Technologie et fonctionnement des méthaniseurs

Malgré les différentes configurations et modes de fonctionnement qu’il est possible de rencontrer parmi les unités de méthanisation, le principe général du procédé est commun à toute installation. La Figure I-8 illustre ce principe. En premier lieu, le substrat brut subit en général une phase de prétraitement qui peut être biologique (Akyol et al., 2019), mécanique (broyage, mélange) (Moletta, 2015) ou encore thermique (McVoitte and Clark, 2019). Ce substrat, mélangé à de l’eau fraîche et/ou à des digestats liquides, constitue l’intrant qui va être dégradé au sein du méthaniseur. Le biogaz produit au cours de la digestion est traité selon la voie de valorisation choisie.



**Figure I-8 : Schéma de principe général d'une installation de méthanisation**



Une unité de séparation liquide-solide peut être placée en aval du digesteur afin de recueillir les fractions liquide et solide des digestats bruts. Ces résidus peuvent également subir une phase de post traitement (compostage ou séchage pour les digestats solides ; traitement de l’azote ammoniacal pour les digestats liquides) afin d’être valorisés en tant qu’amendements organiques ou engrais. Au cours de la phase de démarrage de l’installation, le méthaniseur estensemencé par l’introduction d’un inoculum contenant les micro-organismes responsables des processus de digestion.

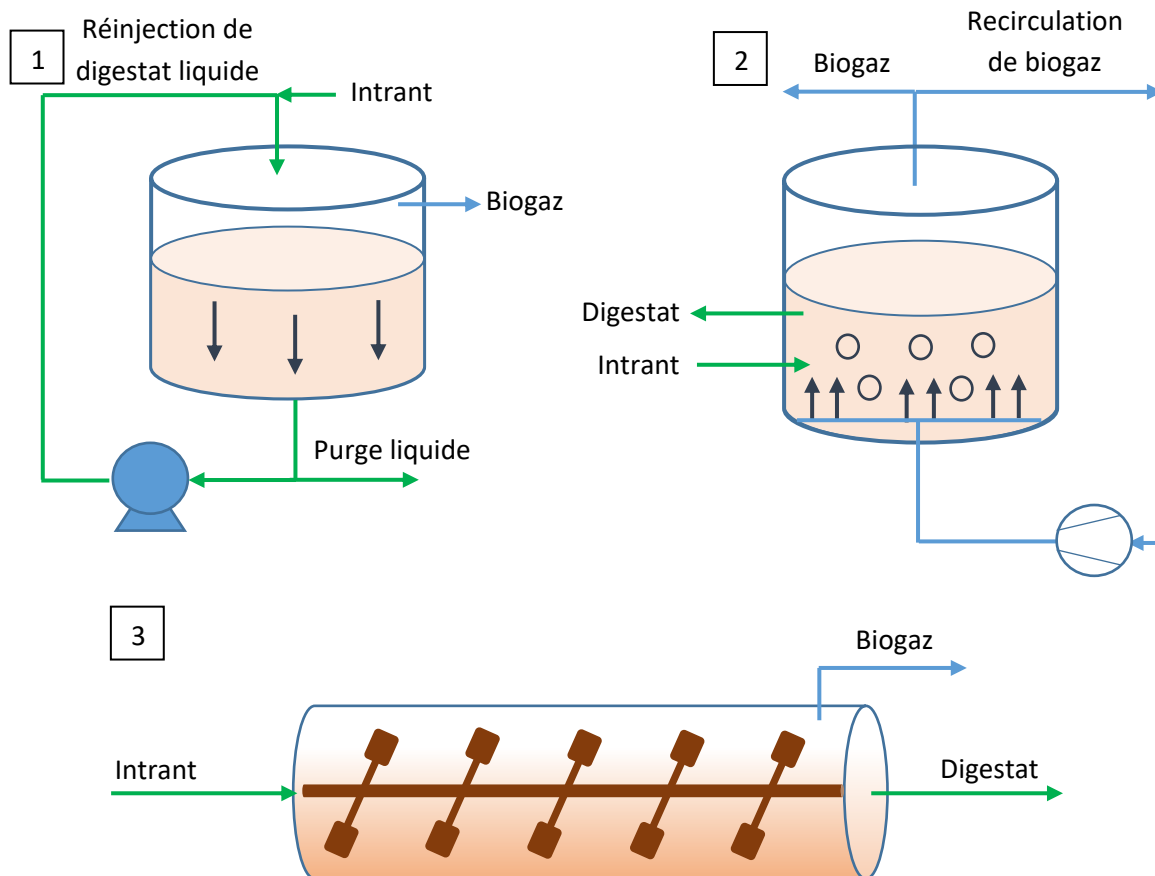
Il est possible de discriminer les procédés de méthanisation par :

- Leur mode de fonctionnement (continu ou discontinu, type d’agitation) ;
- Leur régime de température ;
- La siccité des intrants qui y sont traités ;
- Le séquençage ou non des phases de méthanisation ;

### I.5.1. Mode de fonctionnement général des méthaniseurs

Le fonctionnement de digestion en discontinu est basé sur la succession d’une phase de chargement suivie d’une phase de digestion puis d’une phase de déchargement du réacteur. Ce mode de fonctionnement est simple et permet une flexibilité d’approvisionnement mais les phases d’adaptations de la flore microbienne rendent la digestion plus lente avec des temps de séjour allant de 30 à 60 jours (Dumont and De Pas, 2011). En ce qui concerne les procédés discontinus, batch, le mélange est assuré par une recirculation des jus de méthanisation (fraction liquide des digestats) en haut de digesteur (André et al., 2018), comme illustré par le schéma n°1 de la Figure I-9. Le mélange est un paramètre crucial de la digestion car il permet l’homogénéisation du milieu et surtout il permet aux micro-organismes de rencontrer les métabolites dont ils ont besoin.

Le mode de fonctionnement en continu est le plus appliqué à grande échelle (Moletta, 2015). Dans ce cas, le digesteur est alimenté en continu et fonctionne à un régime stable dit régime nominal. En parallèle de cela, le soutirage des digestats est également effectué en continu afin d’assurer un volume utile constant (Moletta, 2015). Ce mode de fonctionnement représente un coût d’investissement plus important et est adapté pour des volumes de substrat à traiter conséquents. Les temps de séjour au sein de ces digesteurs sont compris entre 15 et 30 jours (Dumont and De Pas, 2011). Sur les procédés continus, l’agitation peut également être mécanique ou assurée par la recirculation de biogaz en pied de digesteur (André et al., 2018). Ceci est le cas des procédés continus VALORGA® et ARKOMETHA® illustrés par le schéma n°2 de la Figure I-9. Ce dernier mode d’agitation par rapport à l’agitation mécanique (schéma n°3) présente l’avantage de limiter le nombre d’arrêts pour maintenance et d’éviter des casses mécaniques dans le cas de digestion à forte teneur en matière sèche.



**Figure I-9 : Modes de mélange des procédés de digestion. Mélange par recirculation de digestat liquide (1), mélange par recirculation de biogaz (2), mélange mécanique (3)**

Enfin, dans chaque mode de fonctionnement une partie des digestats liquides peut être recyclée en tête de digesteur afin d'assurer l'approvisionnement de micro-organismes dans le milieu et d'éviter, dans le cas du fonctionnement en continu, un phénomène de lessivage de la biomasse. Ce phénomène apparait lorsque la vitesse de passage des micro-organismes au sein du digesteur est trop importante devant leur vitesse de croissance.

### I.5.2. Régime de température

Trois plages de température sont utilisées en digestion anaérobie : psychrophile (4-15°C), mésophile (20-40°C) et thermophile (45-70°C) (Batstone et al., 2002). Comme nous l'avons évoqué précédemment, la température a une influence sur les cinétiques de croissance microbienne ainsi que sur les cinétiques d'hydrolyse qui vont être favorisées à plus haute température (He et al., 2012; Veeken and Hamelers, 1999). Différentes études ont montré que le passage d'un régime mésophile à thermophile permet d'augmenter la vitesse de production de biogaz et le taux de dégradation du substrat traité (Carotenuto et al., 2016; K. Pandey and L. Soupir, 2012). Néanmoins, la majorité des installations fonctionnent en régime mésophile (Moletta, 2015), le régime thermophile demandant un surplus d'énergie.

Afin que le régime thermophile soit viable, il ne faut pas que la dépense énergétique supplémentaire engendrée soit supérieure à la production de biogaz gagnée entre le régime mésophile et thermophile. Le chauffage des réacteurs s’effectue grâce à une circulation d’eau chaude par l’intermédiaire d’enveloppes périphériques chauffantes ou de serpentins immergés. La mise à température de l’eau est assurée par l’utilisation d’une fraction du biogaz produit sur le site. Le tableau n°9 ci-après illustre les différences entre les régimes mésophile et thermophile (Membere and Sallis, 2018; Moletta, 2015; Sun et al., 2019; Suryawanshi et al., 2010). Par ailleurs, il est important de souligner qu’une température de fonctionnement élevée favorise la formation de composés inhibiteurs tels que l’ammoniac sous sa forme libre. Un digesteur fonctionnant en régime thermophile présentera donc un risque de dysfonctionnement plus élevé (Angelidaki and Ahring, 1994; Borja et al., 1996; Garcia and Angenent, 2009).

**Tableau I-6 : Comparaison entre les régimes mésophile et thermophile**

	Avantages	Inconvénients
<b>Mésophile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Procédé stable</li> <li>Consommation énergétique plus faible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vitesse de réaction plus faible (temps de séjours augmenté)</li> <li>Rendement de dégradation moyen</li> <li>Hygiénisation limitée</li> </ul>
<b>Thermophile</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hydrolyse accélérée</li> <li>Temps de séjours plus faible</li> <li>Production de biogaz améliorée</li> <li>Destruction des pathogènes et des parasites intestinaux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Demande énergétique plus importante</li> <li>Sensibilité du procédé</li> <li>Augmentation de la concentration en ammoniac et en AGV</li> <li>Déséquilibre des populations microbiennes</li> </ul>

### I.5.3. Fonctionnement en voie sèche et voie humide

Il existe deux voies de digestion que sont les procédés en voie humide (TS < 15%) et les procédés en voie sèche (TS > 15%) (André et al., 2018; Benbelkacem et al., 2013; Kothari et al., 2014; Moletta, 2015; Momayez et al., 2019). L’avantage majeur des procédés en voie sèche est la réduction de la taille des installations induite par la diminution de la consommation en eau fraîche. Cela permet également d’appliquer au méthaniseur une charge organique plus importante. Néanmoins comme il a été vu précédemment, l’augmentation du taux de matière sèche, notamment au-delà de 20% (Benbelkacem et al., 2015), peut avoir des conséquences négatives sur les équilibres et cinétiques microbiennes. Il devient alors intéressant et pertinent de coupler la digestion en voie sèche avec un régime de fonctionnement thermophile.

En effet, le régime thermophile permet d’augmenter les cinétiques d’hydrolyse ce qui contrebalance l’effet négatif d’une augmentation du taux de matière sèche sur cette dernière. D’autre part, la consommation énergétique pour maintenir la température du milieu est plus faible qu’en voie humide.

Des exemples de fonctionnement de méthaniseurs industriels, comme les procédés VALORGA®, KOMPOGAZ® ou encore ARKOMETHA®, ont montré la viabilité de la méthanisation en voie sèche (André et al., 2018).

**Tableau I-7 : Comparaison entre digestion en voie humide et digestion en voie sèche**

	Intérêts	Obstacles
<b>Digestion en voie sèche</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Chargement plus important</li> <li>Procédé plus compact</li> <li>Diminution de la consommation énergétique et d'eau fraîche</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesures en ligne difficile ou non adaptée</li> <li>Manque d'outils de prédiction et de contrôle</li> <li>Plus faible stabilité</li> <li>Milieu hétérogène</li> <li>Forte viscosité, difficulté d'agitation</li> <li>Diminution des cinétiques microbiennes</li> </ul>
<b>Digestion en voie humide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dilution des composés inhibiteurs</li> <li>Procédé robuste</li> <li>Milieu homogène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Quantité de digestat à traiter plus importante</li> <li>Forte consommation d'eau</li> <li>Besoin énergétique important</li> <li>Investissement, digesteur de grand volume</li> </ul>

### I.5.4. Digestion en une ou deux étapes

La stratégie de mise en œuvre de la digestion anaérobie de substrats dégradables est basée sur deux modes de procédé : les procédés en une ou deux étapes (Moletta, 2015). Dans un digesteur à une étape, l’ensemble des transformations microbiennes a lieu dans un seul réacteur. L’équilibre entre les populations d’acidogènes et de méthanogènes est alors fragile car ces groupes bactériens présentent des conditions de croissances optimales différentes notamment en termes de pH et de température.

Il a, pour cette raison, été étudié et proposé de séparer partiellement les étapes microbiennes dans deux digesteurs physiquement séparés nommés « Temperature Phased Anaerobic Digestion » (TPAD). Le premier réacteur réalise principalement l’hydrolyse et l’acidogénèse tandis que l’acétogénèse et la méthanogénèse sont réalisées dans un second digesteur.

L’intérêt est d’optimiser les conditions opératoires des réacteurs en fonction de la transformation microbienne qu’on y opère. Ainsi l’hydrolyse/acidogenèse peut être opérée en régime thermophile avec des températures allant de 55°C à 70 °C et à des pH voisins de 6. Cette stratégie permet d’accroître la cinétique de solubilisation et d’augmenter la quantité de substrats hydrolysés (Buffière et al., 2018a). Les méthanogènes, se développant davantage à un pH proche de la neutralité, évoluent dans le second digesteur pour des conditions de température plus douces (mésophile par exemple). Le Tableau I-8 suivant permet de comparer les deux modes de digestion.

**Tableau I-8 : Comparaison entre la digestion en une et deux étapes**

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénient</b>
<b>Digestion en une étape</b>	Procédé simple Investissement moins important	Difficulté d'optimisation des conditions opératoires
<b>Digestion en deux étapes</b>	Optimisation des conditions opératoires selon les phases de digestion Réduction du temps de séjour Meilleure stabilité Augmentation de la production de biogaz	Procédé plus onéreux

### I.5.5. Procédés de traitement de l’ammoniac

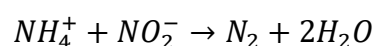
La majorité des solutions industrielles actuellement mises en place pour le traitement de l’ammoniac portent sur un traitement ex-situ des digestats liquides et visent à limiter les excédents en éléments fertilisants qu’ils contiennent en lien avec les réglementations environnementales (IFIP Institut du porc, 2017). L’intérêt croissant de l’industrie pour des solutions de gestion de la concentration en ammoniac au sein des digesteurs s’appuie sur les avancées de la recherche sur les traitements physiques, chimiques et biologiques de l’ammoniac.

La séparation membranaire de l’ammoniac libre représente une des solutions de traitement in-situ de l’ammoniac (Bayrakdar et al., 2017; Ortakci et al., 2019; Shi et al., 2019; Wang et al., 2018). Le principe de cette méthode est d’immerger des tubes de membrane polymérique hydrophobe perméable au gaz dans le milieu de digestion. Sous l’effet d’un gradient de concentration, l’ammoniac libre va alors diffuser à travers les pores de la membrane. Il est possible de coupler ce procédé à la récupération de l’ammoniac en faisant circuler une solution d’acide du côté du perméat. Cette technique est l’une des plus efficaces avec des pourcentages de récupération de l’ordre de 90% en ammoniac total.

Cependant, l’utilisation de cette technique induit des coûts et une fréquence élevée de maintenance en raison du colmatage des membranes. De plus, afin d’obtenir une efficacité satisfaisante, le milieu doit être liquide ce qui n’est pas le cas des milieux de digestion en voie sèche.

La précipitation de struvite est une technique non destructrice de l’azote et permet de former des composés fertilisants à valeur ajoutée (Uludag-Demirer et al., 2008; Wang et al., 2017). Cette approche consiste à forcer la précipitation d’un complexe d’ammonium magnésium phosphate hexahydrate ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) appelé struvite, par ajout d’ions  $Mg^{2+}$  et  $PO_4^{3-}$ . C’est un nutriment valorisable qui limite les effets néfastes de l’eutrophisation des sols. En effet, il s’agit d’un composé insoluble dans l’eau et dont la dégradation lente permet de temporiser la libération de l’azote. Ce mode de traitement permet d’atteindre des taux d’extraction de l’ordre de 70% en ammoniac total. Les principaux inconvénients de cette méthode sont cependant la possible incompatibilité entre les paramètres optimaux de formation de struvite (pH=9) et les paramètres optimaux de digestion (pH=7) et l’ajout de composés ioniques dans le milieu pouvant présenter une toxicité vis-à-vis de la biomasse active. Enfin les phases de séparation et de récupération sont peu abordées dans la littérature. Ceci s’avère être une contrainte non négligeable particulièrement dans le cas de digestion en voie sèche ou struvite et digestat solide sont difficilement séparables.

Le traitement biologique intervient majoritairement comme une solution de traitement ex-situ des digestats liquides de méthanisation (IFIP Institut du porc, 2017; Jiang et al., 2019). Ce traitement est principalement effectué par une succession d’étapes biologiques de nitrification et de dénitrification (aérobie/anoxie). Une seconde voie de traitement implique un consortium de bactéries oxydant l’ammonium en présence de nitrite (Kuenen, 2008) :

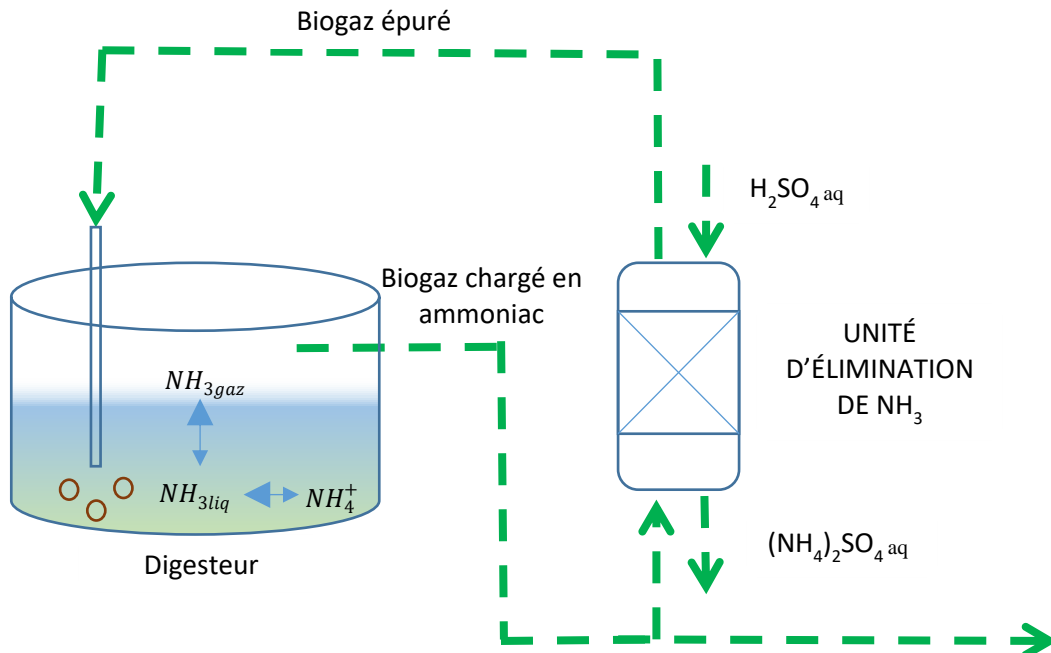


Cette opération peut être effectuée en anaérobie stricte mais le frein à l’introduction de telles bactéries dans un réacteur est leur taux de croissance très bas. Des essais ont montré la faible compétitivité de ces bactéries en traitement in-situ avec des pourcentages d’ammoniac total oxydé de l’ordre de 13 à 22% (Dong and Tollner, 2003) alors que 90 % de l’ammoniac peut être traité par cette méthode en fonctionnement ex-situ (Staunton and Aitken, 2015). Enfin, cette méthode implique une dégradation de l’azote ammoniacal qui n’est donc plus possible de valoriser.

Quelques études ont démontré la faisabilité du traitement de l’ammoniac par stripping d’air ou de biogaz. La technique de stripping consiste à injecter dans le milieu un flux gazeux pauvre en ammoniac. La pression partielle en ammoniac dans le ciel gazeux du réacteur va de ce fait diminuer. Selon la loi de Henry, l’ammoniac libre va transférer de la phase liquide vers la phase gazeuse. Or, d’après l’équilibre acido-basique du couple  $NH_4^+/NH_3$ , des ions ammonium vont être transformés en ammoniac libre par relargage d’ions  $H^+$  et ainsi de suite. Ainsi, cette méthode consiste à déplacer les équilibres liquide-gaz et acido-basiques dans le sens de la formation d’ammoniac libre en vue de sa désorption.

L’un des avantages de cette méthode est la possibilité de coupler l’extraction avec un lavage acide des gaz afin de recueillir l’azote sous une forme valorisable. La Figure I-10 permet de visualiser le fonctionnement d’un stripping de l’ammoniac in-situ assuré par la réinjection d’une fraction de biogaz épuré. Il est aussi envisageable de placer une phase de traitement entre un digesteur d’hydrolyse et un digesteur de méthanogenèse (Huang et al., 2019; Pedizzi et al., 2017). Cette technique est appelée « side-stream stripping ». Cette technique de traitement peut également être mise en œuvre pour le traitement ex-situ de digestat liquide. Cette dernière méthode présente l’avantage de pouvoir optimiser l’extraction de l’ammoniac en fonction du pH et de la température ( $\text{pH} > 9$  et  $T > 60^\circ\text{C}$ ) du milieu, chose qu’il n’est pas possible de faire sans perturber l’activité de la biomasse dans le cas du traitement in-situ de l’ammoniac (Yao et al., 2017b).

Outre des considérations environnementales liées à l’utilisation des digestats pour la fertilisation des sols, l’élimination de l’ammoniac in-situ s’avère intéressante lors de la digestion de substrats fortement azotés. En effet, il a été mis en évidence que la digestion mésophile de fumier de volaille seul pour des TS de l’ordre 20 % conduisait à une accumulation d’AGV résultant d’une inhibition par l’ammoniac (Bujoczek et al., 2000). Le stripping in-situ de l’ammoniac par une recirculation de biogaz a permis d’atteindre des rendements en méthane allant de  $195\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{MV}}$ , pour un TS de 25%, à  $250\text{mL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{MV}}$  pour un TS de 15%, comparables à des résultats obtenus en voie humide (Abouelenien et al., 2010; Bi et al., 2020).



**Figure I-10 : Schéma simplifié du principe du stripping in-situ de l'ammoniac suivi d'un lavage acide**

Cette technique a également été mise en place lors de la digestion de fumier bovin et a permis d'accroître la production de méthane d'un facteur 2,5 (Yao et al., 2017) en comparaison d'un système classique sans traitement de l'ammoniac.

Néanmoins, l’efficacité des extractions constatée en laboratoire est à nuancer car les temps de traitement ou les débits de gaz utilisés sont souvent importants devant la quantité de substrat à traiter. Les problématiques d’extrapolation et de consommation énergétique sont peu appréhendées dans la littérature. Une étude de stripping de digestat dans un volume de réacteur de 75L souligne la problématique de l’extrapolation des débits d’injection de gaz nécessaires à une extraction suffisante de l’ammoniac (Serna-Maza et al., 2017). Elle montre notamment que la diminution de la concentration en ammoniac au sein du digesteur en dessous d’un seuil d’inhibition peut requérir un débit d’injection élevé à tel point qu’il détériorerait l’activité de la biomasse.

### I.5.6. Présentation du procédé ARKOMETHA®

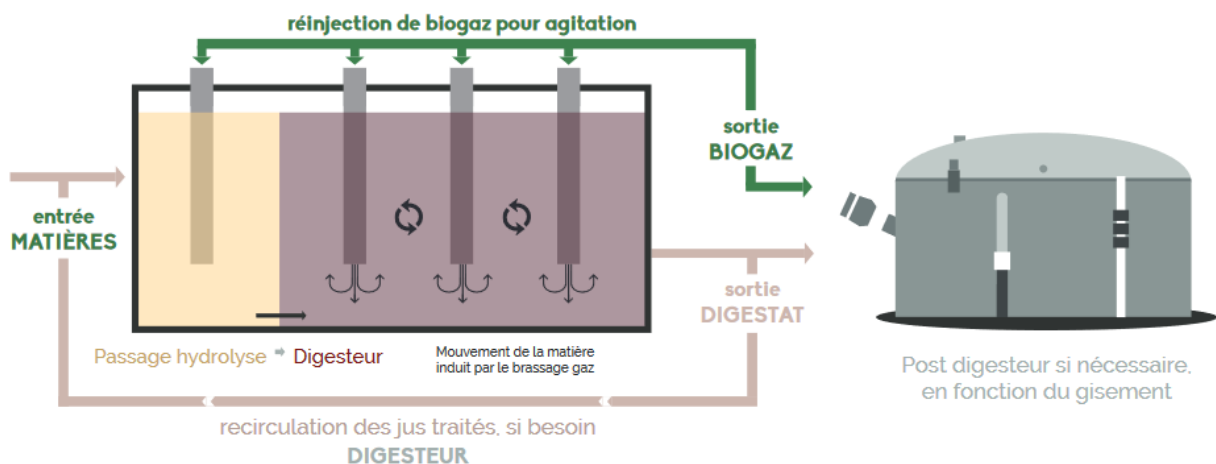
Le procédé de digestion ARKOMETHA®, développé par la société ARKOLIA Énergies, est un procédé de méthanisation en voie sèche séquencé permettant un phasage en température (TPAD) et dont le mode d’agitation se fait par réinjection de biogaz. Un premier démonstrateur industriel à la ferme a été mis en service à la fin de l’année 2014 sur le site de Napagèse dans le Tarn en France. Le Tableau I-9 reprend les caractéristiques de ce démonstrateur et la Figure I-11 illustre le principe de fonctionnement général de l’unité.

**Tableau I-9 : Conditions opératoires du fonctionnement du démonstrateur ARKOMETHA®**

ARKOMETHA®	
Type de substrat	Fumiers, herbes, pailles, lisier
Géométrie du réacteur	Horizontal
Type de mélange	Ré-injection de biogaz
Régime de température	Thermophile/mésophile
Capacité	5 à 10 kg <sub>MO</sub> .m <sup>-3</sup> .j <sup>-1</sup>
Taux de matière sèche	20-25%
Nombre d'étape	2
Temps de séjour	20-25 jours



Le procédé est conçu sur une base de digesteur à deux étapes permettant d’opérer la phase d’hydrolyse en régime thermophile voire hyper-thermophile (65°C) et la phase de méthanogenèse en régime mésophile ou thermophile. Ces deux étapes sont réalisées dans deux compartiments séparés physiquement par une cloison (Figure I-11). L’intrant est chargé quotidiennement dans une trémie mélangeuse qui assure le malaxage et la mise en température du substrat. Une vis convoyeuse permet l’approvisionnement de la section du réacteur dédiée à l’hydrolyse (Figure I-11). La poussée induite par le chargement du digesteur assure un écoulement horizontal de la matière au sein de ce dernier. Les temps de séjour de la matière dans le premier et le second compartiment représentent respectivement 20% et 80% du temps de séjour total. L’agitation du milieu de digestion est effectuée par des injections intermittentes de biogaz grâce à des cannes d’injection réparties dans le digesteur. En sortie de digesteur, une fraction du digestat brut peut être recyclée et mélangée à l’intrant. La seconde fraction est envoyée dans un séparateur de phase (vis sans fin). Le digestat solide est ensuite stocké avant épandage et le digestat liquide est stocké dans un réservoir étanche. Le biogaz produit au cours du temps est envoyé dans cette même zone de stockage (Figure I-11).

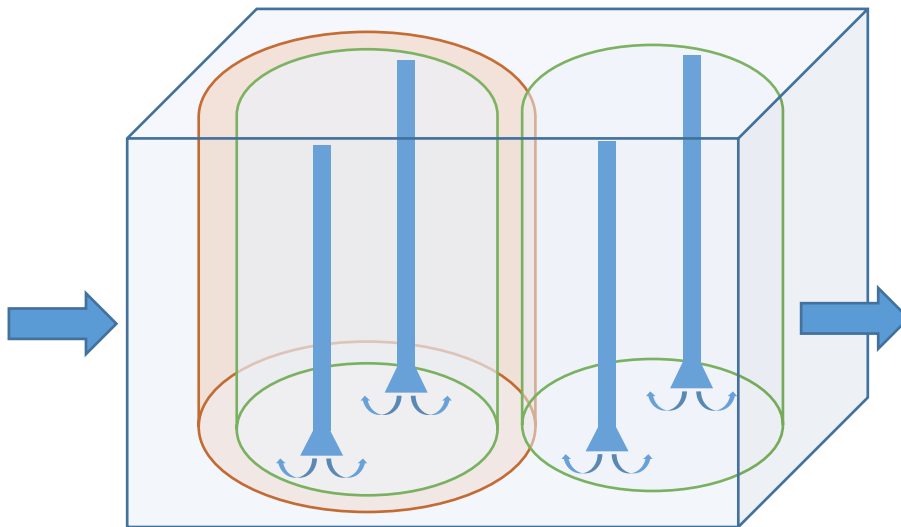


**Figure I-11: Schéma du procédé ARKOMETHA® (arkolia-energies.com)**

La singularité du procédé ARKOMETHA® est de mettre à profit le caractère non Newtonien des substrats de digestion pour former au sein même de chaque compartiment une succession de sous compartiments de compositions différentes. Les substrats agricoles à siccité élevée, type fumier, ont un comportement rhéologique assimilable à un fluide à seuil (Hernandez-Shek et al., 2021; Ruys, 2016). Les injections de biogaz sous pression permettent d’appliquer localement une contrainte importante à la matière induisant sa mise en mouvement. Cette contrainte se dissipe plus l’on s’éloigne de la cheminée d’injection, jusqu’à devenir inférieure à la contrainte d’écoulement de la matière. Il se crée alors une cellule convective de forme cylindrique de plusieurs mètres de diamètre dont la taille dépend du volume et de la pression du gaz injecté et des caractéristiques du milieu (avancement de l’hydrolyse, taux d’humidité, etc.) (Ruys, 2016) (Figure I-12). Sous l’effet d’une agitation modérée, il est possible d’isoler deux cellules convectives comme illustré en vert dans la Figure I-12.

En modulant le débit d’injection, les deux cellules peuvent également se recouvrir facilitant le transport d’une cellule à l’autre en métabolites et en biomasse.

Le digesteur se comporte alors comme une succession de réacteurs en série dont les courants d’entrée correspondent aux courants de sortie des réacteurs qui les précèdent. L’écoulement horizontal de la matière en digestion couplé à la compartimentation du digesteur permet de se rapprocher des caractéristiques et des performances d’un réacteur dit « piston ». Ainsi, la technologie de l’ARKOMETHA® permet d’atteindre des performances de digestion similaires à des digesteurs classiques pour des temps de séjour et des tailles de digesteurs réduits.



**Figure I-12 : Illustration de l'agitation du procédé ARKOMETHA®, en vert la formation de zones de convection induite par l'injection et en rouge la formation d'une zone de convection plus large sous l'effet d'une augmentation du débit d'injection**

### I.6. Conclusions et objectifs scientifiques de la thèse

La méthanisation agricole est sans conteste un outil de réduction des émissions de GES et de production d'énergies renouvelables. Malgré le soutien de la législation et de la réglementation française, la filière peine encore à se développer sur le territoire. Le fort potentiel de gisement méthanisable agricole identifié dans différents scénarios prospectifs n'est pas totalement exploitable du fait d'un manque d'outils de gestion et de contrôle de procédé permettant d'assurer la robustesse des digesteurs. La sensibilité des flores microbiennes à leur environnement (pH, température, concentration en composé inhibiteur) est notamment l'une des causes de la fragilité du bon fonctionnement des méthaniseurs.

L'ammoniac ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ), composé issu de la dégradation des protéines, des acides nucléiques et de l'urée présents dans les substrats, est le principal inhibiteur rencontré lors de la digestion de déchets organiques agricoles.

Le risque que représente la chute de production de biogaz causée par une inhibition à l’ammoniac est le principal frein au développement des traitements de substrats fortement azotés tels que les fumiers ovins, porcins ou avicoles, largement présents en Occitanie. Cette problématique est accentuée dans le cadre de digestion en voie sèche où la charge organique est plus importante, représentant a fortiori une quantité potentielle d’azote minéralisable plus conséquente. Elle est également primordiale en fonctionnement thermophile où la température élevée des digesteurs favorise la forme la plus nocive de cet inhibiteur à savoir l’ammoniac libre,  $\text{NH}_3$ . Il apparaît donc nécessaire de proposer des solutions techniques ou technologiques pour réguler la concentration en ammoniac au sein des digesteurs afin de développer durablement la filière de méthanisation en France.

Cette thèse fait partie du projet OCCIMETHA dont l’objectif est de présenter des solutions industrielles à la gestion de l’ammoniac sur les procédés de méthanisation afin d’ouvrir la filière à de nouveaux gisements en région Occitanie. Elle s’est effectuée en collaboration avec la société ARKOLIA Énergies qui propose une solution de traitement in-situ de l’ammoniac applicable à son procédé ARKOMETHA®. Parmi les propositions de traitement explicitées dans les parties précédentes, la solution proposée reprend le principe de stripping de l’ammoniac. Ainsi, il s’agit d’extraire de l’ammoniac du milieu de digestion par modification de l’équilibre liquide/gaz de l’ammoniac dissout en injectant dans le digesteur un gaz épuré en ammoniac.

Le but principal de ces travaux de thèse est d’étudier la faisabilité de la solution proposée par la mise en place d’un modèle de réacteur permettant de simuler le fonctionnement de l’ARKOMETHA® et le traitement in-situ de l’ammoniac. Pour se faire le modèle doit répondre au cahier des charges suivant :

- Description des phénomènes majeurs régissant les processus de la méthanisation ;
- Description de manière fiable des phénomènes d’inhibitions à l’ammoniac, leurs impacts sur la biomasse ;
- Description du fonctionnement réel de l’ARKOMETHA® impliquant le mode d’écoulement de la matière au sein du méthaniseur, le recyclage de digestat brut et le mélange de la matière par la réinjection d’une fraction du biogaz produit ;
- Description de l’évolution des phénomènes de transfert de matière entre les phases liquide et gazeuse du méthaniseur induites par le traitement de l’ammoniac.

Une fois ce cahier des charges rempli, le modèle sera utilisé pour évaluer la pertinence du traitement in-situ de l’ammoniac comme solution de prévention contre les phénomènes d’inhibition. L’ensemble des simulations réalisées se basent sur les caractéristiques (débit et composition de l’intrant) des cas types identifiés par le bureau d’étude Solagro lors de la phase n°3 du projet OCCIMETHA. Le chapitre suivant présente les premières études réalisées sur le modèle biologique mis en place pour ces travaux de thèse et les premiers résultats de son intégration dans un modèle de réacteur simple.

## Chapitre II

# Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

---

### II.1. Introduction

Le principe de la modélisation est de représenter de manière la plus juste possible le fonctionnement d'un système réel dans le but d'en analyser le comportement. En génie des procédés, les systèmes à modéliser (opérations unitaires ou autres) sont caractérisés par des grandeurs qui définissent leur état interne (température, pression, compositions, propriétés physiques, ...), leur fonctionnement (chauffage, reflux, recyclage, ...), leur dimensionnement (volume, aire d'échange, ...) et les flux internes ou échangés avec le milieu extérieur (matière ou énergie) (TRUONG-MEYER, 2009). L'idée est d'établir un ensemble d'équations capables de traduire l'évolution des grandeurs d'intérêt, sorties (s) du modèle, à partir d'informations connues, entrées (e) du modèle, au cours du temps (t) pour la description des systèmes en régime transitoire, et selon l'espace (x, y, z) pour les systèmes non homogènes :

$$f(e, s, t, x, y, z) = 0$$

Les objectifs de la modélisation sont pluriels. A titre d'exemple, la modélisation du fonctionnement des procédés de digestion peut être utilisée afin de :

- **comprendre** les phénomènes bio-physico-chimiques régissant les processus de méthanisation et leurs interactions ;
- **dimensionner** des unités de méthanisation ;
- **prédire** l'évolution du fonctionnement d'un digesteur face à une perturbation extérieure ou une modification de condition opératoire tel qu'un changement d'intrant, de charge organique ou de température ;
- **démontrer** l'intérêt d'une idée lors de la phase de développement avant de l'appliquer aux procédés de méthanisation ;
- **contrôler et optimiser** le fonctionnement d'un procédé de méthanisation selon des critères qui peuvent être le coût, la consommation énergétique ou encore la production de biogaz.

Les travaux de cette thèse se retrouvent dans les trois derniers objectifs. Ils visent en effet à développer un modèle permettant de simuler le fonctionnement du méthaniseur ARKOMETHA®, de prédire l'apparition de phénomènes d'inhibition à l'ammoniac au cours de la digestion en voie sèche de substrats agricoles et, le cas échéant, de simuler et d'évaluer la solution de traitement in-situ proposée par la société ARKOLIA Énergie.

La première étape du développement d'un tel modèle est la formulation d'un modèle biochimique décrivant les principaux phénomènes régissant la méthanisation (cinétiques chimiques et microbiennes, cinétiques de transfert de matière, équilibres thermodynamiques). Le modèle biochimique utilisé dans cette thèse, et présenté dans ce chapitre, est issu d'un travail collaboratif entre le laboratoire Déchets Eaux Environnement Pollutions (DEEP) de l'INSA de Lyon et la société ARKOLIA Énergies. L'écriture de ce modèle dans un environnement informatique (MATLAB) a été effectuée par nos soins dans le cadre de cette thèse.

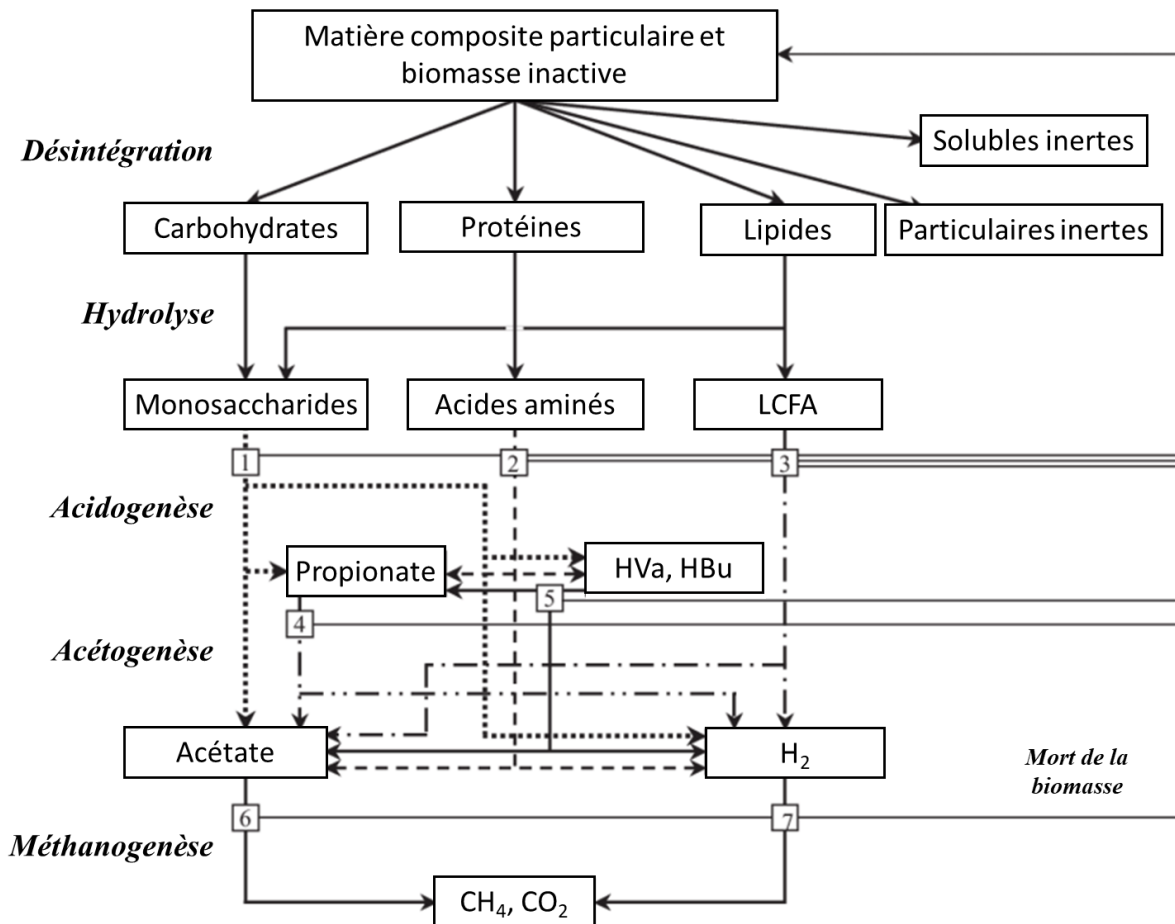
Ce modèle est caractérisé par un certain nombre de paramètres dont les valeurs ont été estimées par les chercheurs du laboratoire DEEP à partir de leurs bases de données et de leur connaissance du système (digestion en voie sèche de substrats agricoles). Ces paramètres requièrent néanmoins une phase d'identification expérimentale afin que le modèle puisse fournir des réponses fiables. Une étude d'analyse de sensibilité globale a donc été menée sur ces paramètres afin d'estimer ceux qui ont le plus d'impact sur les sorties du modèle et qui, de ce fait requièrent un effort d'identification particulier.

Ce chapitre se clôture avec la présentation des modifications apportées au modèle de digestion pour que celui-ci permette de simuler l'évolution du taux de matière sèche des intrants agricoles au cours de leur méthanisation.

## II.2. Présentation du modèle biochimique initial

### II.2.1. Modèle ADM1

Le modèle de digestion mis en place pour ces travaux de thèse est basé sur le modèle Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). L'ADM1 est un modèle phénoménologique qui considère les mécanismes majeurs de la digestion de composés organiques complexes en biogaz et sous-produit de dégradation (Batstone et al., 2002). Dans ce modèle, la fraction biodégradable de la matière particulaire composite est convertie en glucides, protéines et lipides lors d'une première étape de solubilisation extracellulaire appelée **désintégration**. La partie non biodégradable de cette matière est représentée par des fractions d'inertes solubles et particulaires. Les produits de l'étape de désintégration sont respectivement transformés en monosaccharides, acides aminés et acides gras à longue chaîne (AGLC) pendant la phase **d'hydrolyse**. L'**acidogénèse** de ces espèces conduit à la formation d'une variété d'AGV dont de l'acide propionique, valérique (HVa) et butyrique (HBu), de l'acide acétique et du dihydrogène. Les AGV sont convertis en acétate, hydrogène et dioxyde de carbone par les groupes de micro-organismes **acétogènes**. Une partie de l'hydrogène et du dioxyde de carbone produits au cours des étapes précédentes est consommée lors d'une étape de **méthanogénèse hydrogénotrophe** pour former du méthane et de l'eau. L'acétate résultant de l'acidogénèse et de l'acétogénèse est converti en méthane et en dioxyde de carbone par les **méthanogènes acétoclastes**. Le schéma présenté sur la Figure II-1 synthétise l'ensemble des flux métaboliques considérés dans l'ADM1.



**Figure II-1 : Flux métaboliques décrits dans l'ADM1 (Batstone et al., 2002) : (1) acidogénèse des sucres; (2) acidogénèse des acides aminés; (3) acétogénèse des AGLC; (4) acétogénèse de l'acide propionique; (5) acétogénèse des acides butyrique et valérique; (6) méthanogénèse acétoclastique ; (7) méthanogénèse hydrogénéotrophe**

Outre la représentation des cinétiques microbiennes de métabolisation des substrats faisant intervenir des phénomènes d'inhibition, de croissance et de mort microbienne, l'ADM1 considère les équilibres thermodynamiques des espèces chargées, des différents acides et bases ainsi que des composés gazeux présents dans le milieu de digestion. La finesse de ce modèle conduit à un système comportant 24 variables d'état et 19 processus de bioconversion (4 réactions d'hydrolyse, 8 réactions de métabolisation de substrat et 7 réactions de mort microbienne) associés à 80 paramètres cinétiques biochimiques et de transfert de matière liquide-gaz.

Le modèle ADM1 a été développé pour la modélisation de digestion de boue en voie humide pour des milieux considérés homogènes. C'est pour cela que depuis sa publication en 2002, des modèles de digestion dérivés de l'ADM1 ont vu le jour afin d'adapter les coefficients cinétiques et de transfert à la voie sèche (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Liotta et al., 2015; Rubio et al., 2020) ou encore d'intégrer la complexité des substrats solides (Esposito et al., 2011, 2008; Zhao et al., 2019) dans la description des processus de digestion.





L'étape acidogène de la digestion anaérobie conduit normalement à la production de divers acides gras volatils qui sont, dans ce modèle, assimilés à de l'acétate. Enfin, la production d'azote inorganique apparaît dans l'étape DHA car l'ammoniac est un sous-produit de l'hydrolyse et de l'acidogénèse des composés riches en azote tels que les protéines ou l'urée. Les équations de réaction de l'étape DHA sont définies comme suit :

$$X_f \rightarrow \alpha_{1,A}S_A + (1 - \alpha_{1,A} - \alpha_{1,CH_4})X_{bha} + \alpha_{1,CI}S_{CI} + \alpha_{1,N}S_N + \alpha_{1,CH_4}S_{CH_4} \quad (1)$$

$$X_d \rightarrow \alpha_{2,A}S_A + (1 - \alpha_{2,A} - \alpha_{2,CH_4})X_{bha} + \alpha_{2,CI}S_{CI} + \alpha_{2,N}S_N + \alpha_{2,CH_4}S_{CH_4} \quad (2)$$

Les coefficients  $\alpha_{j,i}$  sont les coefficients stœchiométriques de la formation du composé  $i$  lors de la réaction  $j$ .

L'acétate produit au cours de l'étape DHA est par la suite converti en méthane et en carbone inorganique par la biomasse méthanogène ( $X_{bm}$ ). Il est nécessaire d'inclure l'étape de méthanogénèse dans le modèle de digestion car ce sont les méthanogènes qui sont impactés par de fortes concentrations en ammoniac. Il a d'ailleurs été démontré qu'en présence de phénomènes d'inhibition cette étape peut devenir l'étape cinétiquement limitante des processus de digestion (Rubio et al., 2020). Cette voie métabolique est représentée par l'équation suivante :

$$S_A \rightarrow \alpha_{3,CH_4}S_{CH_4} + \alpha_{3,CI}S_{CI} + (1 - \alpha_{3,CH_4})X_{bm} \quad (3)$$

La mort de la biomasse est également considérée dans ce modèle. Selon l'ADM1, la mort de la biomasse ( $X_{bha}$  et  $X_{bm}$ ) conduit à la formation de matière particulaire difficilement biodégradable, de matière particulaire inerte ( $X_I$ ) et de matière soluble inerte ( $S_I$ ). Ce processus est caractérisé par les équations suivantes :

$$X_{bha} \rightarrow \alpha_{4,X_I}X_I + (1 - \alpha_{4,X_I} - \alpha_{4,S_I})X_s + \alpha_{4,S_I}S_I \quad (4)$$

$$X_{bm} \rightarrow \alpha_{5,X_I}X_I + (1 - \alpha_{5,X_I} - \alpha_{5,S_I})X_s + \alpha_{5,S_I}S_I \quad (5)$$

Pour résumer, les hypothèses de simplification des voies métaboliques de la méthanisation conduisent à 5 réactions stœchiométriques faisant intervenir 10 composés tandis que 24 composés sont présents dans l'ADM1. En outre, la réduction des nombres de composés et de voies métaboliques permet de réduire l'information expérimentale nécessaire à l'initialisation des variables du modèle d'une part et à l'estimation des paramètres cinétiques d'autre part.

### II.2.3. Unités du modèle

Comme dans l'ADM1, l'unité de base des composants organiques dans ce modèle est la Demande Chimique en Oxygène (DCO). Cette unité facilite l'expression des bilans matière car la DCO se conserve le long des processus anaérobies. La base molaire est utilisée pour les composants ne possédant pas de DCO tels que le carbone inorganique ( $CO_2$  et  $HCO_3^-$ ) ou l'azote inorganique ( $NH_3$  et  $NH_4^+$ ).

Enfin, contrairement à l'ADM1, les concentrations sont exprimées en fonction de la masse du milieu humide et non par unité de volume :  $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$  ou  $mol \cdot kg^{-1}$ .

### II.2.4. Stoechiométrie du modèle

Cette partie présente les hypothèses appliquées aux calculs des coefficients stoechiométriques  $\alpha_{j,i}$ .

Dans l'étape DHA, la dégradation des hydrates de carbone et des graisses contenus dans la matière particulaire conduit principalement à des monomères tels que les monosaccharides (Batstone et al., 2002). Le glucose est alors utilisé comme monomère modèle pour calculer les coefficients stoechiométriques des réactions de l'étape DHA des matières particulaires facilement et difficilement dégradables. Selon l'équation d'acidogenèse du glucose, la dégradation de cette molécule conduit à la formation de dihydrogène (étape 1, Tableau II-1). Or, le dihydrogène n'est pas considéré dans ce modèle. Afin de prendre en compte la part de DCO du glucose convertie en  $H_2$ , l'hypothèse d'une méthanogenèse hydrogénotrophe implicite (étape 2, Tableau II-1) est introduite et permet de dresser l'équation bilan de l'étape DHA (étape 3, Tableau II-1).

**Tableau II-1 : Équations de réaction des processus de bioconversion décrit par le modèle de digestion**

Étapes	Équations de réaction
Acidogenèse du glucose (1)	$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COOH + 2 CO_2 + 4 H_2$
Méthanogenèse hydrogénotrophe (2)	$4 H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$
<b>DHA du glucose (1)+(2)</b>	<b><math>C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3COOH + CO_2 + CH_4</math></b>
<b>Méthanogenèse</b>	<b><math>CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4</math></b>

Les coefficients stoechiométriques des équations (1) et (2) sont estimés à partir de l'étape globale de DAH du glucose décrite dans le Tableau II-1. Comme dans l'ADM1, il est supposé que 10% de la DCO convertie par la biomasse sont utilisés pour de la croissance microbienne (Batstone et al., 2002). Les coefficients stoechiométriques de l'étape DHA sont ainsi calculés à partir des équations suivantes :

$$\alpha_{1,CH_4} = \alpha_{2,CH_4} = (1 - Y_{X_{bha}}) v_{DHA,CH_4} \frac{DCO_{CH_4}}{DCO_{Glucose}} = 0.3 g_{DCO_{CH_4}} \cdot g_{DCO_{Glucose}}^{-1} \quad (6)$$

$$\alpha_{1,A} = \alpha_{2,A} = (1 - Y_{X_{bha}}) v_{DHA,A} \frac{DCO_{Acetate}}{DCO_{Glucose}} = 0.6 g_{DCO_A} \cdot g_{DCO_{Glucose}}^{-1} \quad (7)$$

$$\alpha_{1,CO_2} = \alpha_{2,CO_2} = (1 - Y_{X_{bha}}) v_{DHA,CO_2} \frac{mol_{CO_2}}{DCO_{Glucose}} = 0.00468 mol_{CO_2} \cdot g_{DCO_{Glucose}}^{-1} \quad (8)$$

$Y_{Xbha}$  est le pourcentage de DCO consommée dédié à la croissance de la biomasse hydrolytique ( $0,1 \text{ g}_{\text{DCO}_{Xbha}} \cdot \text{g}_{\text{DCO}_{\text{Glucose}}}^{-1}$ ),  $v_{DHA,i}$  est le coefficient stœchiométrique de la formation du composé  $i$  dans la réaction de DHA du Tableau II-1,  $\text{DCO}_{\text{Glucose}}$  est la DCO d'une mole de glucose ( $192 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\text{DCO}_{\text{CH}_4}$  est la DCO d'une mole de méthane ( $64 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\text{DCO}_{\text{Acetate}}$  est la DCO d'une mole d'acétate ( $64 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $\text{mol}_{\text{CO}_2}$  correspond à une mole de carbone inorganique.

Dans ces travaux de thèse, le pourcentage de biodégradabilité de l'azote organique est supposé égal à celui de la biodégradabilité du carbone organique du substrat particulaire. Ainsi, les coefficients stœchiométriques de l'azote inorganique,  $\alpha_{1,N}$  et  $\alpha_{2,N}$ , sont estimés à partir de tests de potentiel méthanogène biochimique (BMP) de l'intrant. Cette analyse permet de calculer la biodégradabilité du carbone organique du substrat particulaire. Connaissant la teneur en azote total (NTK) ainsi que la concentration en azote ammoniacal total (TAN) de l'influent, les coefficients stœchiométriques de la formation d'azote ammoniacal sont évalués de la manière suivante :

$$\alpha_{1,N} = \alpha_{2,N} = \frac{\%BD,N (NTK - TAN)}{(X_f + X_d)} \text{ mol}_N \cdot \text{g}_{\text{DCO}_{X_i}}^{-1} \quad (9)$$

$\%BD,N$  est le pourcentage de biodégradabilité de l'azote organique de la matière particulaire.

Les coefficients stœchiométriques de l'étape méthanogène sont calculés à partir de l'équation de bilan de la méthanogenèse décrite dans le Tableau II-1. Comme dans l'ADM1, il est proposé que 5% de la DCO de l'acétate consommé soit transformé en biomasse méthanogène (Batstone et al., 2002).

$$\alpha_{3,\text{CH}_4} = (1 - Y_{X_{bm}}) v_{\text{Meth},\text{CH}_4} \frac{\text{DCO}_{\text{CH}_4}}{\text{DCO}_{\text{Acetate}}} = 0,95 \text{ g}_{\text{DCO}_{\text{CH}_4}} \cdot \text{g}_{\text{DCO}_A}^{-1} \quad (10)$$

$$\alpha_{3,\text{CI}} = (1 - Y_{X_{bm}}) v_{\text{Meth},\text{CI}} \frac{\text{mol}_{\text{CO}_2}}{\text{DCO}_{\text{Acetate}}} = 0,0148 \text{ mol}_{\text{CI}} \cdot \text{g}_{\text{DCO}_A}^{-1} \quad (11)$$

$Y_{X_{bm}}$  est le pourcentage de DCO consommé pour la croissance de la biomasse méthanogène ( $0,05 \text{ g}_{\text{DCO}_{X_{bm}}} \cdot \text{g}_{\text{DCO}_A}^{-1}$ ), et  $v_{\text{Meth},i}$  est le coefficient stœchiométrique du composant  $i$  de l'étape de méthanogenèse décrite dans le Tableau II-1.

Enfin, les coefficients stœchiométriques des équations de décomposition de la biomasse sont tirés des valeurs suggérées dans ADM1 où  $\alpha_{4,X_I} = \alpha_{5,X_I} = 0,25 \text{ g}_{\text{DCO}_{X_I}} \cdot \text{g}_{\text{DCO}_{X_{\text{Biomasse}}}}^{-1}$  et  $\alpha_{4,S_I} = \alpha_{5,S_I} = 0,1 \text{ g}_{\text{DCO}_{S_I}} \cdot \text{g}_{\text{DCO}_{X_{\text{Biomasse}}}}^{-1}$ .

### II.2.5. Cinétiques du modèle

L'étape DHA a été établie sur la base de l'hypothèse d'une réaction d'hydrolyse cinétiquement limitante devant les cinétiques des réactions d'acidogenèse et d'acétogenèse.

De ce fait, il en vient de décrire la cinétique de l'étape DHA selon la description de la cinétique de l'hydrolyse. Or, dans l'ADM1, cette étape est modélisée par une cinétique chimique du premier ordre par rapport à la concentration en matière particulaire. Par conséquent, dans ce travail, l'étape DHA est modélisée par une cinétique chimique du premier ordre et est caractérisée par deux paramètres cinétiques,  $k_1$ ,  $k_2$ , respectivement pour la dégradation des fractions facilement ( $X_f$ ) et difficilement ( $X_d$ ) dégradables des substrats particulaires. De la même manière que dans l'ADM1, une loi cinétique de type Monod est utilisée pour décrire l'étape de méthanogenèse. Comme il apparaît dans le Tableau II-2 la vitesse de croissance des méthanogènes est fonction du taux de croissance maximal des méthanogènes,  $\mu_{max}$ , et de la constante de demi-vitesse  $K_s$ , concentration en acétate pour laquelle la vitesse de croissance est égale à 50% de la vitesse maximale. Les cinétiques de mort de la biomasse sont modélisées par des cinétiques chimiques de premier ordre par rapport aux concentrations en biomasse ( $X_{bm}$  et  $X_{bha}$ ). Toutes les vitesses de bioconversion  $r_j$  sont présentées dans la matrice de Gujer donnée dans le Tableau II-2.

Selon l'ADM1, les inhibitions au pH affectant les biomasses hydrolytique et méthanogène sont représentées par des facteurs d'inhibitions calculés à partir d'expressions empiriques illustrées par l'équation (12). Enfin, le phénomène d'inhibition de la méthanogenèse par de fortes concentrations en ammoniac est décrit par l'équation (13). Ce facteur dépend de la concentration en ammoniac libre  $NH_3$  car, comme expliqué dans le chapitre I de cette thèse, cette espèce est majoritairement responsable de l'inhibition des méthanogènes.

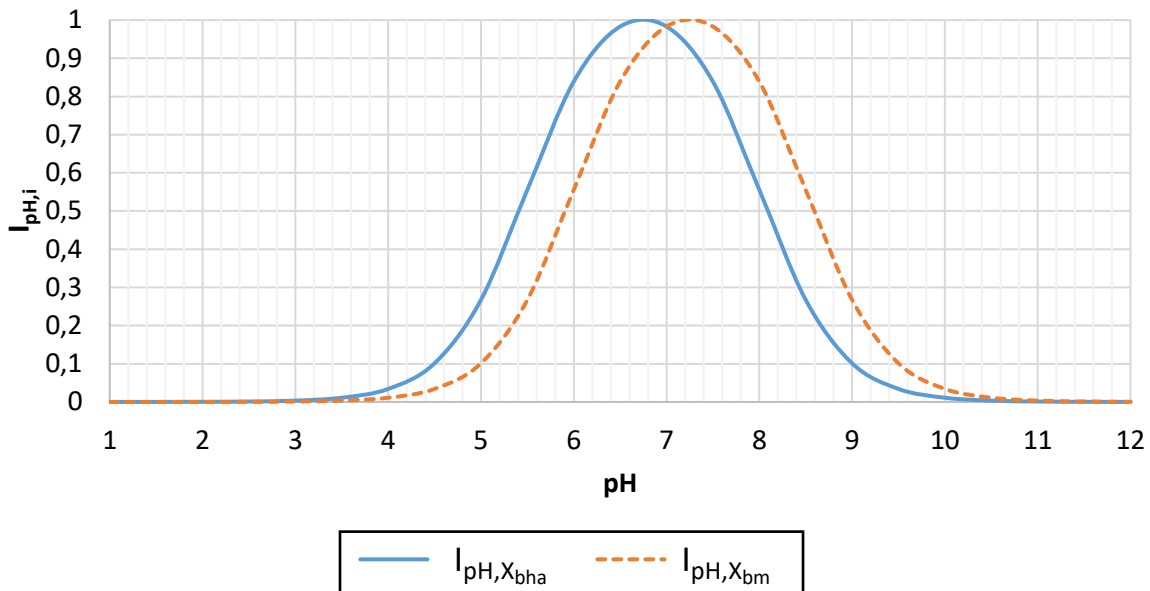
$$I_{pH,i} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(pH_{LL,i} - pH_{UL,i})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL,i})} + 10^{(pH_{LL,i} - pH)}} \quad (12)$$

$$I_{NH_3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{NH_3}}{TH K_i}} \quad (13)$$

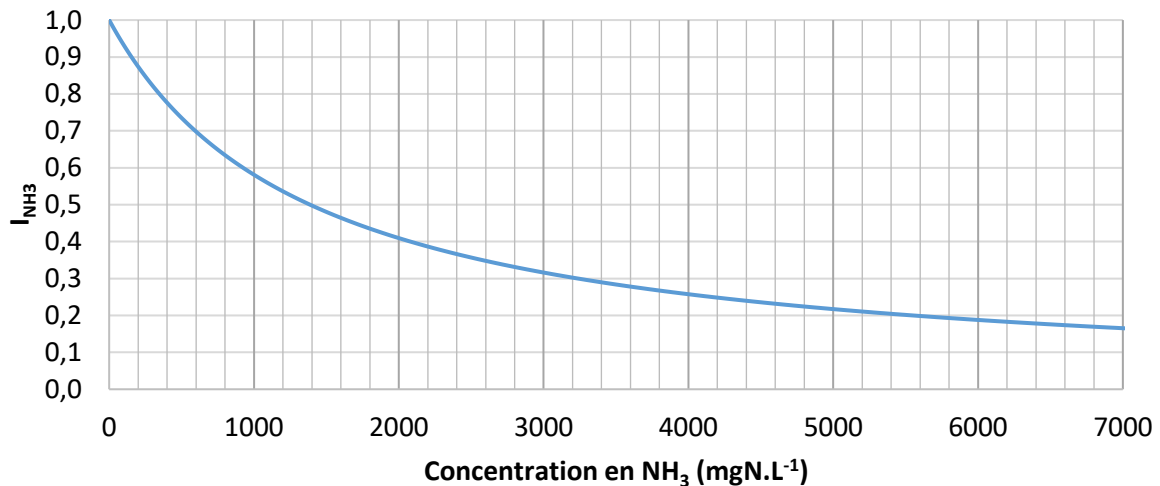
$I_{pH,i}$  est le facteur d'inhibition du pH affectant la biomasse  $i$ ,  $pH_{LL,i}$  et  $pH_{UL,i}$  sont respectivement les limites inférieure et supérieure de pH pour lesquelles l'activité de la biomasse  $i$  est réduite de 50 %,  $I_{NH_3}$  est le facteur d'inhibition à l'ammoniac libre affectant l'activité des méthanogènes,  $S_{NH_3}$  est la concentration molaire d'ammoniac libre dans le milieu ( $mol.kg^{-1}$ ),  $K_i$  est la concentration en  $NH_3$  à partir de laquelle la biomasse méthanogène est inhibée de 50% et TH est la teneur en humidité du milieu ( $L_{liquide}.kg^{-1}$ ). Dans le cas où la masse volumique du milieu liquide est considérée égale à la masse volumique de l'eau, TH est égale à 1-TS.

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

L'allure des évolutions des facteurs d'inhibition au pH des différentes biomasses ainsi que celle du facteur d'inhibition à l'ammoniac libre sont respectivement représentées sur les Figure II-3 et Figure II-4 . Comme il apparaît dans la matrice de Gujer (Tableau II-2), ces facteurs d'inhibition sont des coefficients multiplicatifs affectant directement les vitesses de croissance des biomasses. Un facteur d'inhibition proche de 0 reflète une forte inhibition.



**Figure II-3 : Profils des évolutions des facteurs d'inhibition au pH affectant les biomasses  $X_{bha}$  et  $X_{bm}$  pour les valeurs limites suivantes :  $pH_{LL,X_{bha}} = 5,5$  ;  $pH_{UL,X_{bha}} = 8$  ;  $pH_{LL,X_{bm}} = 6$  ;  $pH_{UL,X_{bm}} = 8,5$**



**Figure II-4 : Profil d'évolution du facteur d'inhibition à l'ammoniac libre pour une valeur de  $K_i = 1\,387\,mg.L^{-1}$  ( $0,099\,mol.L^{-1}$ )**

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

---

Outre les cinétiques de bioconversion, le modèle inclut le transfert de matière des composés gazeux ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$ ) entre la phase liquide et la phase gaz du digesteur. Dans ce modèle, les milieux liquides et gazeux sont supposés être des mélanges idéaux.

La loi de Henry peut donc être utilisée pour représenter les équilibres liquide-gaz des espèces dissoutes. Ces flux de matière des composés gazeux sont décrits selon la théorie du double film de Lewis et Whitman (Whitman, 1923). Il est premièrement admis que la résistance au transfert se situe principalement dans la phase liquide. Du même ordre de grandeur, il est également supposé que les diffusivités du  $\text{CH}_4$ , du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{NH}_3$  sont similaires. Ainsi, les coefficients de transfert globaux,  $k_{L,i}a$ , ont la même valeur notée  $k_La$  par la suite. Il peut être précisé que cette hypothèse est importante car elle influe sur les concentrations des espèces dissoutes dans la phase liquide du méthaniseur et, de fait, sur les sorties du modèle. Les équations de flux des transferts de matière liquide-gaz du  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$  peuvent alors s'écrire de la manière suivante :

$$r_{\text{liq-gaz},i} = k_La(S_i - H_i P_i) \quad (14)$$

$r_{\text{liq-gaz},i}$  est la vitesse de transfert de matière entre la phase liquide et la phase gaz du composé gazeux  $i$  ( $\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$  pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$  pour  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$ ),  $H_i$  est la constante de Henry du composé  $i$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ),  $P_i$  est la pression partielle du composé  $i$  dans la phase gaz du digesteur ( $\text{atm}$ ). Pour le méthane, il est nécessaire d'introduire un facteur multiplicatif de  $64 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{mol}_{\text{CH}_4}^{-1}$  à la constante de Henry,  $H_{\text{CH}_4}$ , (passage de  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  à  $\text{g}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ) afin d'obtenir une équation homogène.

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

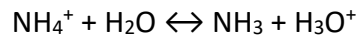
**Tableau II-2 : Matrice de Gujer pour les composés présents dans le modèle biochimique**

Processus		Composants i									Vitesses $r_j$ ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1} \cdot j^{-1}$ ou $mol \cdot kg^{-1} \cdot j^{-1}$ pour $S_{CI}$ and $S_N$ )	
		$X_I$	$X_f$	$X_d$	$X_{bha}$	$X_{bm}$	$S_A$	$S_{CH4}$	$S_{CI}$	$S_N$		$S_i$
1	Hydrolyse rapide		-1		$1 - \alpha_{1,A} - \alpha_{1,CH4}$		$\alpha_{1,A}$	$\alpha_{1,CH4}$	$\alpha_{1,CI}$	$\alpha_{1,N}$		$k_1 X_f I_{pH, X_{bha}}$
2	Hydrolyse lente			-1	$1 - \alpha_{2,A} - \alpha_{2,CH4}$		$\alpha_{2,A}$	$\alpha_{2,CH4}$	$\alpha_{2,CI}$	$\alpha_{2,N}$		$k_2 X_d I_{pH, X_{bha}}$
3	Méthanogenèse					$1 - \alpha_{3,CH4}$	-1	$\alpha_{3,CH4}$	$\alpha_{3,CI}$			$\frac{\mu_{max}}{1 - \alpha_{3,CH4}} X_{bm} \frac{S_A}{K_S TH + S_A} I_{pH, X_{bm}} I_{NH3}$
4	Mort $X_{bha}$	$\alpha_{4, Xi}$		$1 - \alpha_{4, Xi} - \alpha_{4, Si}$	-1						$\alpha_{4, Si}$	$k_4 X_{bha}$
5	Mort $X_{bm}$	$\alpha_{5, Xi}$		$1 - \alpha_{5, Xi} - \alpha_{5, Si}$		-1					$\alpha_{5, Si}$	$k_5 X_{bm}$
		Particulaire inerte ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	Particulaire facilement dégradable ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	Particulaire difficilement dégradable ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	Biomasse hydrolytique ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	Biomasse méthanogène ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	Acétate total ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	Méthane dissout ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	Carbone inorganique ( $mol \cdot kg^{-1}$ )	Azote ammoniacal ( $mol \cdot kg^{-1}$ )	Soluble inerte ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ )	

### II.2.6. Équilibres des espèces acido-basiques

De même que dans l'ADM1, les équilibres acido-basiques des couples  $H^+/OH^-$ ,  $CO_2/HCO_3^-$ ,  $NH_4^+/NH_3$ ,  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  sont pris en compte sous forme d'équations algébriques. Le couple  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  n'est pas considéré dans le modèle car il présente un pKa bien plus élevé ( $pK_a^{25^\circ C} = 10,3$ ) que le pH des milieux de digestion qui se situe en général autour de la neutralité. Un ensemble de 4 équations algébriques correspondant aux équilibres acido-basiques est utilisé pour calculer les concentrations des espèces dissociées. La mise en place des équations des équilibres acido-basiques est décrite à travers l'exemple du calcul de l'équilibre de l'ammoniac présenté ci-après.

Soit le couple  $NH_4^+/NH_3$  régit par l'équation d'équilibre suivante :



Ce couple est caractérisé par une constante de dissociation notée  $K_{a,NH_4^+}$  qui s'exprime de la manière suivante :

$$K_{a,NH_4^+} = \frac{S_{NH_3} S_{H^+}}{S_{NH_4^+} TH} \quad (15)$$

$S_{NH_4^+}$  et  $S_{NH_3}$  sont respectivement les concentrations des formes acide et basique de l'ammoniac ( $mol.kg^{-1}$ ) et  $S_{H^+}$  est la concentration en ion  $H^+$  ( $mol.kg^{-1}$ ). Les concentrations de ces espèces étant exprimées par unité de masse brute du milieu de digestion, il est nécessaire de faire intervenir la teneur en eau (TH) dans l'équation d'équilibre du couple. En effet, les constantes de dissociation sont, dans la littérature, établies sur la base de concentrations volumiques et les espèces dissoutes sont présentes dans la partie aqueuse des milieux de digestion.

Sachant que  $S_N = S_{NH_4^+} + S_{NH_3}$  l'équation (15) peut s'écrire de la manière suivante :

$$K_{a,NH_4^+} = \frac{(S_N - S_{NH_4^+}) S_{H^+}}{S_{NH_4^+} TH} \quad (16)$$

En isolant la concentration  $S_{NH_4^+}$ , il vient :

$$S_{NH_4^+} = \frac{S_N S_{H^+}}{K_{a,NH_4^+} TH + S_{H^+}} \quad (17)$$

En appliquant la même démarche aux autres bases et acides faibles du modèle les équations suivantes sont écrites:

Carbone inorganique :

$$S_{HCO_3^-} = \frac{TH K_{a,CO_2} S_{Cl}}{TH K_{a,CO_2} + S_{H^+}} \quad (18)$$



Acétate :

$$S_{A^-} = \frac{TH K_{a,SA} \frac{SA}{64}}{(TH K_{a,SA} + S_{H^+})} \quad (19)$$

Ions hydroxydes :

$$S_{OH^-} = \frac{K_{a,H_2O} TH^2}{S_{H^+}} \quad (20)$$

L'estimation de 12 paramètres cinétiques et de transfert de matière ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\mu_{max}$ ,  $K_S$ ,  $K_i$ ,  $pH_{LL,X_{bha}}$ ,  $pH_{UL,X_{bha}}$ ,  $pH_{LL,X_{bm}}$ ,  $pH_{UL,X_{bm}}$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_{1a}$ ) est nécessaire pour utiliser le modèle biochimique. La fiabilité des résultats de la simulation du procédé de digestion d'un substrat donné dépend évidemment de l'identification de ces paramètres. La prochaine étude tend à vérifier la cohérence des réponses du modèle de digestion en l'intégrant dans une configuration de méthaniseur en fonctionnement continu. Pour cela, une large recherche bibliographique a permis d'estimer les plages de valeurs dans lesquelles peuvent se situer les paramètres cinétiques du modèle. Il a ainsi été possible de les calibrer.

### II.3. Intégration du modèle biochimique dans une configuration de réacteur continu

Le modèle biologique peut être implémenté dans un modèle de réacteur agité continu (RAC) car il s'agit du mode de fonctionnement des méthaniseurs le plus couramment utilisé dans le traitement industriel des déchets d'élevage (André et al., 2018). La modélisation du RAC implique l'hypothèse d'un milieu homogène. Il en vient que la composition du débit de digestat brut ( $W_{out}$ ) est égale à la composition du milieu de digestion contenu dans le réacteur. Le débit d'alimentation en intrant brut ( $W_{in}$ ) est supposé continu et constant. Le volume global du RAC est séparé en un volume de travail ( $V_d$ ) et un volume de gaz ( $V_{Gaz}$ ) comme illustré sur la Figure II-5. Le volume de travail correspond au volume de la matière en digestion, lieu où se déroulent tous les processus de bioconversion. Le volume de gaz est supposé être à la pression atmosphérique et le débit global de biogaz en sortie du réacteur ( $W_{biogaz}$ ) est égal au débit de biogaz entrant dans le volume  $V_{Gaz}$ .

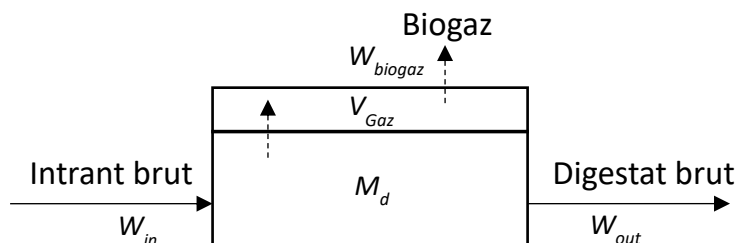


Figure II-5 : Représentation du réacteur en fonctionnement continu

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

Le débit volumique de biogaz est décrit de la manière suivante :

$$q_G = \frac{RT}{P_{\text{atm}}} 10^{-3} M_d \left( \frac{r_{\text{liq-gaz,CH}_4}}{64} + r_{\text{liq-gaz,CO}_2} + r_{\text{liq-gaz,NH}_3} \right) \quad (21)$$

$q_G$  est le débit de production de biogaz ( $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ) et  $M_d$  est la masse de matière humide en digestion dans le réacteur (kg). Le débit massique de biogaz est calculé à partir de l'expression suivante :

$$W_{\text{biogaz}} = \frac{q_G}{RT} \sum_i P_i M_i \quad (22)$$

$W_{\text{biogaz}}$  est le débit massique de biogaz produit ( $\text{kg} \cdot \text{j}^{-1}$ ) et  $M_i$  est la masse molaire du composé gazeux  $i$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les pressions partielles en  $\text{CH}_4$ , en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{NH}_3$  dans le volume  $V_{\text{Gaz}}$  sont exprimées comme suit :

$$P_i = G_i R T \quad (23)$$

$P_i$  est la pression partielle de l'espèce gazeuse  $i$  (atm),  $G_i$  est la concentration molaire de l'espèce gazeuse  $i$  dans  $V_{\text{Gaz}}$ ,  $R$  est la constante des gaz parfait ( $\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $T$  est la température du digesteur (K). Selon la loi de conservation de la matière, le débit de digestat brut sortant du réacteur est calculé de la manière suivante :

$$W_{\text{out}} = W_{\text{in}} - W_{\text{biogaz}} \quad (24)$$

Dans le volume de digestion  $V_d$ , les bilans de matière posés conduisent à un ensemble de 10 équations différentielles :

$$\frac{dX_f}{dt} = (W_{\text{in}} X_{f,\text{in}} - W_{\text{out}} X_f) / M_d - r_1 \quad (25)$$

$$\frac{dX_d}{dt} = (W_{\text{in}} X_{d,\text{in}} - W_{\text{out}} X_d) / M_d - r_2 + (1 - \alpha_{4,X_I} - \alpha_{4,S_I}) r_4 + (1 - \alpha_{5,X_I} - \alpha_{5,S_I}) r_5 \quad (26)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = (W_{\text{in}} X_{I,\text{in}} - W_{\text{out}} X_I) / M_d + \alpha_{4,X_I} r_4 + \alpha_{5,X_I} r_5 \quad (27)$$

$$\frac{dX_{\text{bha}}}{dt} = (W_{\text{in}} X_{\text{bha},\text{in}} - W_{\text{out}} X_{\text{bha}}) / M_d + (1 - \alpha_{1,A} - \alpha_{1,\text{CH}_4}) r_1 + (1 - \alpha_{2,A} - \alpha_{2,\text{CH}_4}) r_2 - r_4 \quad (28)$$

$$\frac{dX_{\text{bm}}}{dt} = (W_{\text{in}} X_{\text{bm},\text{in}} - W_{\text{out}} X_{\text{bm}}) / M_d + (1 - \alpha_{3,\text{CH}_4}) r_3 - r_5 \quad (29)$$

$$\frac{dS_A}{dt} = (W_{\text{in}} S_{A,\text{in}} - W_{\text{out}} S_A) / M_d + \alpha_{1,A} r_1 + \alpha_{2,A} r_2 - r_3 \quad (30)$$

$$\frac{dS_{\text{CH}_4}}{dt} = (W_{\text{in}} S_{\text{CH}_4,\text{in}} - W_{\text{out}} S_{\text{CH}_4}) / M_d + \alpha_{1,\text{CH}_4} r_1 + \alpha_{2,\text{CH}_4} r_2 + \alpha_{3,\text{CH}_4} r_3 - r_{\text{liq-gaz,CH}_4} \quad (31)$$

$$\frac{dS_{\text{Cl}}}{dt} = (W_{\text{in}} S_{\text{Cl},\text{in}} - W_{\text{out}} S_{\text{Cl}}) / M_d + \alpha_{1,\text{Cl}} r_1 + \alpha_{2,\text{Cl}} r_2 + \alpha_{3,\text{Cl}} r_3 - r_{\text{liq-gaz,CO}_2} \quad (32)$$

$$\frac{dS_N}{dt} = (W_{in}S_{N,in} - W_{out}S_N)/M_d + \alpha_{1,N}r_1 + \alpha_{2,N}r_2 - r_{liq-gaz,NH_3} \quad (33)$$

$$\frac{dS_I}{dt} = (W_{in}S_{I,in} - W_{out}S_I)/M_d + \alpha_{4,S_I}r_4 + \alpha_{5,S_I}r_5 \quad (34)$$

Les bilans de matière établis sur la phase gaz du réacteur conduisent aux 3 équations différentielles suivantes :

$$\frac{dG_{CH_4}}{dt} = r_{liq-gaz,CH_4} \frac{M_d}{V_{Gaz}10^3} - G_{CH_4} \frac{q_G}{V_{Gaz}} \quad (35)$$

$$\frac{dG_{CO_2}}{dt} = r_{liq-gaz,CO_2} \frac{M_d}{V_{Gaz}10^3} - G_{CO_2} \frac{q_G}{V_{Gaz}} \quad (36)$$

$$\frac{dG_{NH_3}}{dt} = r_{liq-gaz,NH_3} \frac{M_d}{V_{Gaz}10^3} - G_{NH_3} \frac{q_G}{V_{Gaz}} \quad (37)$$

Les équations algébriques introduites dans la partie II.2.6. sont appliquées au calcul des concentrations des différents acides et bases présents dans le milieu de digestion. Ces équations se retrouvent rassemblées dans l'équation de calcul de d'électroneutralité, utilisée afin de calculer la concentration en ions  $H^+$  du milieu de digestion :

$$\frac{S_N S_{H^+}}{(TH K_{a,NH_4^+} + S_{H^+})} + S_{H^+} + S_{cations} - \frac{TH K_{a,CO_2} S_{Cl}}{(TH K_{a,CO_2} + S_{H^+})} - \frac{TH K_{a,SA} \frac{S_A}{64}}{(TH K_{a,SA} + S_{H^+})} - \frac{K_{a,H_2O} TH^2}{S_{H^+}} - S_{anions} = 0 \quad (38)$$

$S_{cations}$  et  $S_{anions}$  sont respectivement les concentrations en cations et anions présents dans le milieu participant à l'électroneutralité du système.

Le pH du milieu de digestion peut donc être déterminé à partir de l'expression suivante :

$$pH = -\log\left(\frac{S_{H^+}}{TH}\right) \quad (39)$$

Enfin, la concentration  $S_{ions}$  est définie comme étant la différence entre les concentrations en cations et anions ( $S_{cations} - S_{anions}$ ) qui ne sont pas calculés individuellement dans ce modèle mais qui sont nécessaires à la détermination du pH. Cela implique donc que  $S_{ions}$  peut être positif ou négatif. L'aspect dynamique de la modélisation conduit à l'expression différentielle suivante :

$$\frac{dS_{ions}}{dt} = (W_{in}S_{ions,in} - W_{out}S_{ions})/M_d \quad (40)$$

La concentration  $S_{ions,in}$  est calculée en amont des simulations à partir de la mesure du pH de l'intrant et de l'équation (38). L'ensemble des équations des équilibres thermodynamiques utilisées dans ce modèle (acido-basiques et liquide-gaz) est présenté en ANNEXE A.

L'ensemble de ces équations est implémenté dans le logiciel MATLAB R2019a et le système est résolu en utilisant le solveur ode15s.

Le développement d'un modèle dynamique de réacteur intégrant le modèle biochimique permet ainsi de simuler la digestion de substrat dans un RAC et d'apprécier la cohérence des réponses du modèle.

### II.3.1. Simulation d'un cas d'étude

Afin de procéder à la simulation du fonctionnement d'un méthaniseur, le modèle développé requiert un certain nombre de données d'entrée pour fonctionner : la composition et le débit de l'intrant définis selon les variables du modèle, les données opératoires du méthaniseur (volumes, température, pression), les paramètres cinétiques et stœchiométriques du modèle biochimique ainsi que les conditions initiales.

Le cas d'étude considéré ici est la digestion de l'intrant correspondant au scénario n°1 proposé par les bureaux SOLAGRO. Ce dernier est composé d'ensilage d'herbe, de menue de paille, de fumier bovin, de fiente de volaille et de lisiers porcin et bovin (ANNEXE B). La méthodologie de transformation des caractéristiques de cet intrant (composition, débit) en variables d'entrée du modèle est présentée en ANNEXE B. Les variables d'entrée du modèle résultant de l'application de cette méthode sont rassemblées dans le Tableau II-3. La masse volumique de cet intrant est supposée égale à 1 000 kg.m<sup>-3</sup>.

**Tableau II-3 : Composition de l'intrant du scénario n°1 de Solagro**

Variables	Valeurs	Unités
$X_l$	114	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$X_d$	161	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$X_f$	33	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$X_{bha}$	0	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$X_{bm}$	0	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$S_l$	13	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$S_A$	20	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$S_{CH_4}$	0	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
$S_{Cl}$	0	mol.kg <sup>-1</sup>
$S_N$	0,177	mol.kg <sup>-1</sup>
$S_{ions}$	-0,0488	mol.kg <sup>-1</sup>
$W_{in}$	62 408	kg.j <sup>-1</sup>
pH	4,6	-
TS	30	%
$\alpha_{1,N}$ et $\alpha_{2,N}$	0,0009	mol.kg <sub>DCO,X</sub> <sup>-1</sup>

Le temps de séjour souhaité pour le traitement de l'intrant donné est de 19 jours. Ce temps de séjour est du même ordre de grandeur que les temps de séjour observés sur des méthaniseurs industriels fonctionnant en mode continu (André et al., 2018). Afin respecter ce temps de séjour, selon le débit massique d'intrant à méthaniser (Tableau II-3), le volume utile du méthaniseur est fixé à 1 200 m<sup>3</sup>.

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

Le méthaniseur simulé fonctionne en régime thermophile et son taux de remplissage est de 80%. Les phases liquide et gazeuse du méthaniseur sont supposées homogènes.

Afin de simuler la digestion anaérobie de l'intrant agricole présenté dans le Tableau II-3, les 12 paramètres des cinétiques biologiques et de transfert de matière ont été fixés à partir d'une étude bibliographique. Parmi la grande quantité de travaux publiés sur la digestion anaérobie, les gammes de paramètres, présentées dans le Tableau II-4, ont été déterminées à partir de données issues de conditions expérimentales similaires à celles des conditions de fonctionnement du procédé considéré dans ce travail à savoir la digestion de déchets agricoles à siccité élevée (>15%) en régime thermophile (55°C). Cette étude bibliographique a, en réalité, été menée conjointement à la définition des bornes d'étude de l'analyse de sensibilité des paramètres du modèle. Ces bornes correspondent aux valeurs limites que pourraient prendre les paramètres du modèle dans les conditions de fonctionnement citées précédemment. Les valeurs choisies pour la simulation du cas d'étude correspondent à la gamme de valeurs centrale de ces bornes, présentes dans le Tableau II-6. Par ailleurs, les réflexions qui ont guidé l'étude bibliographique et la définition des bornes d'étude de l'analyse de sensibilité sont plus amplement discutées dans la partie II.4.1. .

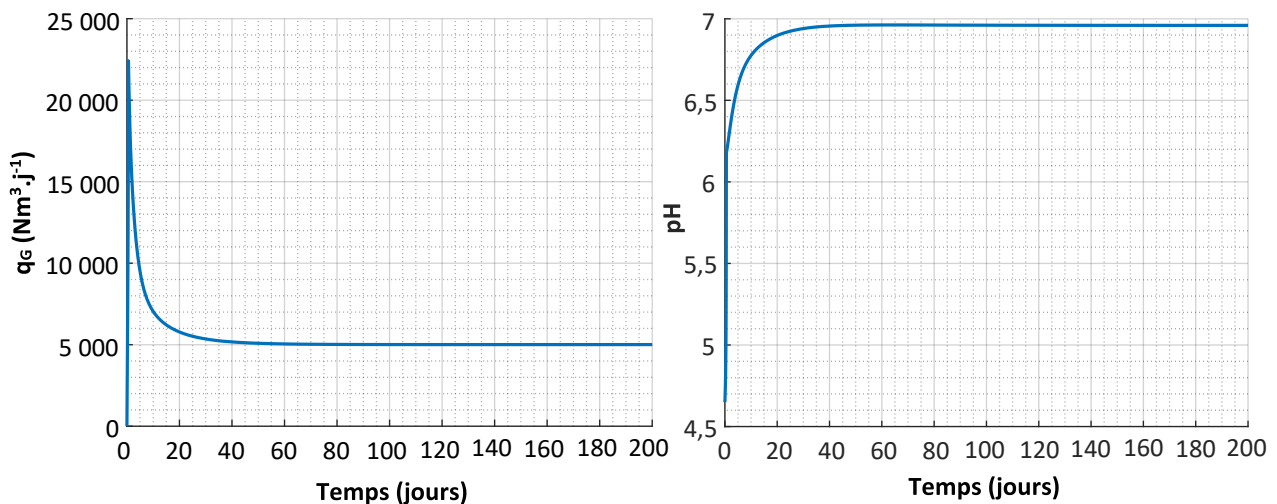
**Tableau II-4 : Définitions des valeurs des paramètres cinétiques du modèle pour la simulation de la méthanisation thermophile d'un substrat agricole**

Paramètres cinétiques	Valeurs	Valeurs de la littérature	Sources
$k_1$ ( $j^{-1}$ )	0,43	0,16-0,7	(Andriamanohiarisoamanana et al., 2017; Giuliano et al., 2013; Golkowska et al., 2012; Voelklein et al., 2016)
$k_2$ ( $j^{-1}$ )	0,07	0,02-0,12	(Feng et al., 2019; Giuliano et al., 2013; Li et al., 2014; Liu et al., 2020; Moset et al., 2015; Nguyen et al., 2019; Vavilin et al., 2008)
$\mu_{max}$ ( $j^{-1}$ )	0,6	0,4-0,8	(Ge et al., 2011; Liotta et al., 2015)
$K_s$ ( $g_{DCO} \cdot L^{-1}$ )	0,3	0,2-0,4	(Ge et al., 2011; Liotta et al., 2015)
$k_4$ ( $j^{-1}$ )	0,02	0,01-0,03	(Batstone et al., 2002)
$k_5$ ( $j^{-1}$ )	0,02	0,01-0,03	(Batstone et al., 2002)
$k_{La}$ ( $j^{-1}$ )	1,75	0,5-5	(Abbassi-Guendouz et al., 2012; Bollon, 2012)
$pH_{LL.Xbha}$	5	4,5-5,8	(Batstone et al., 2002)
$pH_{UL.Xbha}$	7,5	7-8,5	(Batstone et al., 2002)
$pH_{LL.Xbm}$	6	5,5-6,7	(Batstone et al., 2002)
$pH_{UL.Xbm}$	8,5	8-8,5	(Batstone et al., 2002)
$K_i$ ( $mgN \cdot L^{-1}$ )	1387	208-2565	(Capson-Tojo et al., 2020)

Les conditions initiales dans le digesteur (composition, pH) sont fixées égales à celles de l'intrant à l'exception des concentrations en biomasse ( $X_{bha}$  et  $X_{bm}$ ). En effet, afin de modéliser un digesteur ensemencé et afin d'éviter le lessivage de la biomasse méthanogène et son inhibition par le faible pH de l'intrant (Tableau II-3), les concentrations initiales  $X_{bha}$  et  $X_{bm}$  sont fixées à des valeurs relativement élevées, respectivement  $30 g_{DCO} \cdot kg^{-1}$  et  $100 g_{DCO} \cdot kg^{-1}$ .

Les concentrations des composés gazeux dans le ciel du digesteur et le débit de biogaz sont nuls au temps initial. Enfin, le débit de sortie de digestat brut est initialisé à la valeur du débit d'intrant ( $W_{in}$ ).

Le modèle présenté précédemment est un modèle dynamique qui permet de suivre l'évolution des différentes variables dans le temps. Dans cette partie, les résultats discutés sont ceux obtenus après l'établissement du régime permanent du méthaniseur. Pour être certain d'atteindre ce régime, les sorties du modèle sont relevées à l'issue de la simulation de 200 jours de fonctionnement. La Figure II-6 illustre la mise en régime du méthaniseur à partir des conditions initiales définies précédemment.



**Figure II-6 : Évolutions de la production de biogaz et du pH au cours de la simulation de la mise en régime du méthaniseur depuis des conditions initiales vers un régime permanent**

Les résultats de la simulation obtenus en régime permanent sont présentés dans le Tableau II-5.

Le débit de méthane résultant de la digestion anaérobie de l'intrant n°1 est de 2 661 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. Selon les caractéristiques de ce substrat décrites en ANNEXE B, il est possible de calculer le rendement en méthane brut ( $\eta_{CH_4 \text{ brut}}$ ) ainsi que le pourcentage de dégradation de la matière biodégradable (%Biodégradation) en sortie de méthaniseur. Le rendement en méthane brut se calcule à partir de l'équation qui suit :

$$\eta_{CH_4 \text{ brut}} = \frac{q_{CH_4}}{W_{in} TS VS} = \frac{2\,661}{62,41.10^3 * 0,3 * 0,86} = 0,17 \text{ Nm}^3_{CH_4} \cdot \text{kg}_{VS}^{-1} \quad (41)$$

$q_{CH_4}$  est le débit de CH<sub>4</sub> (Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>), TS est le taux de matière solide contenue dans l'intrant (g<sub>TS</sub>.g<sub>intrant</sub><sup>-1</sup>), VS est le taux de matière volatile contenue dans l'intrant (g<sub>VS</sub>.g<sub>TS</sub><sup>-1</sup>).

**Tableau II-5 : Résultats obtenus de la simulation de la méthanisation de l'intrant du scénario 1 dans un digesteur de 1500 m<sup>3</sup> pour un taux de remplissage de 80%**

Caractéristiques digestats	
X <sub>i</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	128,66
X <sub>f</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	4,20
X <sub>d</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	80,23
X <sub>bha</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	9,54
X <sub>bm</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	3,63
S <sub>A</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	0,03
S <sub>N</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	0,32
S <sub>H+</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	7,70.10 <sup>-8</sup>
S <sub>Cl</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	0,31
S <sub>ions</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	-0,05
S <sub>CH4</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	3,64
S <sub>i</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	15,51
pH	6,96
W <sub>out</sub> (kg.j <sup>-1</sup> )	55 903
Phase gaz	
q <sub>G</sub> (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	5007
G <sub>CH4</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	0,02
G <sub>CO2</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	0,02
G <sub>NH3</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	3,27.10 <sup>-5</sup>
%CH <sub>4</sub>	53,14%
%CO <sub>2</sub>	46,78%
%NH <sub>3</sub>	0,08%
W <sub>biogaz</sub> (kg.j <sup>-1</sup> )	6 505

Il est possible de calculer, à partir du rendement brut en méthane, le pourcentage de dégradation de la matière organique biodégradable selon l'équation suivante :

$$\%_{Biodégradation} = \frac{\eta_{CH_4 \text{ brut}}}{BMP.10^{-3}} * 100 = \frac{0,17}{0,27} * 100 = 63\% \quad (42)$$

BMP est le potentiel méthanogène maximal de l'intrant brut (NL.kg<sub>vs</sub><sup>-1</sup>). Le pourcentage de dégradation de l'intrant du scénario 1 en sortie de digesteur est ainsi égal à 63%.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que les pourcentages rencontrés dans la littérature où les valeurs entre 60% et 80% correspondent à des pourcentages de dégradation observés sur des installations traitant des déchets agricoles sans second digesteur (Ruile et al., 2015). Enfin, le pourcentage de méthane dans le biogaz observé lors de la simulation est de 53,14% (Tableau II-5). Ce résultat est cohérent avec les valeurs de la littérature, qui se situent entre 50% et 70% pour la méthanisation de déchets agricoles (André et al., 2018; Cavinato et al., 2010).

Les simulations montrent que le modèle de réacteur permet d'obtenir des résultats qui sont en accord avec les tendances observées dans la littérature. Ces résultats ont été obtenus pour un jeu de paramètres donné, sélectionné dans une gamme réaliste vis-à-vis du mode de fonctionnement du procédé que l'on a souhaité décrire. Cependant, les valeurs des paramètres cinétiques et de transfert de matière dépendent d'un grand nombre de conditions telles que l'inoculum (Moset et al., 2015), la nature du substrat (Bollon, 2012), la température (Ge et al., 2011), la teneur en eau du milieu (Pommier et al., 2007) ou encore l'efficacité du mélange (Van Hulle et al., 2014). Cette variabilité des paramètres se retrouve dans les larges gammes de valeurs présentes dans la littérature avec par exemple des valeurs de  $k_2$  allant de 0,015 à 0,12  $j^{-1}$  (Tableau II-4). Il serait alors intéressant de déterminer, parmi les 12 paramètres qui composent le modèle biochimique, ceux qui impactent le plus les sorties du modèle.

### II.4. Étude de sensibilité du modèle

L'étude de sensibilité du modèle de réacteur consiste à étudier l'impact de variations des paramètres cinétiques et de transfert sur les sorties du modèle. Cette étude constitue un travail préliminaire à l'étape d'identification paramétrique en cela qu'elle permet de mettre en lumière les paramètres ayant le plus d'influence sur les sorties du modèle. Ces paramètres identifiés nécessiteront de ce fait un effort d'estimation plus important pour obtenir un modèle fiable.

Cette étude fait appel à une méthode d'analyse de sensibilité globale basée sur une technique de plan d'expériences nommée Definitive Screening Design (DSD), pour la génération des simulations à réaliser, ainsi que sur une méthode de régression linéaire multiple pour l'analyse statistique des résultats (Boutoute et al., 2021). La technique de construction de DSD est à l'origine utilisée dans le domaine expérimental pour l'optimisation de conditions opératoires. Néanmoins les caractéristiques de ces plans d'expériences permettent leur application au domaine de la modélisation numérique. Le DSD est un plan d'expériences à trois niveaux qui permet d'estimer les effets principaux de variations de paramètres sur une variable donnée. En comparaison des plans factoriels fractionnaires classiques, le DSD a l'avantage de permettre les estimations des effets principaux sans alias avec les autres effets principaux et qui ne sont pas biaisés par des effets de second ordre (Jones and Nachtsheim, 2011). De plus, ce plan requiert un nombre relativement faible de simulations, seulement une de plus que le double du nombre de paramètres pris en compte.



Enfin, pour réaliser l'analyse de sensibilité du modèle, il est crucial de définir un domaine d'étude dans lequel les paramètres seront modifiés. Pour assurer la cohérence des résultats de l'analyse de sensibilité il est essentiel de faire varier les paramètres dans une gamme de valeur réaliste.

La méthodologie de l'analyse de sensibilité est appliquée au cas d'étude développé dans la partie précédente à savoir la digestion thermophile en voie sèche de l'intrant n°1 dans un digesteur assimilé à un réacteur continu parfaitement agité. Les conditions opératoires du réacteur ainsi que les caractéristiques et le débit de l'intrant sont les mêmes que dans la partie «II.3.1. Simulation d'un cas d'étude».

#### II.4.1. Détermination des niveaux des paramètres pour le plan DSD

Pour appliquer la méthode de construction du plan d'expériences DSD, trois niveaux de paramètres sont à définir. Ces trois niveaux, respectivement, -1, 0 et 1, correspondent aux valeurs que vont prendre les paramètres au cours de l'étude (minimal, central, maximal). La détermination des niveaux des paramètres est une tâche délicate car les constantes cinétiques, en particulier les constantes d'hydrolyse ( $k_1$  et  $k_2$ ) et le taux de croissance maximal des méthanogènes ( $\mu_{max}$ ), dépendent d'un grand nombre de conditions expérimentales (inoculum, nature du substrat, température, teneur en eau du milieu, agitation). Les niveaux des paramètres choisis sont présentés dans le Tableau II-6. Une étude bibliographique (Tableau II-4) a été réalisée pour choisir des plages raisonnables de valeurs de paramètres correspondant au cas étudié dans ce travail (digestion voie sèche en régime thermophile de substrats agricoles). Les réflexions qui ont conduit à la détermination de ces niveaux sont présentées par la suite.

**Tableau II-6 : Niveaux des paramètres utilisés pour la construction de la matrice DSD**

Paramètres cinétiques	Min (-1)	Centre (0)	Max (1)
$k_1$ ( $j^{-1}$ )	0,16	0,43	0,7
$k_2$ ( $j^{-1}$ )	0,02	0,07	0,12
$\mu_{max}$ ( $j^{-1}$ )	0,4	0,6	0,8
$K_s$ ( $g_{DCO}.L^{-1}$ )	0,2	0,3	0,4
$k_4$ ( $j^{-1}$ )	0,01	0,02	0,03
$k_5$ ( $j^{-1}$ )	0,01	0,02	0,03
$k_{La}$ ( $j^{-1}$ )	0,5	1,75	3
$pH_{LL.Xbha}$	4,5	5	5,5
$pH_{UL.Xbha}$	7	7,5	8
$pH_{LL.Xbm}$	5,5	6	6,5
$pH_{UL.Xbm}$	8	8,5	9
$K_i$ ( $mgN.L^{-1}$ )	208	1 387	2 565

### Constantes d'hydrolyse :

Les constantes d'hydrolyse ( $k_1$  et  $k_2$ ) doivent correspondre à la solubilisation des deux fractions de matière particulaire considérées dans ce travail,  $X_d$  et  $X_f$ . La matière difficilement dégradable  $X_d$  peut être assimilée à des déchets lignocellulosiques en raison de la faible bioaccessibilité des hydrates de carbone piégés dans la lignine (Ruile et al., 2015). Par conséquent, la valeur de  $k_2$  est associée aux vitesses d'hydrolyse de fumiers en raison de leur forte concentration en matière lignocellulosique non digérée. La matière facilement dégradable  $X_f$  est quant à elle assimilée à des polymères simples. La constante  $k_1$  est alors associée aux constantes d'hydrolyse de la cellulose ou plus généralement aux constantes d'hydrolyse des substrats ayant des concentrations élevées en glucides accessibles comme l'ensilage de maïs ou d'herbe (Buffière et al., 2018b; López et al., 2020).

### Vitesse de croissance des méthanogènes :

Les paramètres de la cinétique de méthanogenèse acétoclastique ( $\mu_{\max}$  et  $K_s$ ) sont fixés selon les recommandations de l'ADM1 pour la digestion en voie liquide. Néanmoins, plusieurs articles révèlent que la limitation du transfert de matière, causée par une diminution de la teneur en eau, entraîne une diminution de la vitesse apparente de méthanogenèse (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Le Hyaric et al., 2012; Liotta et al., 2015; Pommier et al., 2007). Une étude a d'ailleurs révélé qu'une augmentation de la TS de 20% à 35% peut entraîner une diminution de l'activité méthanogène de 66% (Le Hyaric et al., 2012). La valeur de  $\mu_{\max}$  proposée par l'ADM1,  $0,8 \text{ j}^{-1}$ , est donc choisie comme niveau supérieur de  $\mu_{\max}$ . Des réductions de 25% et 50% sont supposées pour fixer respectivement les niveaux central et minimal de  $\mu_{\max}$  dans le cas d'une teneur en solide élevée entraînant des limitations au transfert de matière.

### Coefficient de transfert global liquide-gaz :

Le coefficient de transfert global  $k_{La}$  a été moins étudié dans la littérature car le transfert de matière liquide-gaz est souvent considéré comme non limitant notamment dans les procédés en voie liquide. Cela donne lieu à une importante disparité de valeurs dans la littérature. La valeur de  $k_{La}$  est directement liée à la teneur en humidité, à la technologie du digesteur, aux propriétés physiques du milieu et aux conditions de mélange du système. Un coefficient de transfert matière global du  $\text{CO}_2$  d'environ  $3 \text{ j}^{-1}$  a été mesuré dans un RAC pendant la digestion anaérobie liquide de boues activées (Pauss et al., 1990). Une valeur similaire a été trouvée lors de la digestion de déchets solides municipaux (TS de 20%) dont l'agitation était assurée par des injections de biogaz (Bollon, 2012). Puisqu'une diminution de la teneur en humidité a un impact fortement négatif sur les phénomènes de transfert de matière (Bollon et al., 2013), la valeur de  $3 \text{ j}^{-1}$  est ici fixée comme niveau supérieur de  $k_{La}$ . La valeur minimale de  $0,5 \text{ j}^{-1}$  correspond à la valeur de  $k_{La}$  déterminée dans le cas d'une digestion anaérobie sèche de déchets solides municipaux sans système de mélange (Bollon, 2012).

### Constantes de mort microbienne et limites d'inhibition au pH :

Les niveaux supérieurs et inférieurs des constantes de désintégration de premier ordre  $k_4$  et  $k_5$  ainsi que les limites d'inhibition aux pH,  $pH_{LL.Xbha}$ ,  $pH_{UL.Xbha}$ ,  $pH_{LL.Xbm}$  et  $pH_{LU.Xbm}$  correspondent aux limites données par l'ADM1.

### Paramètre d'inhibition à l'ammoniac :

Les valeurs de la constante d'inhibition à l'ammoniac libre  $K_i$  présentes dans la littérature évoquent une grande disparité dans les seuils de concentration causant une dégradation de l'activité des méthanogènes. Capson-Tojo et al. (2020) ont étudié un grand nombre de données expérimentales d'inhibitions à l'ammoniac apparues au cours de la digestion de divers substrats. Ils ont regroupé les données d'inhibition sous six clusters caractérisés par des conditions opératoires communes (inoculum, température, type de substrat) et par six valeurs de  $K_i$ . Les valeurs de  $K_i$  correspondant à la digestion thermophile de déchets d'élevage varient ainsi entre  $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### II.4.2. Construction de la matrice DSD

Le plan d'expérience DSD a été construit selon l'approche développée par Phoa et Lin, 2015 basée sur l'optimisation du critère de D-optimalité (Phoa and Lin, 2015). Le nombre de paramètres étudiés est de 12. Cela conduit à une matrice DSD qui comporte 25 simulations à réaliser (Tableau II-7). Cette matrice, notée X, définit les valeurs prises par les paramètres du modèle pour chaque simulation. Parmi les sorties du modèle, les réponses discutées dans cette étude sont la production de biogaz ( $q_G$ ), le pH et le pourcentage de  $\text{CH}_4$  dans le biogaz ( $\%\text{CH}_4$ ) car ce sont des variables qui sont généralement suivies en temps qu'indicateurs de productivité et de stabilité sur les digesteurs industriels. L'exécution de la matrice DSD conduit donc à une série de 25 valeurs pour chacune des trois sorties du modèle comme illustré dans le Tableau II-7. La suite du travail consiste à évaluer les paramètres clés qui influencent de manière significative ces sorties du modèle.

**Tableau II-7 : Matrice des simulations obtenue pour 12 paramètres variables résultant de l'application de la méthode de construction de plan DSD de Phoa et Lin, 2015 et les valeurs des réponses du modèle associés à la matrice pour le débit de biogaz, le pourcentage de méthane dans le biogaz et le pH du digestat**

n°	Niveaux des paramètres cinétiques et de transfert ( $x_{i,j}$ )												Sorties du modèle ( $Y_i$ )		
	$X_{k_1}$	$X_{k_2}$	$X_{H_{max}}$	$X_{k_5}$	$X_{k_7}$	$X_{k_8}$	$X_{k_{l,a}}$	$X_{pH_{LL},xbha}$	$X_{pH_{UL},xbha}$	$X_{pH_{LL},xbm}$	$X_{pH_{UL},xbm}$	$X_{K_i}$	$q_G$ ( $Nm^3 \cdot j^{-1}$ )	%CH <sub>4</sub>	pH
1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2 896	54,2	6,58
2	1	0	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	4 896	53,2	6,48
3	1	1	0	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	4 923	53,1	7,15
4	1	1	1	0	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	5 961	52,8	7,13
5	1	1	1	1	0	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	5 608	53,0	6,46
6	1	1	-1	1	1	0	-1	-1	1	-1	-1	1	5 678	53,0	6,46
7	1	1	-1	-1	1	1	0	1	-1	-1	1	-1	5 583	53,0	6,94
8	1	-1	1	1	-1	1	-1	0	-1	-1	1	1	3 030	54,1	6,57
9	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	0	-1	-1	1	3 207	53,9	7,19
10	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	0	-1	-1	3 429	53,7	7,18
11	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0	-1	3 217	54,0	6,56
12	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	0	2 520	54,5	7,23
13	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6 066	52,8	7,13
14	-1	0	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	3 702	53,6	7,17
15	-1	-1	0	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	3 015	54,1	6,57
16	-1	-1	-1	0	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	2 925	54,2	6,58
17	-1	-1	-1	-1	0	1	1	-1	1	-1	1	1	3 130	53,9	7,20
18	-1	-1	1	-1	-1	0	1	1	-1	1	1	-1	2 360	54,7	7,24
19	-1	-1	1	1	-1	-1	0	-1	1	1	-1	1	3 140	54,0	7,03
20	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0	1	1	-1	-1	5 828	52,8	7,13
21	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0	1	1	-1	5 389	53,1	6,46
22	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	0	1	1	5 241	53,1	6,47
23	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0	1	4 923	53,1	7,15
24	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	0	5 415	53,1	6,47
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5 007	53,1	6,96

### II.4.3. Méthode d'interprétation des résultats

Pour chaque sortie d'intérêt, une analyse statistique basée sur une régression linéaire multiple est utilisée pour évaluer les effets principaux de chaque paramètre. Sur chaque série de valeurs obtenue à partir des simulations il est possible d'effectuer une régression linéaire en fonction des niveaux des paramètres définis dans la matrice X. Le modèle de régression linéaire multiple correspondant, pour chaque sortie de modèle, peut être écrit comme suit :

$$\hat{Y} = \beta_0 + \sum_{k=1}^{12} \beta_k x_k \quad (43)$$

où  $\hat{Y}$  est la réponse donnée par la régression linéaire multiple pour une sortie du modèle Y ( $q_G$ , pH ou %CH<sub>4</sub>),  $\beta_0$  est une constante,  $\beta_k$  est une constante donnant l'effet principal du paramètre k sur Y et  $x_k$  est le niveau du paramètre k. Le coefficient  $\beta_k$  peut être interprété comme le taux de croissance moyen de la sortie du modèle de réacteur Y en fonction du niveau du  $x_k$  lorsque tous les autres niveaux restent fixes. Les coefficients  $\beta_k$  seraient obtenus à partir d'une infinité de simulations en faisant varier continuellement les niveaux  $x_k$  dans les intervalles définis dans le Tableau II-6. Étant donné que la présente matrice DSD (Tableau II-7) comprend 25 simulations, il n'est possible de calculer que des estimations des coefficients  $\beta_k$  à savoir  $\hat{\beta}_k$  qui sont obtenues par régression linéaire multiple sur chaque série de valeurs des sorties du modèle. La réponse donnée par la régression multiple peut donc être écrite comme suit :

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{k=1}^{12} \hat{\beta}_k x_k \quad (44)$$

où  $\hat{\beta}_0$  est une estimation de  $\beta_0$ ,  $\hat{\beta}_k$  est une estimation de l'effet principal du paramètre k sur Y.

Pour chaque simulation, chaque valeur de sortie du modèle de réacteur  $Y_i$  peut être exprimée à partir de l'équation de la régression linéaire et d'un terme résiduel reflétant la différence entre la valeur de la réponse donnée par le modèle de réacteur et la valeur résultant de la régression linéaire multiple :

$$Y_i = \hat{Y}_i + \hat{\varepsilon}_i \quad (45)$$

où  $Y_i$  est la valeur de la réponse du modèle de réacteur ( $q_G$ , pH ou %CH<sub>4</sub>) pour la  $i^{\text{ème}}$  simulation,  $\hat{Y}_i$  est la réponse donnée par l'équation de la régression linéaire multiple ( $q_G$ , pH ou %CH<sub>4</sub>) pour les niveaux des paramètres de la  $i^{\text{ème}}$  simulation et  $\hat{\varepsilon}_i$  est le terme résiduel pour la  $i^{\text{ème}}$  simulation. La méthode des moindres carrés est utilisée pour estimer les constantes de chaque équation de régression linéaire multiple effectuée pour chaque sortie du modèle. En partant de l'hypothèse que le terme résiduel suit une loi normale  $N(0, \hat{\sigma}^2)$ , il en vient que  $\hat{\beta}_k$  suit également une distribution normale  $N(\beta_k, \sigma_{\beta,k}^2)$ . La variance  $\sigma_{\beta,k}^2$  est inconnue mais peut être estimée à partir de la matrice du plan d'expérience (X) et du calcul de la variance du terme résiduel ( $\hat{\sigma}^2$ ) selon l'équation suivante (Wasserman, 2004) :

$$\hat{\sigma}_{\beta,k}^2 = (X^T X)_{k,k}^{-1} \hat{\sigma}^2 \quad (46)$$

où  $\hat{\sigma}_{\beta,k}^2$  est l'estimation de la variance de  $\hat{\beta}_k$ ,  $(X^T X)_{k,k}^{-1}$  est le terme diagonal de la matrice  $(X^T X)^{-1}$  correspondant au paramètre k et  $\hat{\sigma}^2$  est l'estimation de la variance des termes résiduels.

Une fois la régression multiple effectuée, les estimations des effets principaux ( $\hat{\beta}_k$ ) et des termes résiduels  $\hat{\varepsilon}_i$  sont connues. L'estimation de la variance résiduelle peut alors être calculée de la manière suivante :

$$\hat{\sigma}^2 = \left(\frac{1}{n-m}\right) \sum_{i=1}^n \hat{\varepsilon}_i^2 \quad (47)$$

où  $n$  est le nombre de total de valeurs issues des simulations pour chaque sortie du modèle de réacteur (ici,  $n = 25$ ) et  $m$  est le nombre de constantes de la régression linéaire à calibrer (ici,  $m = 13$ ). Il est désormais possible d'estimer  $\hat{\sigma}_{\beta,k}^2$ . Comme  $\hat{\sigma}_{\beta,k}^2$  est une estimation de la variance réelle de  $\widehat{\beta}_k$ , la fonction de densité de probabilité standardisée de  $\widehat{\beta}_k$  suit une distribution t de Student. Le degré de liberté de la distribution t de Student est de 12 puisque le plan d'expériences comprend 25 simulations pour 13 constantes à calibrer (de  $\widehat{\beta}_0$  à  $\widehat{\beta}_{12}$ ). La fonction de densité de probabilité standardisée peut être écrite comme suit :

$$L\left(\frac{\widehat{\beta}_k - \beta_k}{\hat{\sigma}_{\beta,k}^2}\right) = t_{12} \quad (48)$$

où  $t_{12}$  est la distribution t de la loi de Student pour un degré de liberté égal à 12.

Un test de signification sur chaque coefficient  $\widehat{\beta}_k$  est effectué afin de savoir si le paramètre  $k$  a un impact significatif sur la sortie du modèle  $Y$ . Ce test est basé sur l'hypothèse nulle  $H_0$  qui suppose qu'un coefficient donné n'est pas significatif dans l'équation de régression linéaire ou, en d'autres termes, que la variation du niveau du paramètre  $x_k$  ne permet pas de décrire les variations de la sortie  $Y$ . Sous l'hypothèse  $H_0$ , l'effet principal  $\beta_k$  du paramètre  $k$  sur la sortie du modèle  $Y$  est supposé être nul, soit  $\beta_k = 0$  dans l'équation (48). A partir de la loi de Student, la valeur  $t_{12}$  correspondante est calculée (équation (48)) et sa valeur-p est estimée. La valeur-p correspond à la probabilité que l'hypothèse  $H_0$  soit vraie : un effet est considéré comme significatif lorsque  $p < 0,05$  (Wasserman, 2004). Dans le cas où l'effet d'un paramètre aurait une valeur supérieure mais proche de 0,05, ce paramètre ne serait pas négligé et son effet serait discuté.

Toutes les régressions linéaires multiples ont été réalisées à l'aide du logiciel MATLAB R2019a avec la fonction « stepwiselm » qui permet d'évaluer directement les paramètres ayant un effet significatif ( $p$ -value  $< 0,05$ ) et de définir l'équation de régression correspondante pour chaque sortie de modèle. Pour chaque régression, le test de Durbin-Watson et le test de Shapiro ( $p$ -value  $> 0,05$ ) sont effectués sur les termes résiduels pour respectivement détecter la présence d'autocorrélation et confirmer que les résidus sont normalement distribués.

#### II.4.4. Résultats de l'analyse de sensibilité

La matrice DSD ainsi que les valeurs des sorties du modèle pour l'ensemble des simulations sont présentées dans le Tableau II-7. Afin de s'assurer que les résultats de l'analyse de sensibilité ne dépendent pas du jeu de simulations décrit par le Tableau II-7, la même étude a été réalisée diverses fois en faisant varier l'ordre des paramètres dans la matrice DSD.

Malgré de légères différences dans les valeurs des coefficients des régressions linéaires multiples, les conclusions de l'analyse de sensibilité étaient identiques, révélant les mêmes paramètres significatifs.

### II.4.4.1. Production de biogaz

Sur l'ensemble des simulations, la valeur de la production de biogaz varie entre 2 360 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> et 6 066 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> pour une valeur moyenne de 4 284 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. Tout d'abord, il peut être noté que les rendements spécifiques en méthane les plus faibles et les plus élevés, correspondant aux productions minimale et maximale de biogaz, sont respectivement de 0,08 et 0,20 Nm<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>.kg<sub>VS</sub><sup>-1</sup>. Ces rendements équivalent à des pourcentages de dégradation de la matière biodégradable de l'intrant 1 en sortie de digesteur de 30% et 70%. L'analyse statistique révèle que seules les variations des paramètres cinétiques liés à l'étape d'hydrolyse ont des effets significatifs sur les valeurs de production de biogaz (Tableau II-8). Ces paramètres sont les constantes d'hydrolyse de premier ordre  $k_1$  et  $k_2$  et la limite supérieure d'inhibition au pH de la biomasse hydrolytique  $pH_{UL,Xbha}$ . Les effets des autres paramètres du modèle ont une valeur-p bien supérieur à 0,05 et ne sont donc pas considérés comme ayant un impact significatif sur la production de biogaz.

**Tableau II-8 : Paramètres ayant un effet significatif sur la production de biogaz : valeurs des coefficients (effets principaux) et valeurs-p correspondantes**

Sortie du modèle	Effets principaux des paramètres			
	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_{k_1}$	$\hat{\beta}_{k_2}$	$\hat{\beta}_{pH_{UL,Xbha}}$
$q_G$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	4 284 (p < 0,0001)	136 (p = 0,0312)	1261 (p < 0,0001)	276 (p = 0,0001)

L'équation de la régression linéaire multiple de la production de biogaz en fonction de  $x_{k_1}$ ,  $x_{k_2}$  et  $x_{pH_{UL,Xbha}}$  est la suivante :

$$q_G = 4284 + 136 x_{k_1} + 1261 x_{k_2} + 276 x_{pH_{UL,Xbha}} \quad (49)$$

Le test de Durbin-Watson et le test de Shapiro effectués sur les résidus révèlent que les résidus sont indépendants et suivent une distribution normale (ANNEXE C).

Il peut être déduit des effets mesurés  $\hat{\beta}_{k_1}$ ,  $\hat{\beta}_{k_2}$  et  $\hat{\beta}_{pH_{UL,Xbha}}$  qu'une variation du niveau de  $k_2$  (de 0 à -1 ou de 0 à 1) serait responsable d'une variation de la production de biogaz de 30% autour de la valeur moyenne alors que des variations des niveaux de  $pH_{UL,Xbha}$  et  $k_1$  seraient respectivement responsables de variations de 6% et 3%. D'après l'équation de régression (49), une augmentation des valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  induit une augmentation de la production de biogaz car cela entraîne une augmentation des vitesses de production d'acétate, espèce qui est ensuite convertie par les méthanogènes.

Une augmentation du niveau de  $pH_{UL,Xbha}$  a également un impact positif sur la production de biogaz. En effet, les simulations démontrent que, dans notre cas d'étude, le pH du milieu en régime permanent résultant de la dégradation de l'intrant est de l'ordre de 7 (Tableau II-7). De fait, en augmentant la valeur de  $pH_{UL,Xbha}$  de 7 à 7,5 ou de 7,5 à 8 la valeur de  $I_{ph,Xbha}$  sera plus proche de 1. Par ailleurs, les variations des paramètres cinétiques de la méthanogenèse ne semblent pas affecter de manière significative la production de biogaz. Cela montre que, dans les limites de l'étude de sensibilité présente (caractéristiques du substrat, conditions opératoires et plages de variation des paramètres), la quasi-totalité de l'acétate est convertie par les méthanogènes et que peu ou pas d'inhibition à l'ammoniac se produit au cours de la méthanogenèse.

Les résultats de l'analyse de sensibilité globale réalisée sur la production de biogaz ont été comparés aux données de la littérature. Schroyen et al. 2018 ont effectué une analyse de sensibilité globale sur les paramètres cinétiques de leur modèle simplifié de l'ADM1 à partir de la méthode de criblage de Monte-Carlo et d'une analyse par régression linéaire. Ils ont alors rapporté que la constante d'hydrolyse était le paramètre le plus déterminant pour simuler la production de méthane issue de la digestion anaérobie de substrats lignocellulosiques. Dans d'autres travaux, des chercheurs ont comparé la justesse de la représentation d'un jeu de données expérimentales de la digestion de déchets agricoles par le modèle complexe ADM1 à celle par des modèles simplifiés (Weinrich and Nelles, 2015). Ils ont démontré que l'hydrolyse était l'étape cinétiquement limitante de la digestion anaérobie non inhibée de substrats particuliers complexes puisque les simplifications des cinétiques de méthanogenèse, d'acidogenèse et d'acétogenèse n'avaient eu qu'un faible effet sur la production de biogaz modélisée. Concernant l'influence du  $pH_{UL,Xbha}$  aucun résultat similaire relatant l'effet de ce paramètre sur la production de biogaz n'a été trouvé dans la littérature.

Tout cela confirme que les résultats issus de la méthode d'analyse de sensibilité appliquée sont corrects et cohérents. Il apparaît que c'est principalement la calibration de la constante d'hydrolyse cinétique  $k_2$ , et en moindre mesure celle de  $pH_{UL,Xbha}$ , qui sont déterminantes pour décrire et prédire correctement la production de biogaz à partir de la digestion anaérobie du substrat considéré dans cette étude. La constante  $k_2$  est dépendante du substrat mais la grande influence de sa valeur sur  $q_G$  suggère qu'elle peut être calibrée à partir d'expériences menées en flux continu pour différents substrats en suivant la production de biogaz.

#### II.4.4.2. Pourcentage de méthane dans le biogaz

L'exécution de la matrice DSD dont les résultats sont développés dans le Tableau II-9 révèle la faible variabilité du pourcentage de méthane dans le biogaz (%CH<sub>4</sub>) obtenus au cours des simulations. Les valeurs minimale, maximale et moyenne de %CH<sub>4</sub> obtenues sont respectivement de 52,77%, 54,66% et 53,52%. Cela s'explique par le fait que dans le modèle biochimique présenté dans les parties précédentes, les mêmes nombres de moles de carbone inorganique et de méthane sont produits lors des étapes d'hydrolyse et de méthanogenèse.



Ceci conduit à des valeurs de %CH<sub>4</sub> proches de 50%. Les variations des paramètres de la constante d'hydrolyse de premier ordre  $k_2$  et de la limite supérieure d'inhibition au pH de la biomasse hydrolytique  $pH_{UL,Xbha}$  sont significativement responsables des variations de %CH<sub>4</sub> (Tableau II-9).

**Tableau II-9 : Paramètres ayant un effet significatif sur le pourcentage de méthane dans le biogaz : valeurs des coefficients (effets principaux) et valeurs-p correspondantes**

Sortie du modèle	Effets principaux des paramètres		
	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_{k_2}$	$\hat{\beta}_{pH_{UL,Xbha}}$
%CH <sub>4</sub>	53,52 (p < 0,0001)	- 0,57 (p < 0,0001)	- 0,14 (p = 0,0019)

L'équation de la régression linéaire multiple du %CH<sub>4</sub> en fonction de  $x_{k_2}$  et  $x_{pH_{UL,Xbha}}$  est la suivante :

$$\%CH_4 = 53,52 - 0,57 x_{k_2} - 0,14 x_{pH_{UL,Xbha}} \quad (50)$$

Les tests de Durbin-Watson et de Shapiro effectués sur les termes résiduels de la régression révèlent que les résidus sont indépendants et suivent une distribution normale (ANNEXE C).

Les différences de concentration en phase gazeuse sont principalement dues aux différences des constantes de la loi de Henry du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> (à 55°C,  $H_{CH_4} = 0,0009 \text{ mol.atm}^{-1}.L^{-1}$  (Sander, 2015) et  $H_{CO_2} = 0,0180 \text{ mol.atm}^{-1}.L^{-1}$  (CRC, 2019)) et au pH à travers la proportion de carbone inorganique produit sous forme de bicarbonate. Les augmentations de  $k_2$  et de  $pH_{UL,Xbha}$  entraînent une augmentation combinée de la production de carbone inorganique et une légère diminution du pH. Or, lorsque le pH diminue, cela favorise la formation de la forme acide du carbone inorganique à savoir le CO<sub>2</sub>. Selon l'équation (14), cette augmentation de concentration en CO<sub>2</sub> favorise sa désorption ce qui induit une augmentation de la proportion en CO<sub>2</sub> dans le gaz au détriment du %CH<sub>4</sub>. Néanmoins, le pourcentage de méthane dans le biogaz n'est que peu impacté par les valeurs des paramètres du modèle dans les plages étudiées : cette sortie ne serait donc pas pertinente, dans le cadre de cette étude, pour identifier les paramètres du modèle.

#### II.4.4.3. pH

Les valeurs de pH observées lors des simulations varient de 6,46 à 7,24 autour d'une valeur moyenne de 6,86. D'après l'analyse statistique ce sont les variations des niveaux des paramètres  $k_2$  et  $k_{La}$  qui ont des effets significatifs sur la valeur du pH du milieu de digestion (Tableau II-10).

**Tableau II-10 : Paramètres ayant un effet significatif sur pH : valeurs des coefficients (effets principaux) et valeurs-p correspondantes**

Sortie du modèle	Effets principaux des paramètres		
	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_{k_2}$	$\hat{\beta}_{k_{La}}$
pH	6,86 (p < 0,0001)	- 0,04 (p = 0,0003)	0,33 (p < 0,0001)

L'équation de la régression linéaire multiple du pH en fonction de  $x_{k_2}$  et  $x_{k_{La}}$  est la suivante :

$$\text{pH} = 6,86 - 0,04 x_{k_2} + 0,33 x_{k_{La}} \quad (51)$$

Le test de Durbin-Watson effectué sur les termes résiduels de la régression révèle que les résidus sont indépendants (ANNEXE C). Cependant, le test de Shapiro montre que les résidus ne suivent pas une distribution gaussienne. En ajoutant le terme carré d'un seul des deux paramètres sélectionnés ( $x_{k_{La}}^2$ ) dans l'équation de régression (51) et en effectuant un nouveau test de Shapiro, il apparaît que les nouvelles valeurs de résidu suivent une distribution normale. Ceci confirme qu'il est possible d'interpréter les résultats de l'analyse de sensibilité du pH à partir de l'équation de régression linéaire (équation (51)) qui comporte les effets principaux de  $x_{k_2}$  et  $x_{k_{La}}$ .

L'équation (51) montre que l'effet principal de  $k_2$  est 8 fois plus faible que l'effet principal de  $k_{La}$ . L'effet principal de  $k_2$  est une combinaison des influences des productions d'azote inorganique, d'acétate et de carbone inorganique sur le pH. Comme aucune inhibition de la méthanogenèse ne se produit, l'acétate est principalement consommé par les méthanogènes. Ainsi, les concentrations de carbone et d'azote inorganiques assurent l'alcalinité du milieu. Une augmentation de  $k_2$  conduit à une légère augmentation de la proportion de carbone inorganique par rapport à l'azote inorganique et donc à une diminution du pH. Dans la gamme de pH observée (entre 6,49 et 7,25), la fraction d'ammoniac libre ( $\text{NH}_3$ ) est extrêmement faible. Cela signifie que l'effet principal positif du  $k_{La}$  est lié à une désorption du  $\text{CO}_2$  plus importante lorsque le  $k_{La}$  augmente.

La valeur du coefficient de transfert de matière global liquide/gaz suggérée dans l'ADM1 est de  $200 \text{ j}^{-1}$  (Batstone et al., 2002). Cela reflète la faible limitation au transfert de matière intervenant dans la digestion anaérobie humide. Cependant, il a été démontré dans plusieurs articles qu'une limitation du transfert des espèces gazeuses due à un TS élevé ou à des problématiques de mélange peut se produire dans le cas de la digestion anaérobie sèche (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Bollon, 2012). L'analyse de sensibilité met en évidence que pour les faibles gammes de valeurs de  $k_{La}$ , la sursaturation en  $\text{CO}_2$  a le plus grand impact sur l'alcalinité du milieu et donc sur le pH. Ce résultat est cohérent avec les travaux de Pauss et al. 1990 qui montrent que de faibles valeurs de  $k_{La}$  impliquent des surconcentrations de gaz insolubles tels que le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{H}_2$  mais aussi le  $\text{CO}_2$  responsable de l'acidification du milieu.

Afin de simuler les effets inhibiteurs du pH, causés par l'accumulation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>, survenant lors de la digestion anaérobie sèche des cartons, Abbassi-Guendouz et al. 2012 ont dû réduire drastiquement la valeur du k<sub>L</sub>a de l'ADM1. Ces données bibliographiques confirment que la valeur de k<sub>L</sub>a est déterminante pour modéliser l'évolution du pH des milieux de digestion de substrats à forte teneur en matières solides.

Comme le coefficient de transfert de matière global a l'impact le plus significatif sur le pH du milieu, sa valeur pourrait être ajusté en mesurant le pH des expériences menées en flux continu.

### II.4.5. Conclusion de l'étude de sensibilité

La méthode d'analyse de sensibilité globale mise au point a permis d'évaluer les paramètres du modèle biochimique dont la calibration précise est essentielle pour que le modèle de réacteur décrive de manière la plus juste la digestion thermophile en voie sèche d'un intrant agricole (correspondant au scénario n°1 défini en ANNEXE B). Une matrice de simulations a été développée sur la base d'une technique de construction DSD, dont le principal avantage est qu'elle permet l'estimation sans biais des effets principaux des variations de paramètres sur les sorties du modèle à partir d'un faible nombre de simulations. L'analyse statistique de régression linéaire multiple est utilisée pour estimer les effets principaux significatifs des paramètres sur des réponses choisies du modèle (débit de biogaz, pourcentage de méthane dans le biogaz et pH). Il est important de souligner que les résultats trouvés dans cette analyse sont propres au cas d'étude : caractéristiques du substrat, conditions opératoires du digesteur et choix des bornes d'études des paramètres.

Dans le cadre de cette étude, cette méthode d'analyse de sensibilité révèle que la constante d'hydrolyse k<sub>2</sub> ainsi que pH<sub>UL,Xbha</sub> doivent être précisément identifiés en raison de leurs influences significatives sur la production de biogaz donnée par le modèle. Le coefficient de transfert de matière global k<sub>L</sub>a s'avère avoir un impact significatif sur le pH du milieu alors que le pourcentage de méthane donné par le modèle présente une faible variabilité quelles que soient les valeurs des paramètres (dans la gamme de valeurs étudiée). Les résultats soulignent également, sur la base du modèle biochimique appliqué, qu'il n'y a pas d'inhibition significative par de l'ammoniac de la méthanogenèse au cours de la digestion de l'intrant n°1 dans un digesteur assimilé à un RAC.

Enfin, le modèle de réacteur développé dans ces travaux est un outil évolutif qui doit répondre à un certain nombre d'objectifs et qui va se complexifier et s'affiner au fur et à mesure des observations et des divergences qu'il peut y avoir entre les réponses du modèle et la connaissance que l'on a du système. La fiabilité de la méthode d'analyse de sensibilité développée dans cette partie fait qu'elle va pouvoir être appliquée aux nouvelles versions du modèle qui sont détaillées dans les chapitres suivants.

## II.5. Modélisation de l'évolution du taux de matière sèche

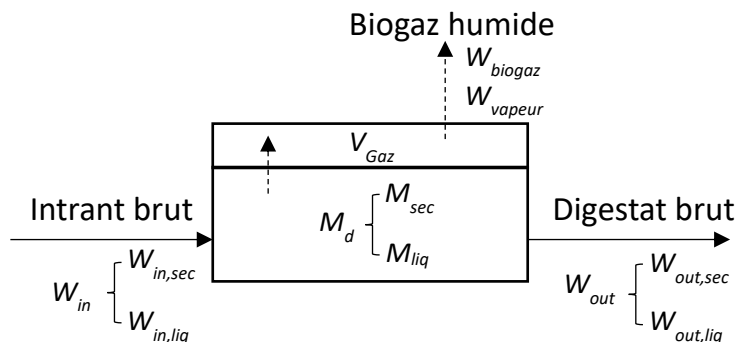
L'étude préliminaire du modèle biochimique, à travers son implémentation dans un modèle de réacteur simple représenté par un réacteur parfaitement agité continu, a fait apparaître une première voie possible d'amélioration. Cette évolution ne concerne pas à proprement parler l'aspect hydrodynamique de l'écoulement de la matière dans le digesteur mais s'attache d'avantage au modèle biochimique.

Les différentes études biographiques réalisées sur le fonctionnement des systèmes de digestion ont soutenu l'importance du taux de matière sèche (TS), qui caractérise l'intrant mais aussi le milieu de digestion, du fait de son influence notable sur les cinétiques biologiques et de transfert de matière. La prise en compte de son évolution au cours de la digestion permettrait de pouvoir ajuster les paramètres clefs identifiés grâce à l'étude de sensibilité en fonction du TS du milieu. Cela permet également de mieux estimer les concentrations en espèces dissoutes telles que l'ammoniac. Enfin, la modélisation du taux de matière sèche peut aider au dimensionnement d'équipements de traitement de biogaz et de digestat brut à travers la connaissance de la quantité d'eau contenue dans le biogaz et des caractéristiques (composition, débit, TS) des digestats bruts.

### II.5.1. Modifications des équations du modèle

Le modèle de réacteur considéré est toujours la représentation d'un digesteur assimilé à un réacteur parfaitement agité continu. La masse du milieu de digestion  $M_d$  est divisée en une phase liquide associée à l'eau, de masse  $M_{liq}$ , et une phase sèche comprenant la matière organique, inorganique et inerte de masse  $M_{sec}$  (particulaires, solubles). Il en va de même pour les courants d'intrant ( $W_{in}$ ,  $W_{in,liq}$ ,  $W_{in,sec}$ ) et de digestat brut ( $W_{out}$ ,  $W_{out,liq}$ ,  $W_{out,sec}$ ). La nouvelle représentation du digesteur est illustrée sur la Figure II-7. La modélisation de la variation de TS le long du réacteur s'accompagne d'hypothèses (Pastor-Poquet et al., 2018):

- La phase gaz est saturée en eau.
- Les masses volumiques des solides et de l'eau sont constantes ;
- La consommation d'eau au cours des réactions est négligeable ;



**Figure II-7 : Représentation du réacteur en fonctionnement continu avec prise en compte de l'évolution de TS**

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

Le taux de matière sèche s'exprime à partir de la masse de matière en digestion ( $M_d$ ), de la masse de matière sèche ( $M_{sec}$ ) ainsi que de la masse de matières volatiles contenues dans le digesteur ( $M_{volatiles}$ ):

$$TS = \frac{M_{sec} - M_{volatiles}}{M_d} \quad (52)$$

où  $M_{volatiles}$  est la masse de matières volatiles dans le digesteur (kg)

La masse de matières volatiles comprend les composés dissouts tels que l'acétate, le  $CH_4$  dissout, l'ammoniac et le carbone inorganique dissouts. Il est nécessaire de retirer la masse de volatiles à la masse de matière sèche pour calculer le TS car ces composés volatiles vont être dissouts dans l'eau. De plus, lors d'une analyse thermogravimétrique ces composés sont évaporés à  $105^\circ C$  et ne sont pas comptabilisés dans la masse de matière sèche (Angelidaki et al., 2009; EPA, 2001). La masse de matières volatiles se calcule de la manière suivante :

$$M_{volatiles} = M_d * \sum_i S_i * M_i * 10^{-3} \quad (53)$$

où  $S_i$  est la concentration en espèce dissoute ( $S_A, \frac{S_{CH_4}}{64}, S_N$  et  $S_{Cl}$ ) ( $mol.kg^{-1}$ ),  $M_i$  la masse molaire du composé  $i$  ( $g.mol^{-1}$ ). L'expression du calcul (équation (52)) du TS permet de prendre en compte la solubilisation de la matière organique particulaire au cours de la digestion.

Afin de calculer les masses de matière sèche ( $M_{sec}$ ) et en digestion ( $M_d$ ), il est nécessaire de dresser les bilans de matière partiels et global sur la phase en digestion :

$$\frac{dM_d}{dt} = W_{in} - W_{out} - (W_{Biogaz} - W_{vapeur}) \quad (54)$$

$$\frac{dM_{sec}}{dt} = W_{in,sec} - W_{out,sec} - W_{Biogaz} \quad (55)$$

$$\frac{dM_{liq}}{dt} = W_{in,liq} - W_{out,liq} - W_{vapeur} \quad (56)$$

où  $W_{vapeur}$  est le débit de vapeur d'eau qui sort du digesteur ( $kg.j^{-1}$ ).

Le débit de vapeur sortant du digesteur se calcule de la manière suivante :

$$W_{vapeur} = \frac{q_G}{1 - \frac{P_{v,eau}}{P_{atm}}} \frac{P_{v,eau} * 10^3}{RT} * M_{H_2O} * 10^{-3} \quad (57)$$

où  $P_{v,eau}$  est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de fonctionnement du digesteur (atm),  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau ( $g.mol^{-1}$ ),  $q_G$  est le débit de biogaz sec sortant du volume  $V_{Gaz}$  ( $Nm^3.j^{-1}$ ).

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

Les débits de matière sèche et liquide en sortie de méthaniseur peuvent s'écrire en fonction de  $W_{out}$  à partir des expressions suivantes :

$$W_{out,sec} = W_{out} * (TS + \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) \quad (58)$$

$$W_{out,liq} = W_{out} - W_{out,sec} = W_{out} * (1 - TS - \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) \quad (59)$$

Lorsque les densités des phases sèche et liquide de la matière en digestion sont différentes, une variation de TS induit une variation de la densité du milieu de digestion. Cette variation de densité influence le volume de matière en digestion dans le méthaniseur selon l'équation suivante :

$$\frac{dV_d}{dt} = \frac{1}{\rho_{sec}} * \frac{dM_{sec}}{dt} + \frac{1}{\rho_{liq}} * \frac{dM_{liq}}{dt} \quad (60)$$

où  $\rho_{sec}$  est la masse volumique de la phase sèche ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) et  $\rho_{liq}$  est la masse volumique de l'eau à la température de fonctionnement du digesteur ( $\text{kg.m}^{-3}$ ). Afin de calculer  $W_{out}$  il est supposé que le débit de digestat brut en sortie de digesteur s'adapte de sorte à ce que le volume de matière en digestion soit toujours constant, soit  $\frac{dV_d}{dt} = 0$ . En intégrant les équations (55), (56), (58) et (59) dans l'équation 60 il est possible d'écrire l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{\rho_{sec}} * (W_{in,sec} - W_{out} * (TS + \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) - W_{Biogaz}) \\ &+ \frac{1}{\rho_{liq}} * (W_{in,liq} - W_{out} * (1 - TS - \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) - W_{vapeur}) \end{aligned}$$

Soit :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{\rho_{sec}} * (W_{in,sec} - W_{Biogaz}) + \frac{1}{\rho_{liq}} * (W_{in,liq} - W_{vapeur}) \\ &- W_{out} * \left( \frac{1}{\rho_{sec}} * (TS + \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) + \frac{1}{\rho_{liq}} * (1 - TS - \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) \right) \end{aligned}$$

Il en vient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} W_{out} &* \left( \frac{1}{\rho_{sec}} * (TS + \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) + \frac{1}{\rho_{liq}} * (1 - TS - \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) \right) \\ &= \frac{1}{\rho_{sec}} * (W_{in,sec} - W_{Biogaz}) + \frac{1}{\rho_{liq}} * (W_{in,liq} - W_{vapeur}) \end{aligned}$$

L'expression de calcul de  $W_{out}$  devient alors :

$$W_{out} = \frac{\frac{1}{\rho_{sec}} * (W_{in,s} - W_{Biogaz}) + \frac{1}{\rho_{liq}} * (W_{in,liq} - W_{vapeur})}{\left( \frac{1}{\rho_{sec}} * (TS + \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) + \frac{1}{\rho_{liq}} * (1 - TS - \sum_i S_i * M_i * 10^{-3}) \right)} \quad (61)$$

Les équations (52) à (61) ont été intégrées au modèle de réacteur dans le programme de résolution MATLAB. Enfin, dans le cas où le changement de densité du milieu en digestion induit un changement de la masse  $M_d$ , l'ensemble des équations bilans des espèces ( $X_f$ ,  $X_d$ ,  $X_i$ ,  $S_A$ ,  $X_{bha}$ ,  $X_{bm}$ ,  $S_{CH4}$ ,  $S_{Cl}$ ,  $S_N$ ,  $S_i$ ,  $S_{cat-an}$ ) peuvent être modifiées par l'ajout d'un terme de variation de concentration dû à ce changement de masse :

$$\frac{d[i]}{dt} = \frac{1}{M_d} * (W_{in} * [i]_{in} - W_{out} * [i]) + \sum r_j - \frac{[i]}{M_d} * \frac{dM_d}{dt} \quad (62)$$

où  $[i]$  est la concentration de l'espèce  $i$  dans le digesteur ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$  ou  $mol \cdot kg^{-1}$ ),  $[i]_{in}$  est la concentration de l'espèce  $i$  dans le courant entrant dans le digesteur ( $g_{DCO} \cdot kg^{-1}$  ou  $mol \cdot kg^{-1}$ ).

### II.5.2. Simulation d'un cas type

Une simulation du cas type dont les caractéristiques d'intrant, les conditions opératoires du digesteur et le choix des valeurs des paramètres du modèle sont décrits dans la partie II.3.1. a été réalisée. Ce cas type correspond à la digestion de l'intrant n°1 dans un digesteur assimilé à un RAC fonctionnant à 55°C, en voie sèche. Les milieux en digestion et gazeux sont considérés homogènes en concentration et en température. Les conditions initiales de simulations sont également les mêmes que dans la partie II.3.1. . Dans cette simulation il est supposé que les masses volumiques des phases liquide et sèche sont égales à celle de l'eau à la température du digesteur.

Le Tableau II-11 recense les résultats obtenus en régime permanent issus des modèles de réacteur sans la prise en compte de l'évolution du TS dans la première colonne puis avec la prise en compte de cette évolution dans la seconde colonne. Il est à noter que lorsque que l'évolution temporelle du TS est prise en compte, sa valeur passe de 30% en entrée à 22% en sortie de digesteur. Cette diminution de TS conduit une légère baisse du débit  $W_{out}$  qui passe de 55 903  $kg \cdot j^{-1}$  dans le cas d'un TS est constant à 55 129  $kg \cdot j^{-1}$  dans le second cas. Cette variation n'a qu'un léger effet d'augmentation des concentrations et des cinétiques de dégradation. Cela se traduit par une légère augmentation du débit de biogaz qui passe de 5007  $Nm^3 \cdot j^{-1}$  à 5027  $Nm^3 \cdot j^{-1}$  lorsque l'évolution de TS est considérée (Tableau II-11). Aucune cinétique dépendante du TS n'a été introduite dans le modèle biochimique. Cela explique pourquoi l'évolution de TS a peu d'impact sur les concentrations des espèces dans le milieu.

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

En revanche, il est à noter que lorsque l'on intègre le bilan de la phase liquide du système, il en ressort que le débit de biogaz humide total généré au cours de la dégradation de l'intrant est de 7 279 kg.j<sup>-1</sup>. Le débit d'eau qui sort du digesteur représente environ 10%.

**Tableau II-11 : Tableau comparatif : Résultats des simulation du cas d'étude (digestion du substrat du scénario 1 dans un RAC); Sans TS: l'évolution de TS n'a pas été considéré; Avec TS: l'évolution de TS a été considéré**

Caractéristiques digestats	Sans TS	Avec TS
X <sub>l</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	128,66	130,49
X <sub>f</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	4,20	4,21
X <sub>d</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	80,23	80,91
X <sub>bha</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	9,54	9,67
X <sub>bm</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	3,63	3,68
S <sub>A</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	0,03	0,03
S <sub>N</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	0,32	0,32
S <sub>H+</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	7,70.10 <sup>-8</sup>	8,39.10 <sup>-8</sup>
S <sub>Cl</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	0,31	0,31
S <sub>ions</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	-0,05	-0,06
S <sub>CH4</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	3,64	3,65
S <sub>l</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	15,51	15,74
pH	6,96	6,97
W <sub>out</sub> (kg.j <sup>-1</sup> )	55 903	55 129
TS (%)	30	22
<b>Phase gaz</b>		
q <sub>G</sub> (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	5 007	5 027
G <sub>CH4</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	0,02	0,02
G <sub>CO2</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	0,02	0,02
G <sub>NH3</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	3,27.10 <sup>-5</sup>	3,05.10 <sup>-5</sup>
%CH <sub>4</sub>	53,14%	53,11%
%CO <sub>2</sub>	46,78%	46,79%
%NH <sub>3</sub>	0,08%	0,10%
W <sub>biogaz</sub> (kg.j <sup>-1</sup> )	6 505	6 533
W <sub>vapeur</sub> (kg.j <sup>-1</sup> )	-	746



### II.6. Conclusion

Le modèle biochimique utilisé dans ces travaux de thèse est une version simplifiée du modèle ADM1. En effet, sur la base de connaissance des systèmes de digestion en voie sèche, des hypothèses simplificatrices ont été formulées permettant ainsi de réduire le nombre de composés et le nombre de cinétiques biologiques à représenter. Il en résulte un modèle à deux étapes comportant une étape de solubilisation suivie d'une étape de méthanogenèse.

L'implémentation du modèle biologique dans un modèle de réacteur simple a permis dans un premier temps de vérifier la cohérence des réponses du modèle. Pour se faire, la digestion d'un intrant correspondant au scénario n°1 défini par Solagro a été simulée après avoir choisi les paramètres cinétiques et de transfert dans une gamme de valeurs réalistes vis-à-vis des données bibliographiques. De plus, une méthode d'analyse de sensibilité a été appliquée au modèle de réacteur afin d'évaluer les paramètres nécessitant une calibration précise pour que ce dernier fournisse des réponses fiables.

Comme il a été abordé dans ce chapitre, le modèle de réacteur ainsi que le modèle biochimique sont des outils amenés à évoluer en fonction de leur capacité à répondre aux objectifs de modélisation et à produire des réponses cohérentes vis-à-vis de la connaissance des comportements des systèmes de digestion. Un premier affinage du modèle de réacteur a concerné la modélisation de l'évolution du taux de matière sèche du milieu de digestion ce qui permet de quantifier la quantité d'eau qui compose le biogaz en sortie de digesteur. Cela permet également de connaître l'évolution du taux de matière sèche (TS) du milieu de digestion.

L'ensemble des études réalisées permet également de présenter des pistes d'amélioration du modèle biochimique pouvant servir à représenter plus finement les processus de digestion et à évaluer plus justement la quantité d'ammoniac présente dans le milieu de digestion :

- Les coefficients stœchiométriques de la formation de l'azote ammoniacal à partir de la matière particulaire dégradable,  $\alpha_{1,N}$  et  $\alpha_{2,N}$ , pourraient être ajustés en fonction de substrats types (fumier ovin, caprin, porcin, etc) afin de quantifier de manière plus juste la biodégradabilité de l'azote organique et en conséquence d'être en mesure d'estimer plus justement la quantité d'ammoniac produit au cours de la dégradation de divers intrants (Bareha et al., 2018).
- La force ionique du milieu est aussi un élément qui permet de réduire l'incertitude quant à l'estimation de la concentration en ammoniac libre ( $\text{NH}_3$ ) dans les milieux de digestion (Capson-Tojo et al., 2020; Pastor-Poquet et al., 2019b).
- La prise en compte de l'évolution du TS du milieu de digestion permet également d'envisager l'implémentation de cinétiques microbiennes dépendantes de ce paramètre. Différents travaux soulignent également l'impact de TS sur les limitations aux transferts de matière liquide-gaz (Abbassi-Guendouz et al., 2012; Bollon, 2012).

## Chapitre II – Présentation et étude de sensibilité du modèle de digestion

- Il serait alors pertinent de considérer une évolution du coefficient de transfert global  $k_L a$  en fonction de TS.

Le chapitre suivant porte sur la modélisation de l'aspect hydrodynamique de la matière au sein du méthaniseur afin de se rapprocher de la représentation du fonctionnement de l'ARKOMETHA®. Il s'agira également d'étudier la capacité du modèle à décrire et prévoir les phénomènes d'inhibitions à l'ammoniac.



## Chapitre III

# Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

---

### III.1. Introduction

Le chapitre précédent présente le modèle biologique initial dans une configuration simple d'un méthaniseur assimilé à un réacteur parfaitement agité. Il est maintenant question d'affiner ce modèle afin qu'il puisse répondre aux objectifs de modélisation définis dans la première partie de ce manuscrit. Ce chapitre se focalise principalement sur l'étude de la modélisation de l'inhibition à l'ammoniac et sur l'évaluation de la capacité du modèle à décrire le phénomène.

Il est, pour cela, défini un modèle d'écoulement de la matière au sein du digesteur plus proche du procédé ARKOMETHA<sup>®</sup> que la configuration en milieu parfaitement agité utilisée dans le chapitre 2 pour l'analyse des paramètres sensibles du modèle. La modélisation de ce mode d'écoulement est un aspect primordial de la représentation du fonctionnement du méthaniseur en cela qu'elle permet de représenter la circulation de la matière le long du digesteur et son influence sur les avancements des réactions de dégradation. Par ailleurs, il a d'ores et déjà été démontré dans la littérature que la représentation du mode d'écoulement de la matière au sein d'un méthaniseur a une influence significative sur les réponses du modèle décrivant son fonctionnement (i.e. production de biogaz, pH du milieu liquide, etc.) (Bensmann et al., 2013). En complément de ce modèle d'écoulement, la représentation et la modélisation de la phase gaz du méthaniseur sont également discutées. Pour un modèle d'écoulement fixé, le modèle mis en place doit permettre de décrire au plus près et de simuler l'apparition de l'inhibition à l'ammoniac. Une étude a donc été menée en ce sens, explorant ainsi les différentes manières et possibilités de décrire l'impact de l'inhibiteur NH<sub>3</sub> sur l'activité microbienne des méthanogènes. En outre, la question de l'implémentation d'une fonction d'inhibition à l'ion ammonium est également abordée et critiquée. Ce chapitre se conclut par l'application de la méthodologie d'analyse de sensibilité globale, développée dans le chapitre précédent, sur le nouveau modèle de réacteur.

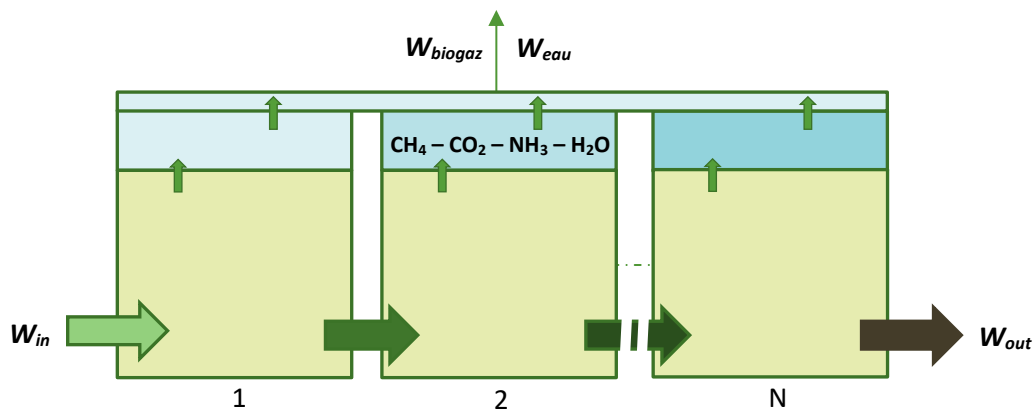
### III.2. Évolution du modèle de réacteur

#### III.2.1. Modèle d'écoulement de l'ARKOMETHA<sup>®</sup>

Un modèle d'écoulement est un moyen de caractériser et de représenter l'hydrodynamique d'un réacteur. Lors des simulations effectuées dans le chapitre précédent, le méthaniseur était assimilé à un réacteur parfaitement agité. Or, la spécificité de l'ARKOMETHA<sup>®</sup> réside dans le couplage entre l'écoulement horizontal de la matière et la compartimentation du méthaniseur en différentes zones de mélange. Il apparaît alors évident que le fonctionnement de l'ARKOMETHA<sup>®</sup> s'écarte du fonctionnement d'un unique réacteur parfaitement agité.

De fait, la compartimentation de la matière au sein de l'ARKOMETHA<sup>®</sup> et son écoulement horizontal de type « piston » conduit à représenter le milieu de digestion du méthaniseur par une succession de N zones homogènes de volumes pouvant être égaux ou non. Ces zones sont

modélisées par une succession de N RAC en série dont les milieux sont considérés homogènes. En conséquence, le débit de matière en sortie d'un RAC n (n allant de 1 à (N-1)) constitue le débit d'entrée du RAC n+1 et le milieu réactionnel de chaque RAC tend à se mettre à l'équilibre avec un ciel gazeux qui lui est propre. Il est supposé que chaque ciel gazeux est homogène et qu'aucun échange de matière n'a lieu entre les différents volumes de gaz. Cela revient donc à supposer que les compositions des volumes de gaz de chaque RAC n'ont aucune influence sur les compositions de ceux des autres RAC. Dans cette représentation, la somme de ces volumes correspond au volume de gaz total du méthaniseur et la production totale de biogaz sortant du méthaniseur correspond à la somme des débits de biogaz entrant dans chaque ciel gazeux. Ce modèle qui tend à se rapprocher de la description de l'écoulement de la matière au sein de l'ARKOMETHA® est schématisé par la Figure III-1.



**Figure III-1 : Représentation du modèle d'écoulement de type piston de la matière dans l'ARKOMETHA**

La formulation de ce modèle de réacteur implique la modification des équations de bilan de matière des espèces présentes dans le milieu de digestion des différents RAC. L'équation suivante représente ainsi l'évolution de la concentration de l'espèce « i » dans le RAC n+1 dont le débit d'entrée de matière correspond au débit de sortie du RAC n :

$$\frac{d[i]_{(n+1)}}{dt} = \frac{1}{M_{d,(n+1)}} (W_{out,n}[i]_n - W_{out,(n+1)}[i]_{(n+1)}) + \sum r_{j,(n+1)} - \frac{[i]_{(n+1)}}{M_{d,(n+1)}} * \frac{dM_{d,(n+1)}}{dt} \quad (63)$$

où  $[i]_{(n+1)}$  est la concentration en espèce « i » dans le RAC n+1,  $M_{d,(n+1)}$  la masse de matière en digestion dans le RAC n+1,  $W_{out,n}$  est le courant de matière brute en sortie du RAC n,  $[i]_n$  est la concentration en espèce « i » dans le RAC n,  $W_{out,(n+1)}$  est le courant de matière brute en sortie du RAC n +1 et  $\sum r_{j,(n+1)}$  est la somme des vitesses de réaction faisant intervenir l'espèce i dans le RAC n+1 ( $g_{DCO}.kg^{-1}.j^{-1}$  ou  $mol.kg^{-1}.j^{-1}$ ). Il peut être précisé que le débit d'entrée du RAC n°1 est égal au débit de matière brute entrant dans le méthaniseur et le débit de sortie du RAC N équivaut au débit de digestat brut. Par ailleurs, l'ensemble des équations du modèle biochimique introduit dans le chapitre précédent sont résolues pour chaque RAC. Cela inclut les équations algébriques des équilibres acido-basiques et de neutralité électronique, les équations de transfert de matière liquide-gaz ainsi que les équations décrivant les concentrations et les pressions partielles des composés gazeux.

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

En vue d'étudier la capacité du modèle à décrire et prévoir l'apparition de fortes inhibitions à l'ammoniac, il est nécessaire de fixer une représentation du mode d'écoulement de l'ARKOMETHA®. Comme il a été explicité précédemment, l'écoulement horizontal et la segmentation de la matière au sein du méthaniseur se rapprochent des caractéristiques d'un écoulement piston. Or, il a été démontré dans la littérature que les procédés de digestion en voie sèche mettant en œuvre un tel mode d'écoulement, pouvaient être assimilés à une succession de 5 à 10 réacteurs parfaitement agités en série (Benbelkacem et al., 2013; Bensmann et al., 2013; Donoso-Bravo et al., 2018; Zaher and Chen, 2006). Les mesures de distribution de temps de séjours réalisées par Benbelkacem et al. (2013) sur une installation pilote du procédé VALORGA®, analogue au procédé ARKOMETHA®, ont notamment révélées que l'écoulement de ce méthaniseur pouvait être représenté par une succession de 5 RAC en série pour des taux de matière sèche (TS) de 22 et 26% et par une succession de 10 RAC lorsque TS atteint les 30%. Dans d'autres travaux, Zaher (2006) implémente le modèle ADM1 dans un modèle de réacteur décrivant la circulation de la matière au sein du méthaniseur KOMPOGAS®, également analogue au procédé ARKOMETHA®, par une succession de 5 RAC en série.

Il est ainsi choisi de représenter l'écoulement de la matière au sein de l'ARKOMETHA® par une succession de 5 RAC en série de volumes identiques. L'impact de cette représentation sur les sorties du modèle est premièrement observé à travers la comparaison des résultats des simulations du fonctionnement d'un méthaniseur dont le milieu de digestion est successivement représenté par 1 unique RAC puis par 5 RAC en série. Ces simulations sont basées sur les conditions énoncées dans la partie suivante.

### III.2.1.1. Conditions de simulation

L'ensemble des conditions de simulations présentées dans cette partie constitue la base des conditions utilisées dans toutes les simulations de ce chapitre. Le méthaniseur considéré est caractérisé par les paramètres opératoires décrits dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1 : Paramètres opératoires du méthaniseur modélisé dans l'étude du modèle d'écoulement de l'ARKOMETHA**

Variables	Valeurs	Unités
Volume total	2000	m <sup>3</sup>
$\tau_{total}$	25,65	jours
T	55	°C
P	1	atm
Taux de remplissage	80	%
Volume effectif	1600	m <sup>3</sup>

Le volume effectif du méthaniseur est, conformément au modèle d'écoulement choisi, divisé en N RAC de volumes égaux.

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

La fraction gazeuse du méthaniseur est quant à elle représentée par une succession de N zones gazeuses homogènes, de volumes égaux et échangeant de la matière seulement avec le RAC au-dessus duquel elle se situe. L'intrant choisi pour la simulation du fonctionnement du méthaniseur décrit ci-dessus est l'intrant du scénario n°1 identifié par les bureaux SOLAGRO (ANNEXE B). La composition de cet intrant, sous la forme de valeurs données aux variables d'entrée du modèle, est rappelée dans le Tableau III-2 et les conditions initiales utilisées pour l'ensemble des simulations figurent dans le Tableau III-3. Il est également précisé que les masses volumiques des phases solide et liquide sont fixées à 1000 kg.m<sup>-3</sup>.

**Tableau III-2 : Composition de l'intrant du scénario n°1 de Solagro**

Variabes	Valeurs	Unités
X <sub>l</sub>	114	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>d</sub>	161	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>f</sub>	33	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>bha</sub>	0	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>bm</sub>	0	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>l</sub>	13	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>A</sub>	20	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>CH4</sub>	0	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>Cl</sub>	0	mol.kg <sup>-1</sup>
S <sub>N</sub>	0,177	mol.kg <sup>-1</sup>
S <sub>ions</sub>	-0,0488	mol.kg <sup>-1</sup>
W <sub>in</sub>	62 408	kg.j <sup>-1</sup>
pH	4,6	-
TS	30	%
α <sub>1,N</sub> et α <sub>2,N</sub>	0,0009	mol.kg <sub>DCO,X</sub> <sup>-1</sup>

**Tableau III-3 : Valeurs initiales des variables du modèle appliquées pour chaque RAC (où N est le nombre de RAC total)**

Variabes	Valeurs	Unités
X <sub>l</sub>	114	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>d</sub>	161	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>f</sub>	33	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>bha</sub>	30	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
X <sub>bm</sub>	100	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>l</sub>	13	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>A</sub>	20	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>CH4</sub>	0	g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup>
S <sub>Cl</sub>	0	mol.kg <sup>-1</sup>
S <sub>N</sub>	0,177	mol.kg <sup>-1</sup>
S <sub>ions</sub>	-0,0488	mol.kg <sup>-1</sup>
q <sub>G</sub>	0	Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup>
G <sub>CH4</sub>	0	mol.L <sup>-1</sup>
G <sub>CO2</sub>	0	mol.L <sup>-1</sup>
G <sub>NH3</sub>	0	mol.L <sup>-1</sup>
P <sub>CH4</sub>	0	atm
P <sub>CO2</sub>	0	atm
P <sub>NH3</sub>	0	atm
W <sub>out,n</sub>	62 408	kg.j <sup>-1</sup>
W <sub>biogaz</sub>	0	kg.j <sup>-1</sup>
W <sub>vapeur</sub>	0	kg.j <sup>-1</sup>
M <sub>d,n</sub>	1600.10 <sup>3</sup> ÷N	kg
V <sub>d,n</sub>	1600÷N	m <sup>3</sup>
pH	4,6	-
TS	30	%



## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

Enfin, les valeurs des constantes cinétiques et coefficients de transfert utilisées pour cette étude sont celles proposées par le laboratoire DEEP de l'INSA de Lyon pour le modèle biologique présenté dans le chapitre précédent. Ces constantes cinétiques et coefficients de transfert sont rassemblés dans le Tableau III-4.

**Tableau III-4 : Valeurs des paramètres cinétiques du modèle biologique**

Étape	Paramètres	Valeur	Unité
Hydrolyse	$k_1$	0,3	$j^{-1}$
	$k_2$	0,12	$j^{-1}$
	$pH_{LL,Xbha}$	5,5	-
	$pH_{UL,Xbha}$	8	-
Méthanogenèse	$\mu_{max}$	0,4	$j^{-1}$
	$K_s$	0,3	( $g_{DCO}.L^{-1}$ )
	$pH_{LL,Xbm}$	6	-
	$pH_{UL,Xm}$	8,5	-
	$K_i$	0,154	$gN.L^{-1}$
Mort hydrolytique	$k_7$	0,04	$j^{-1}$
Mort méthanogène	$k_8$	0,04	$j^{-1}$
Transfert liquide-gaz	$k_{La}$	4,56	$j^{-1}$

### III.2.1.2. Influence du modèle d'écoulement sur les sorties du modèle

Les simulations de la digestion de l'intrant n°1 dans un méthaniseur dont le milieu de digestion est successivement représenté par 1 RAC puis par 5 RAC en série sont présentées et discutées. Les résultats de ces simulations, exposés dans le Tableau III-5, ont été relevés à la suite de simulations de 400 jours de fonctionnement, une fois les sorties du modèle stabilisées.

**Tableau III-5 : Résultats de la simulation du fonctionnement en régime permanent d'un méthaniseur dont le milieu de digestion est représenté par un et cinq RAC en série**

Caractéristiques digestats	1 RAC		5 RAC en série			
	n°1	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
$X_i$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	137,75	124,91	132,19	136,99	140,34	142,78
$X_f$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	4,29	13,64	5,38	2,14	0,87	0,37
$X_d$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	46,53	106,12	68,30	44,51	29,84	20,65
$X_{bha}$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	8,48	7,67	10,94	11,62	11,02	9,90
$X_{bm}$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	3,05	2,95	4,06	4,14	3,84	3,40
$S_A$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	0,82	5,72	0,44	0,22	0,17	0,14
$S_N$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	0,36	0,28	0,34	0,37	0,39	0,41
$S_{H^+}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$3,69.10^{-8}$	$1,64.10^{-7}$	$8,93.10^{-7}$	$1,52.10^{-6}$	$2,17.10^{-6}$	$2,77.10^{-6}$
$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	0,29	0,19	0,29	0,30	0,30	0,30
$S_{ions}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	-0,06	-0,05	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06
$S_{CH_4}$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	1,35	3,67	2,05	1,06	0,63	0,40
$S_i$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	17,17	14,84	15,95	16,80	17,47	18,00
pH	7,34	6,66	7,20	7,41	7,56	7,67
$W_{out}$ (kg.j <sup>-1</sup> )	52 982	57 220	54 434	52 893	51 968	51 378
TS (%)	20	25	22	20	18	17
<b>Phase gaz</b>						
$q_G$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	6 477	3 559	1 935	1 047	624	396
$G_{CH_4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,64.10^{-2}$	$1,64.10^{-2}$	$1,68.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$	$1,57.10^{-2}$	$1,55.10^{-2}$
$G_{CO_2}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,48.10^{-2}$	$1,49.10^{-2}$	$1,45.10^{-2}$	$1,53.10^{-2}$	$1,55.10^{-2}$	$1,57.10^{-2}$
$G_{NH_3}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$7,53.10^{-5}$	$1,37.10^{-5}$	$5,25.10^{-5}$	$9,05.10^{-5}$	$1,28.10^{-4}$	$1,61.10^{-4}$
%CH <sub>4</sub>	52,4	52,4	53,7	51,0	50,0	49,4
%CO <sub>2</sub>	47,4	47,6	46,1	48,7	49,5	50,1
%NH <sub>3</sub>	0,2	0,0	0,2	0,3	0,4	0,5
$W_{biogaz}$ (kg.j <sup>-1</sup> )	8 465	4 660	2 498	1 385	832	531
$W_{vapeur}$ (kg.j <sup>-1</sup> )	962	528	287	155	93	59

Il apparait tout d'abord que le passage d'un unique RAC à 5 RAC en série engendre une augmentation de la production totale de biogaz de 6 477 à 7 561 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. Malgré des compositions différentes dans les volumes gazeux des 5 RAC en série (Tableau III-5), il apparait que la composition du débit total de biogaz reste identique d'une configuration à l'autre.

### Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

---

La composition du biogaz total dans le cas de 5 RAC en série est la suivante : %CH<sub>4</sub> = 52,2% ; %CO<sub>2</sub> = 47,7% et %NH<sub>3</sub> = 0,2%. Un mode d'écoulement qui s'éloigne d'un réacteur agité continu et qui se rapproche d'un réacteur piston semble donc avoir un effet bénéfique sur la productivité et le rendement de l'unité. Dans le cas où le milieu de digestion du méthaniseur est modélisé par un unique RAC, le débit d'intrant se trouve être dilué dans un important volume. Les concentrations en réactif dans le milieu de ce RAC sont homogènes et faibles. Cela a pour conséquence de réduire les vitesses de dégradation dont les cinétiques sont proportionnelles aux concentrations en réactifs comme celle de l'hydrolyse, apparue comme étant l'étape cinétiquement limitante dans le chapitre précédent. Diviser le milieu de digestion en un plus grand nombre de RAC permet l'existence de zones de concentrations différentes et permet ainsi de réduire l'effet négatif de la dilution des réactifs par le mélange. Lorsque le nombre de RAC augmente, leur volume diminue et la composition des premiers RAC se rapproche de la composition de l'intrant. Cela induit une amélioration des cinétiques de dégradation du substrat et a fortiori une augmentation de la production totale de biogaz.

La séparation du milieu de digestion en 5 RAC génère également un gradient de concentration en ammoniac total ( $S_N$ ) le long du méthaniseur. Dans cette configuration de RAC en série,  $S_N$  devient, à partir du RAC n°3, supérieure à la valeur obtenue lorsque qu'un unique RAC est considéré. De plus, dans la configuration de RAC en série, la réduction du temps de séjour par RAC engendre une légère accumulation d'acétate et une acidification du RAC n°1 (Tableau III-5). Le pH augmente ensuite le long des RAC à mesure que l'acétate est consommé et que la concentration en ammoniac total augmente. Cet accroissement conjoint de pH et de  $S_N$  le long des RAC indique que, dans une configuration de RAC en série, l'inhibition à l'ammoniac peut devenir plus importante que dans un réacteur parfaitement mélangé. Néanmoins, dans le cas présenté dans le Tableau III-5, cette inhibition n'apparaît pas limitante et ne cause pas d'accumulation d'acétate en sortie de méthaniseur.

Par ailleurs, une simulation dans laquelle le milieu de digestion du méthaniseur est représenté par 6 RAC en série de volumes égaux a été réalisée (résultats non présentés ici). Cette dernière permet d'attester de la cohérence des réponses du modèle dans la description du fonctionnement d'un méthaniseur dont l'écoulement se rapproche davantage d'un écoulement piston. Il s'avère qu'à l'issue de cette simulation, la production totale de biogaz du méthaniseur obtenue en régime permanent est quasiment nulle en raison de l'arrêt des processus de digestion. De fait, la réduction du temps de séjour par RAC conduit à l'acidification du RAC n°1. Cette acidification provient du fait que les méthanogènes ont de moins en moins le temps de se développer et de consommer l'acétate produit au cours de l'hydrolyse et initialement présent dans l'intrant. Or, dans le cas où le pH devient trop bas, l'activité méthanogène est fortement inhibée. Le couplage entre la diminution du temps de séjour et l'acidification du milieu conduit alors à l'acidose du RAC n°1, caractérisée par une accumulation d'acétate et une chute du pH aux alentours de 4,5. Ce phénomène se propage ensuite aux RAC suivants causant le lessivage progressif de la biomasse méthanogène hors du méthaniseur.

Ces résultats rendent compte en réalité du risque déjà abordé et souligné dans la littérature (Donoso-Bravo et al., 2018), d'acidification et de lessivage progressif de la biomasse pouvant advenir dans un méthaniseur à écoulement piston fonctionnant sans recyclage de digestat.

Comme il a été explicité précédemment il a été choisi de représenter l'écoulement de la matière au sein de l'ARKOMETHA® par la succession de 5 RAC en série de volumes identiques. Or, la modélisation du méthaniseur implique également la représentation de sa fraction gazeuse dont dépendent les équilibres et les cinétiques de transfert liquide-gaz. Dans le modèle mis en place dans ces travaux, la modélisation de ce volume de gaz influence les concentrations en  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$  dissout dans le milieu de digestion par l'intermédiaire des calculs de leurs pressions partielles. Il paraît donc pertinent de définir la représentation de la fraction gazeuse du méthaniseur la plus juste de sorte que le modèle fournisse des réponses réalistes.

### III.2.2. Étude de la modélisation de la phase gaz du méthaniseur

Dans les simulations de la partie précédente (III.2.1.2.), le volume gazeux du méthaniseur est assimilé à une succession de zones homogènes, chacune échangeant de la matière uniquement avec le milieu de digestion du RAC auquel elle est associée. Ainsi, les concentrations en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4$  dans les différents ciels gazeux peuvent être différentes et la composition du volume de gaz se trouvant au-dessus d'un RAC n'a aucune influence sur les milieux de digestion des autres réacteurs. Or, au sein de l'ARKOMETHA®, il n'y a pas de séparation physique du volume de gaz du méthaniseur. Deux questions se posent alors vis-à-vis des hypothèses de modélisation de la fraction gazeuse de l'ARKOMETHA® :

- Quelles seraient les conséquences sur les sorties du modèle de considérer un ciel gazeux commun à tous les RAC ?
- Les volumes des ciels gazeux au-dessus des RAC ont-ils une influence significative sur la dynamique des réponses du modèle ?

Les études ci-après visent à répondre à ces deux problématiques et permettent, in fine, de choisir la représentation la plus juste du volume de gaz produit par le procédé ARKOMETHA®.

III.2.2.1. Comparaison entre la représentation d'un volume gazeux unique et d'un volume de gaz segmenté

Cette étude tend à montrer l'influence de la représentation du ciel gazeux du méthaniseur sur les réponses du modèle. Pour cela, la comparaison des résultats de deux simulations de la digestion du l'intrant n°1 est effectuée. Dans la première simulation il est considéré un méthaniseur dont la fraction gazeuse est modélisée selon l'hypothèse appliquée dans la partie III.2.1. (un RAC contient un milieu de digestion échangeant de la matière avec un ciel gazeux qui lui est propre). Dans la seconde simulation en revanche, la fraction gazeuse du méthaniseur est représentée par un volume global commun à tous les RAC (un RAC contient un milieu de digestion échangeant avec un ciel gazeux commun).

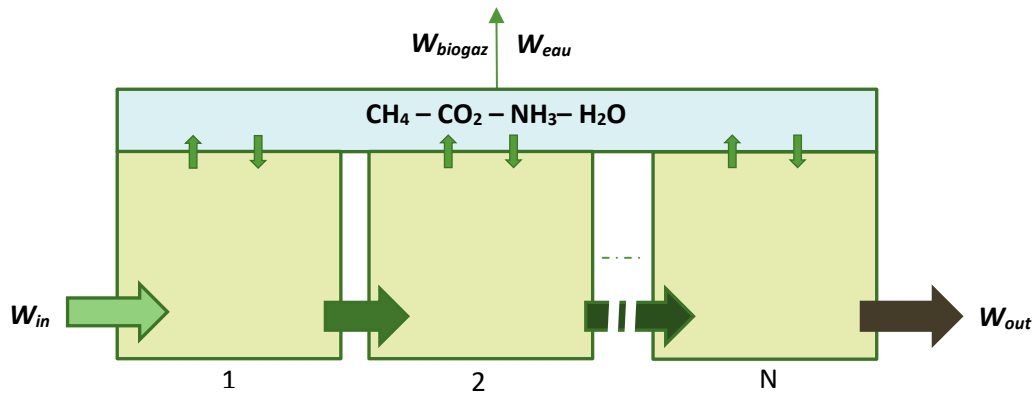


Figure III-2 : Représentation du modèle d'écoulement de la matière dans l'ARKOMETHA® sous l'hypothèse d'un volume de gaz commun à tous les RAC

La modélisation de la fraction gazeuse du méthaniseur par un volume de gaz unique induit une dépendance entre les compositions des milieux des différents RAC à travers les équilibres liquide-gaz comme l'illustre la Figure III-2. La description d'un volume commun à l'ensemble des RAC entraîne donc la modification des équations appliquées à la phase gaz du modèle de réacteur.

Les équations de variation des concentrations dans la phase gaz sont alors réécrites de la manière suivante :

$$\frac{dG_i}{dt} = \frac{1}{V_{Gaz}} \left( 10^{-3} \sum_{n=1}^{n=N} r_{liq-gaz,i_n} M_{d_n} - G_i \sum_{n=1}^{n=N} \frac{q_{G_n}}{1 - \frac{P_{v,eau}}{P_{atm}}} \right) \quad (64)$$

Avec  $G_i$  la concentration gazeuse de l'espèce « i » à savoir  $CH_4$ ,  $CO_2$  ou  $NH_3$  ( $mol.L^{-1}$ ),  $V_{Gaz}$  le volume total de gaz dans le méthaniseur ( $m^3$ ),  $N$  le nombre total de RAC représentant la circulation de la matière au sein du méthaniseur,  $r_{liq-gaz,i_n}$  la vitesse de transfert de matière liquide-gaz du composé « i » entre le RAC n et le volume de gaz ( $mol.kg^{-1}.j^{-1}$ ),  $M_{d_n}$  la masse de matière contenue dans le RAC n,  $q_{G_n}$  le débit de biogaz issu du RAC n. Il peut être précisé que pour l'une et l'autre des simulations les volumes de gaz sont considérés homogènes.

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

Les deux simulations réalisées portent sur le traitement thermophile en voie sèche de l'intrant n°1 selon les conditions de simulation énoncées en partie III.2.1.1. . Une succession de 5 RAC en série de volumes égaux a été considérée en premier lieu pour décrire le milieu de digestion du méthaniseur. Cependant, il s'avère que dans cette configuration, considérer un ciel gazeux commun à tous les RAC conduit à l'inhibition totale des processus de digestion et à l'arrêt du digesteur. Ces résultats de simulation ne sont pas détaillés dans ce manuscrit mais ils attestent de manière évidente de l'impact conséquent de la modélisation de la fraction gazeuse du méthaniseur sur les réponses du modèle. Afin de comprendre et d'étudier l'influence de la représentation de la fraction gazeuse du méthaniseur sur les résultats du modèle, le nombre de RAC a alors été réduit à 3.

Le méthaniseur considéré dans cette étude possède un volume effectif de 1 600 m<sup>3</sup> et un volume de gaz de 400 m<sup>3</sup>. Le milieu de digestion du méthaniseur est représenté par la succession de 3 RAC en série de volume respectif de 533 m<sup>3</sup>. Au cours de la première simulation le ciel gazeux du méthaniseur, est modélisé par 3 volumes de 133 m<sup>3</sup> associés à chaque RAC tandis que dans la seconde simulation il est modélisé par un unique volume de 400 m<sup>3</sup>. Les simulations de 400 jours de fonctionnement ont permis de recueillir des résultats une fois le régime permanent du méthaniseur atteint. Les résultats de simulation relatifs aux phases liquide et gazeuse du méthaniseur sont respectivement résumés dans le Tableau III-6 et le Tableau III-7 pour la première simulation et dans le Tableau III-8 et le Tableau III-9 pour la seconde.

**Tableau III-6 : Composition des milieux de digestion des différents RAC dans le cas d'une modélisation du ciel gazeux du méthaniseur par une succession de volumes homogènes.**

n° RAC	X <sub>f</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	X <sub>d</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	X <sub>bha</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	X <sub>bm</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	S <sub>A</sub> (g <sub>D</sub> CO.kg <sup>-1</sup> )	S <sub>N</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	S <sub>Cl</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	pH
1	9,79	86,13	9,04	3,46	1,40	0,31	0,26	6,99
2	2,81	45,68	10,79	3,84	0,27	0,37	0,30	7,39
3	0,84	25,47	9,73	3,36	0,18	0,40	0,30	7,61

**Tableau III-7 : Débits de biogaz et composition des volumes de gaz surmontant les différents réacteurs dans le cas d'une modélisation du ciel gazeux du méthaniseur par une succession de volumes homogènes.**

n° RAC	q <sub>G</sub>	P <sub>CH4</sub> (atm)	P <sub>CO2</sub> (atm)	P <sub>NH3</sub> (atm)	%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>	%NH <sub>3</sub>
1	4625	4,47.10 <sup>-1</sup>	3,96.10 <sup>-1</sup>	8,37.10 <sup>-4</sup>	52,97	46,93	0,10
2	1873	4,34.10 <sup>-1</sup>	4,07.10 <sup>-1</sup>	2,31.10 <sup>-3</sup>	51,45	48,27	0,27
3	874	4,22.10 <sup>-1</sup>	4,18.10 <sup>-1</sup>	3,79.10 <sup>-3</sup>	49,98	49,57	0,45
Total	7373				52,23	47,59	0,18

**Tableau III-8 : Composition des milieux de digestion des différents RAC dans le cas d'une modélisation du ciel gazeux du méthaniseur par un volume unique.**

n° RAC	$X_f$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$X_d$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$X_{bha}$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$X_{bm}$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_A$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_N$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	pH
1	9,65	83,40	8,35	1,44	49,65	0,87	0,08	6,48
2	2,70	43,46	10,57	2,97	36,05	0,78	0,16	7,01
3	0,78	24,15	10,04	4,19	0,91	0,40	0,31	7,40

**Tableau III-9 : Débits de biogaz et composition du volume de gaz surmontant les différents réacteurs dans le cas d'une modélisation du ciel gazeux du méthaniseur par un volume unique.**

n° RAC	$q_G$	$P_{CH_4}$ (atm)	$P_{CO_2}$ (atm)	$P_{NH_3}$ (atm)	%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>	%NH <sub>3</sub>
1	2054						
2	2702	4,41.10 <sup>-1</sup>	4,01.10 <sup>-1</sup>	1,79.10 <sup>-3</sup>	52,25	47,54	0,21
3	2582						
Total	7338						

Le passage de ciels segmentés à un ciel gazeux commun n'a pas d'effet sur la production de biogaz totale mais influe fortement sur les productions de biogaz de chacun des différents RAC. Une diminution de la production de biogaz du RAC n°1 et une augmentation de celle-ci dans les RAC n°2 et 3 sont effectivement constatées entre la première et la seconde simulation. Il apparaît également qu'une accumulation d'acétate se produit dans les RAC n°1 et 2 lors de la seconde simulation (Tableau III-8) alors qu'elle est moindre, voire inexistante, au cours de la première (Tableau III-6). Cette accumulation est le résultat d'une inhibition à l'ammoniac de la méthanogenèse. Le fait d'avoir considéré un volume de gaz commun à tous les RAC conduit à une pression partielle en ammoniac dans le méthaniseur (Tableau III-9) qui est environ deux fois plus importante que celle calculée au-dessus du RAC n°1 lorsque le ciel du méthaniseur est représenté par une succession de volumes séparés (Tableau III-7). Or, d'après les équilibres liquide-gaz décrits par la loi de Henry, cela induit un transfert de matière d'ammoniac depuis le volume de gaz commun vers le milieu du RAC n°1. Ceci explique par ailleurs que les concentrations en ammoniac dans ce réacteur et dans le RAC n°2 sont respectivement 2,8 et 2,1 fois plus importantes dans la seconde simulation que dans la première. La conséquence de ce phénomène de solubilisation d'ammoniac dans le RAC n°1 est l'inhibition de la méthanogenèse qui est caractérisée par une réduction de la production de biogaz et une accumulation d'acétate. Les débits de biogaz totaux évalués pour l'une et l'autre configuration restent pour autant similaires car l'acétate accumulé dans ce premier réacteur est en partie consommé dans le deuxième RAC puis est totalement transformé dans le dernier (Tableau III-8).

La modélisation du volume de gaz du méthaniseur a donc une influence sur le profil de concentration en ammoniac le long des RAC. Lorsque le ciel gazeux du méthaniseur est représenté par une succession de volumes homogènes, la concentration en ammoniac augmente le long des RAC (Tableau III-6) tandis qu'elle diminue lorsqu'un ciel gazeux commun à tous les RAC est considéré (Tableau III-8). Cependant il n'y a pas, à notre connaissance, de résultats expérimentaux dans la littérature qui corroborent cet effet de solubilisation d'ammoniac et de décroissance de concentration intervenant le long d'un méthaniseur à écoulement piston en voie sèche. Par ailleurs, il faut noter que la forte concentration en ammoniac dans le RAC n°1 de la seconde simulation est liée à la cinétique de transfert liquide-gaz et plus précisément à la valeur du coefficient de transfert global  $k_{L,a}$ . La valeur de  $4,56 \text{ j}^{-1}$  utilisée dans ces simulations est issue des travaux de Paus et al. (1990). Elle correspond au coefficient de transfert global du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  identifié lors de la digestion de boue dans un méthaniseur à flux vertical. Des coefficients de  $3 \text{ j}^{-1}$  et  $5 \text{ j}^{-1}$  ont été obtenus par Julien Bollon (2012) au cours de ses travaux de thèse lors de la digestion en voie sèche de la fraction organique de déchets ménagers dans un méthaniseur à agitation par réinjection de biogaz (procédé VALORGA®) (Bollon, 2012). Ces conditions se rapprochent de la réalité de fonctionnement d'un ARKOMETHA® et permettent donc d'assurer la cohérence de l'emploi d'une valeur de  $4,56 \text{ j}^{-1}$  dans nos cas d'étude.

La représentation de volumes propres surmontant chaque RAC pourrait s'apparenter à l'existence d'une couche limite homogène. Par ailleurs, cette représentation permettrait de prendre en compte les volumes de biogaz piégés dans les interstices des milieux de digestion des différents RAC et dont la composition ne dépendrait pas du ciel gazeux total.

Enfin, la question de la modélisation de la phase gaz des méthaniseurs n'est pas abordée dans la littérature. Cette étude révèle néanmoins l'importance de la représentation de cette phase tant elle peut influencer les résultats du modèle.

A partir de l'étude précédente il est décidé de modéliser la fraction gazeuse du méthaniseur ARKOMETHA® par une succession de volumes de gaz. La taille de ces volumes n'a pas d'influence (étude réalisée mais non présentée ici) sur les résultats du modèle en régime permanent. En revanche il est intéressant de se demander dans quelles mesures ces volumes influencent la dynamique des réponses du modèle et de s'interroger sur l'importance de calibrer leurs valeurs.

### III.2.2.2. Influence des volumes gazeux sur la dynamique des réponses du modèle

Pour répondre à ces problématiques une série de quatre simulations est réalisée afin d'observer les réponses du modèle dynamique à la suite de variations de conditions opératoires pour deux volumes de gaz différents.

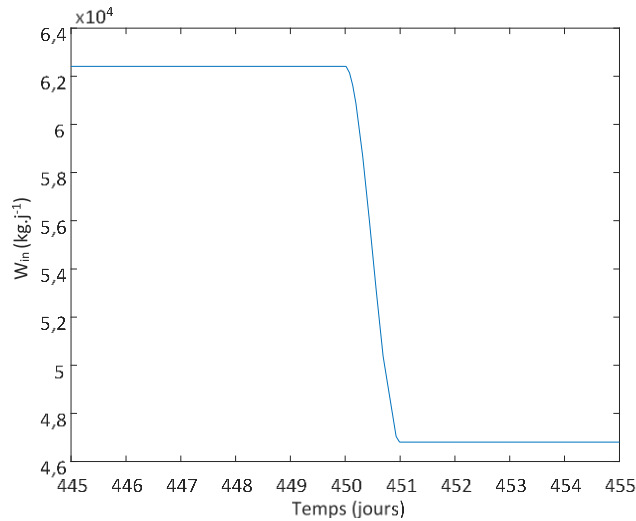


Cette étude comporte donc les simulations du fonctionnement d'un méthaniseur, basées sur les conditions énoncées dans la partie III.2.1.1. , et dont l'écoulement de la matière est modélisé par la succession de 5 RAC en série de volumes égaux à 320 m<sup>3</sup>. Chaque RAC est surmonté d'un volume de gaz égal à 80 m<sup>3</sup> ou 0,8 m<sup>3</sup> selon les simulations.

### Variation du débit d'intrant :

Une première série de simulations de 800 jours de fonctionnement est réalisée en simulant, à partir du 450<sup>ème</sup> jour une réduction du débit d'intrant brut de 25% soit une diminution du débit de 62,4 à 46,8 t.j<sup>-1</sup>. Ce débit reste constant entre les jours 450 et 800. La variation du débit d'intrant  $W_{in}$  est modélisée par la fonction « interp1 » de Matlab.

La Figure III-3 permet de visualiser cette variation qui s'opère à partir du 450<sup>ème</sup> jour de fonctionnement.



**Figure III-3 : Profil du débit d'intrant au cours du temps**

Pour apprécier l'influence des volumes de gaz (0,8 et 80 m<sup>3</sup>) sur les régimes transitoires des phases liquide et gazeuse du méthaniseur, l'évolution du pH, la production de biogaz ainsi et que le pourcentage en CH<sub>4</sub> des phases gazeuses de chaque RAC sont suivis. Cependant, afin de pouvoir analyser plus précisément l'impact de la taille des volumes de gaz sur la modélisation du régime transitoire du méthaniseur, les résultats traités correspondent au RAC n°1. La Figure III-4 illustre ainsi les évolutions du pH du RAC n°1 (Figure III-4 **(a)**), de la production de biogaz issu de ce RAC (Figure III-4 **(b)**) et de la composition en CH<sub>4</sub> du volume de gaz situé au-dessus du RAC n°1 (Figure III-4 **(c)**) en fonction de la taille des volumes de gaz.

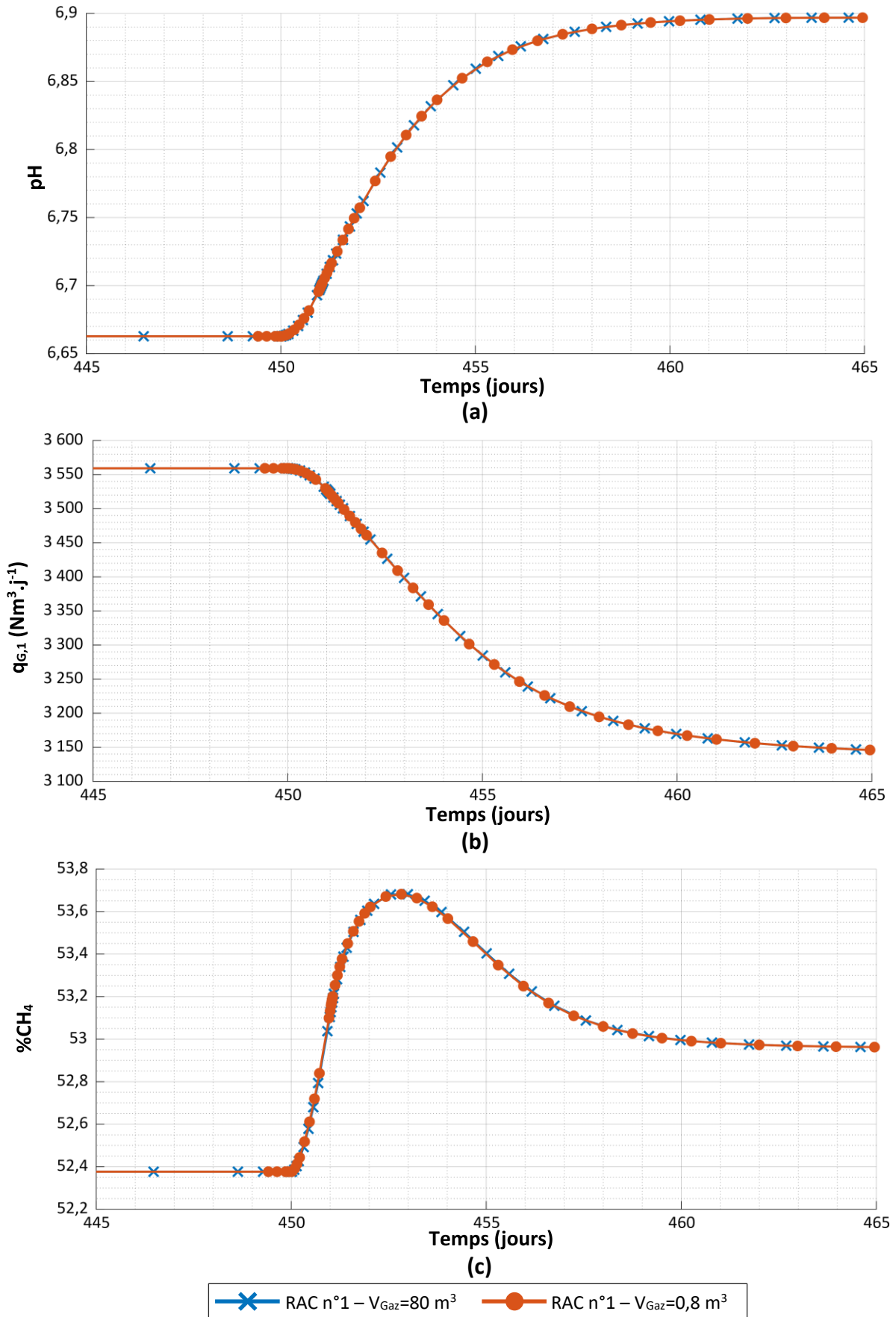


Figure III-4 : Évolutions du pH du RAC n°1 (a), de  $q_{G,1}$  (b) et de %CH<sub>4</sub> (c) dans le volume gazeux associé au RAC n°1 en fonction de la taille des volumes de gaz, après une variation d'intrant

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

Au regard des courbes obtenues, il peut être affirmé que la taille du volume de gaz situé au-dessus du RAC n°1 n'a pas d'influence sur la simulation du régime dynamique de la phase liquide de ce dernier. Les dynamiques des variations induites par le changement de débit d'intrant sont identiques quelle que soit la taille du volume de gaz considéré. Les mêmes observations sont faites sur les autres RAC de la configuration. En réalité, les débits de biogaz issus de chaque RAC sont importants par rapport aux dimensions des volumes de gaz. En conséquence, quel que soit ce volume (0,8 ou 80 m<sup>3</sup>), le temps de mise en régime de la phase gaz sera court et non limitant.

### **Introduction d'un courant de gaz inerte :**

Une seconde série de simulations de 800 jours de fonctionnement est réalisée en simulant cette fois-ci l'introduction d'un débit de gaz inerte (exempt de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) dans chaque RAC afin de causer une chute des concentrations en phase gaz de l'ordre de 50%. Cette perturbation est simulée à partir du 450<sup>ème</sup> jour de fonctionnement et est modélisée par la fonction « interp1 » de Matlab. Les débits de gaz inerte introduits dans chacun des RAC à partir du jour 450 sont donnés dans le Tableau III-10. Les débits d'injection énoncés dans ce tableau sont choisis pour causer une diminution des concentrations en CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> de l'ordre de 50% dans les volumes de gaz des différents réacteurs. Leurs valeurs sont du même ordre de grandeur que les débits de production de biogaz issus de chaque RAC, obtenus lors de la simulation du fonctionnement du méthaniseur sans variation de condition opératoire (Tableau III-5).

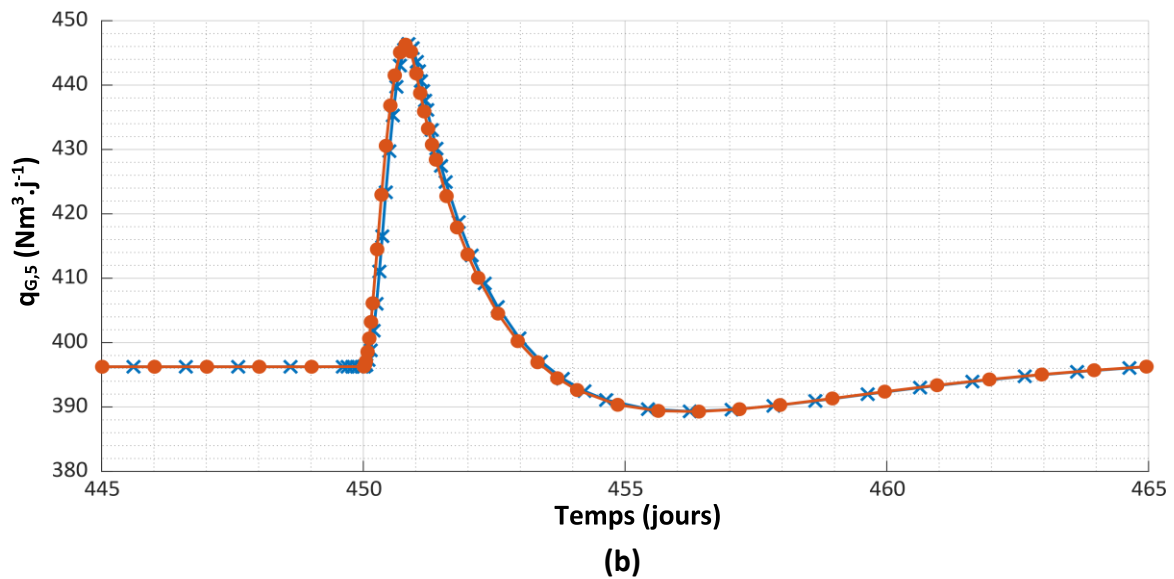
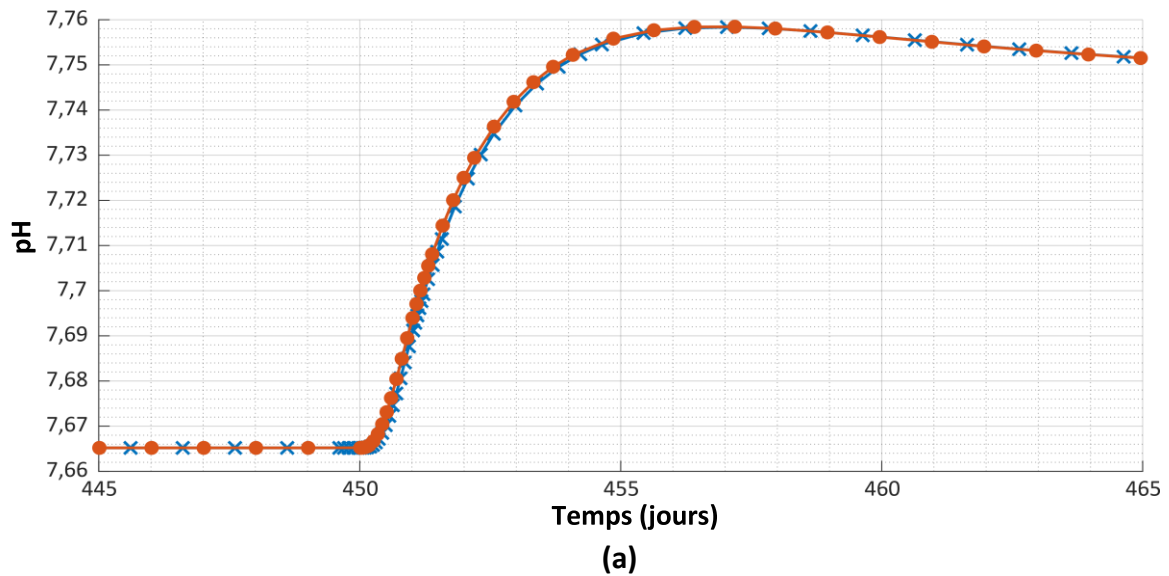
**Tableau III-10 : Débits de gaz inerte introduit dans chaque RAC lors de l'étude de l'impact des volumes de gaz sur la dynamique des réponses du modèle**

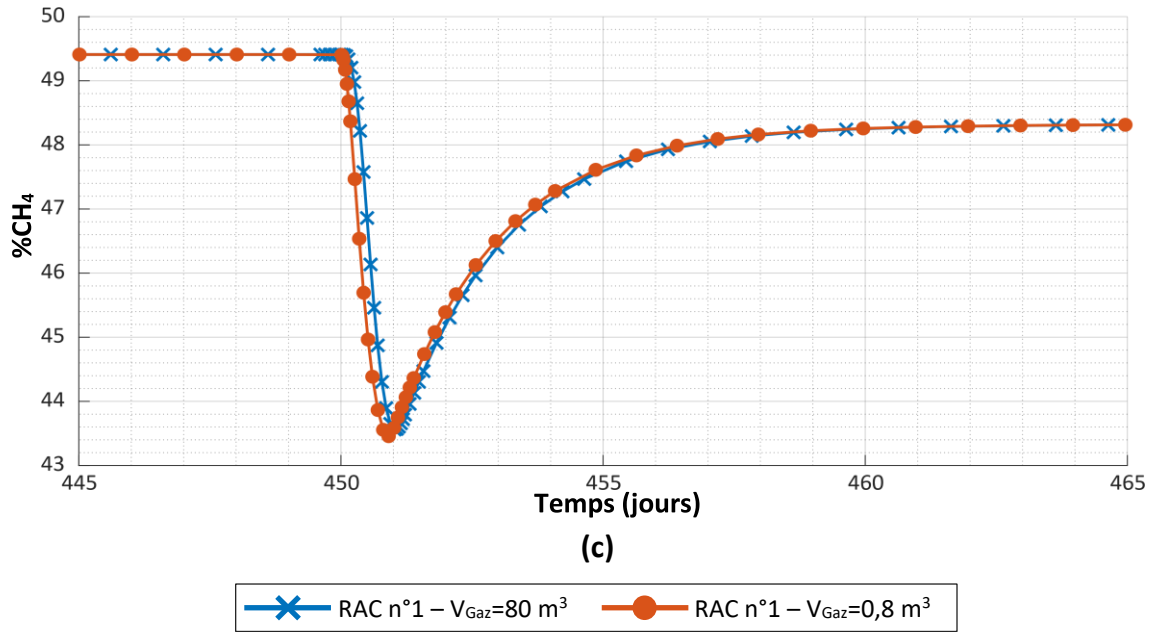
RAC	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
Débit de gaz inerte injecté (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	3 500	1 900	1 000	600	400

En vue de la modélisation du traitement in situ de l'ammoniac, l'intérêt de cette étude est d'évaluer l'importance de la définition des volumes de gaz dans la description du régime transitoire du méthaniseur suite à l'introduction d'un courant gazeux dans le milieu de digestion. Dans le modèle de digestion les transferts de matière liquide-gaz ont lieu à l'interface entre le milieu de digestion et le volume de gaz libre qui se trouve au-dessus. Ces derniers dépendent de l'écart à l'équilibre entre les concentrations en composés dissous et leurs pressions partielles dans le volume de gaz. L'injection d'un gaz inerte dans le milieu de digestion d'un RAC n est modélisée par l'arrivée d'un courant gazeux directement dans le volume de gaz qui se trouve au-dessus. Cela induit la modification des équations de calcul des concentrations en phase gazeuse qui prennent alors la forme suivante :

$$\frac{dG_{i_n}}{dt} = \frac{1}{V_{Gaz}} \left( 10^{-3} r_{liq-gaz,i_n} M_{d_n} - G_i \left( \frac{q_{G_n}}{1 - \frac{P_{v, eau}}{P_{atm}}} + q_{I_n} \right) \right) \quad (65)$$

Avec  $G_{i_n}$  la concentration de l'espèce « i » ( $CH_4$ ,  $CO_2$  ou  $NH_3$ ) dans le volume de gaz du RAC n ( $mol.L^{-1}$ ),  $q_{I_n}$  le débit de gaz inerte introduit dans le RAC n ( $Nm^3.j^{-1}$ ). L'introduction des courants «  $q_{I_n}$  » est effectuée à partir du 450<sup>ème</sup> jour de fonctionnement du méthaniseur. La Figure III-5 illustre les évolutions du pH, de la production de biogaz ainsi que du pourcentage en  $CH_4$  dans le volume de gaz du RAC n°5. Il apparaît que lorsque le volume de gaz est de 0,8  $m^3$ , les variations de la production de biogaz  $q_{G,5}$  et du % $CH_4$  (Figure III-5 (b) et (c)) sont légèrement plus rapides que lorsque ce volume est de 80  $m^3$ . Néanmoins, ces différences restent minimes et les temps de mise en régime des phases liquide et gazeuse restent identiques d'une simulation à une autre.





**Figure III-5 : Évolutions du pH du RAC n°5 (a), de  $q_{G,5}$  (b) et du %CH<sub>4</sub> (c) dans le volume gazeux associé au RAC n°5 en fonction de la taille des volumes de gaz, suite à l'arrivée d'un courant de gaz inerte dans les phases gazeuses des RAC**

Au regard de l'ensemble des résultats de cette étude, il n'apparaît pas nécessaire de calibrer précisément les volumes de gaz que l'on considère dans notre modèle car ces volumes ont très peu d'influence sur les résultats de la modélisation du régime transitoire du méthaniseur.

### III.2.3. Conclusion

Les études précédentes ont permis de préciser le modèle de réacteur. Premièrement, le modèle d'écoulement de l'ARKOMETHA® choisi est une succession de 5 RAC en série permettant de traduire les évolutions spatiale et temporelle des différents composants contenus dans le méthaniseur. Il a en outre été observé qu'un mode d'écoulement se rapprochant d'un réacteur piston est favorable à la phase d'hydrolyse et qu'une compartimentation de la matière organique au sein du méthaniseur, comme il est effectué dans l'ARKOMETHA®, est bénéfique à la productivité et au rendement de l'unité. Enfin, bien qu'il soit délicat de procéder à des mesures de DTS sur des méthaniseurs de volume industriel, la réalisation de ces analyses permettrait d'affiner davantage le modèle d'écoulement de l'ARKOMETHA® avec la possible considération de volumes morts.

Deuxièmement il est constaté que la séparation de la phase gaz du méthaniseur en une succession de zones homogènes propres à chaque RAC permet de représenter plus justement l'évolution spatiale de la composition du milieu en digestion du méthaniseur. En effet, cette configuration permet de représenter une évolution croissante de la concentration en ammoniac le long du digesteur.

Par ailleurs, il apparaît que le volume de ces zones gazeuses n'a pas d'influence sur la simulation du régime dynamique de l'ARKOMETHA® et qu'en conséquence il n'est pas nécessaire de les calibrer précisément.

L'un des objectifs du modèle de simulation de l'ARKOMETHA® développé dans ce travail est d'être en mesure de représenter et de prévoir les phénomènes d'inhibition de la méthanogenèse causés par de fortes concentrations en ammoniac. La partie suivante tend donc à déterminer dans quelles mesures le modèle de réacteur précédemment défini permet de décrire ces phénomènes et quelles sont les modifications nécessaires à apporter afin d'en affiner la représentation.

### III.3. Modélisation de l'inhibition à l'ammoniac

#### III.3.1. Évolution de la fonction d'inhibition NH<sub>3</sub>

L'amélioration de la compréhension des mécanismes d'inhibition par l'ammoniac libre ainsi que la publication de nombreuses données expérimentales d'étude de ce phénomène sur des systèmes de digestion ont conduit à une évolution de la modélisation mathématique de cette inhibition. Dans l'ADM1, l'inhibition à l'ammoniac libre NH<sub>3</sub> est définie comme étant une inhibition non-compétitive<sup>5</sup> et est traduite à travers la fonction suivante (Batstone et al., 2002) :

$$I_{\text{NH}_3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{\text{NH}_3}}{T_H K_i}} \quad (66)$$

Cette fonction, continue entre 0 et 1, est présente dans le modèle de digestion développé par le laboratoire DEEP de l'INSA de Lyon et permet de calculer un facteur d'inhibition,  $I_{\text{NH}_3}$ . L'inhibition à l'ammoniac libre est ainsi traduite par le calcul de ce coefficient multiplicateur qui modifie directement la vitesse de croissance des méthanogènes comme le montre le Tableau II-2. Lorsque ce facteur d'inhibition est égal à 1, cela signifie que l'activité des méthanogènes n'est pas inhibée. A contrario, un facteur  $I_{\text{NH}_3}$  égal à 0 signifie que l'activité des méthanogènes est totalement inhibée.

Toutefois, de récentes études (Astals et al., 2018; Capson-Tojo et al., 2020) ont démontré que l'effet de concentrations croissantes en NH<sub>3</sub> sur l'activité des groupes méthanogènes suit un motif d'inhibition sigmoïdal qui ne correspond pas à l'allure de la fonction d'inhibition proposée dans l'ADM1.

---

<sup>5</sup> Les sites de fixation du substrat et de l'inhibiteur sont distincts.

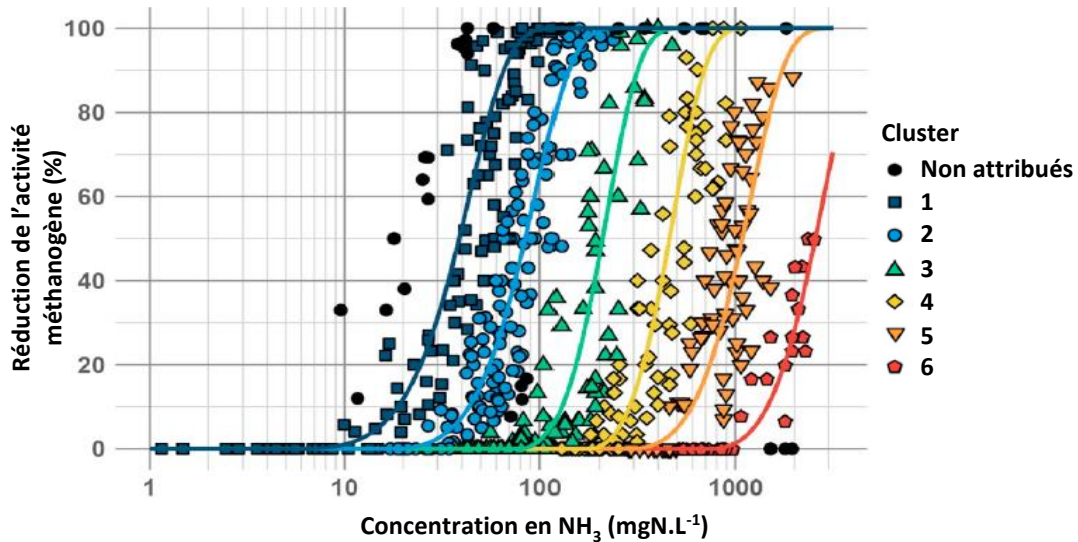
### Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

De plus, ces travaux rendent compte de l'existence d'une concentration minimale en  $\text{NH}_3$  en dessous de laquelle l'activité des méthanogènes n'est pas inhibée et d'une concentration maximale à partir de laquelle elle l'est totalement. A partir de ces observations, une nouvelle fonction d'inhibition dite « à seuils » a été proposée par Astal et al. (2018). L'expression de cette fonction est la suivante :

$$I_{\text{NH}_3} = \begin{cases} 1 & , \quad S_{\text{NH}_3} \leq K_{i_{\min}} \\ e^{-2,77259 \left( \frac{S_{\text{NH}_3} - K_{i_{\min}}}{K_{i_{\max}} - K_{i_{\min}}} \right)^2} & , \quad S_{\text{NH}_3} > K_{i_{\min}} \end{cases} \quad (67)$$

Avec  $K_{i_{\min}}$  la concentration minimale à partir de laquelle l'inhibition à l'ammoniac libre apparaît ( $\text{mgN.L}^{-1}$ ) et  $K_{i_{\max}}$  la concentration en  $\text{NH}_3$  à partir de laquelle l'inhibition de l'activité méthanogène est quasiment complète (correspondant à une réduction d'activité de 94%) ( $\text{mgN.L}^{-1}$ ). L'exposant 2 de la fonction à seuils permet de représenter une accélération progressive de l'inhibition au-dessus d'une concentration égale à  $K_{i_{\min}}$  (Astals et al., 2018). Enfin, la constante 2,77259 assure que la valeur de constante de demi-saturation  $K_i$  correspond bien à la moyenne arithmétique de  $K_{i_{\min}}$  et de  $K_{i_{\max}}$ .

Par ailleurs, il existe, dans la littérature, une importante disparité dans les niveaux de concentration seuil en  $\text{NH}_3$  (i.e.  $K_i$ ) observés sur des activités de méthanogènes ou sur la production de biogaz de systèmes de digestion. En effet, les travaux de Capson-Tojo et al. (2020) ont démontré qu'il n'existait pas une concentration seuil universelle applicable à tous les cas d'étude. La résistance d'un consortium microbien face à un inhibiteur dépend en réalité de différents facteurs. Les principaux facteurs sont l'inoculum, le niveau d'acclimatation des méthanogènes à de fortes concentrations en ammoniac, la température, le pH et le substrat traité (Capson-Tojo et al., 2020; Jiang et al., 2019). Au cours de ces mêmes travaux, un traitement de données de plus de 50 études expérimentales de digestion anaérobie conduites sous de fortes concentrations en ammoniac a été réalisé. Cela a permis de lier la résistance des méthanogènes à l'ammoniac libre aux conditions opératoires (température, pH, type de gisement) et à la communauté microbienne utilisée lors de ces études. Ainsi, une procédure d'identification de concentrations seuils en  $\text{NH}_3$  a été mise en place conjointement à la définition de différents clusters. Ces clusters, aux nombres de 6, sont des regroupements de données expérimentales qui sont caractérisés par des conditions opératoires et des consortiums de méthanogènes communs. La Figure III-6 retranscrit la sensibilité des méthanogènes de ces divers clusters, à des concentrations croissantes en  $\text{NH}_3$ .



**Figure III-6 : Effets de l'augmentation de la concentration en ammoniac libre sur l'activité des méthanogènes de 6 clusters de données expérimentales, extraite de Capson-Tojo et al. (2020)**

Pour chaque cluster, il a ainsi été identifié une valeur de constante de demi-saturation  $K_i$  et des valeurs seuils  $K_{i_{min}}$  et  $K_{i_{max}}$ . Ces valeurs sont données dans le Tableau III-11 au même titre que les conditions opératoires correspondant aux 6 clusters.

**Tableau III-11 : Caractéristiques des clusters tirées de Capson-Tojo et al. (2020) : valeurs des seuils d'inhibition ( $K_i$ ,  $K_{i_{min}}$  et  $K_{i_{max}}$ ), concentrations médianes en ammoniac total ( $S_N$ ), températures médianes et pH médians**

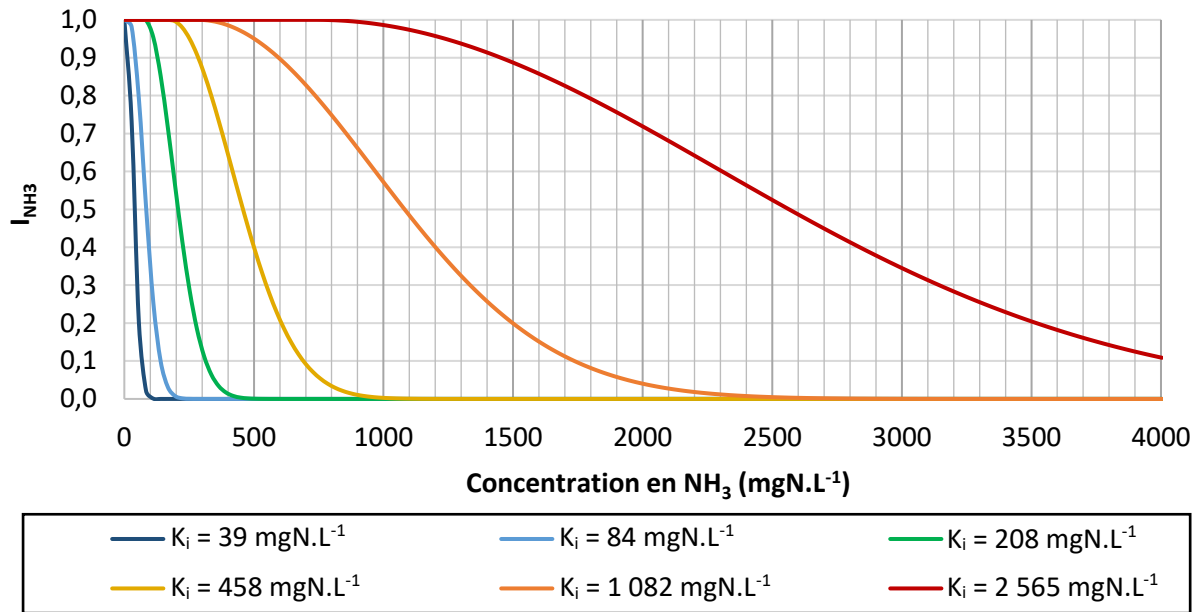
Cluster	$K_i$ (mgN.L <sup>-1</sup> )	$K_{i_{min}}$ (mgN.L <sup>-1</sup> )	$K_{i_{max}}$ (mgN.L <sup>-1</sup> )	$S_N$ (gN.L <sup>-1</sup> )	T (°C)	pH	Substrat principal
1	39	6	72	4,8	37	7,2	Acétate
2	84	17	152	3,3	37	7,5	Acétate
3	208	78	337	4,0	37	7,7	Fumier
4	458	175	741	4,9	38	7,8	Fumier
5	1 082	285	1878	6,0	55	7,9	Fumier
6	2 565	743	4387	5,4	55	8,1	Fumier

Les conditions des clusters n°4 et 5 sont similaires aux conditions qu'il serait possible de retrouver lors du fonctionnement d'une unité ARKOMETHA®. En effet, le cluster n°4 correspond principalement à la digestion thermophile de substrats riches en azote tels que la fraction organique d'ordures ménagères, de bio-déchets, de fumiers ou d'effluents d'abattoirs. Des valeurs correspondant au cluster n°5 ont été trouvées lors de la digestion thermophile de fumiers porcins (Capson-Tojo et al., 2020). Enfin, le cluster n°6 peut correspondre à des systèmes de digestion thermophile d'effluents d'élevage ayant une communauté microbienne acclimatée à de très fortes concentrations en ammoniac total (8,0-10 gN.L<sup>-1</sup>) et/ou en NH<sub>3</sub> (1 000-1 500 mgN.L<sup>-1</sup>) (Capson-Tojo et al., 2020).



## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

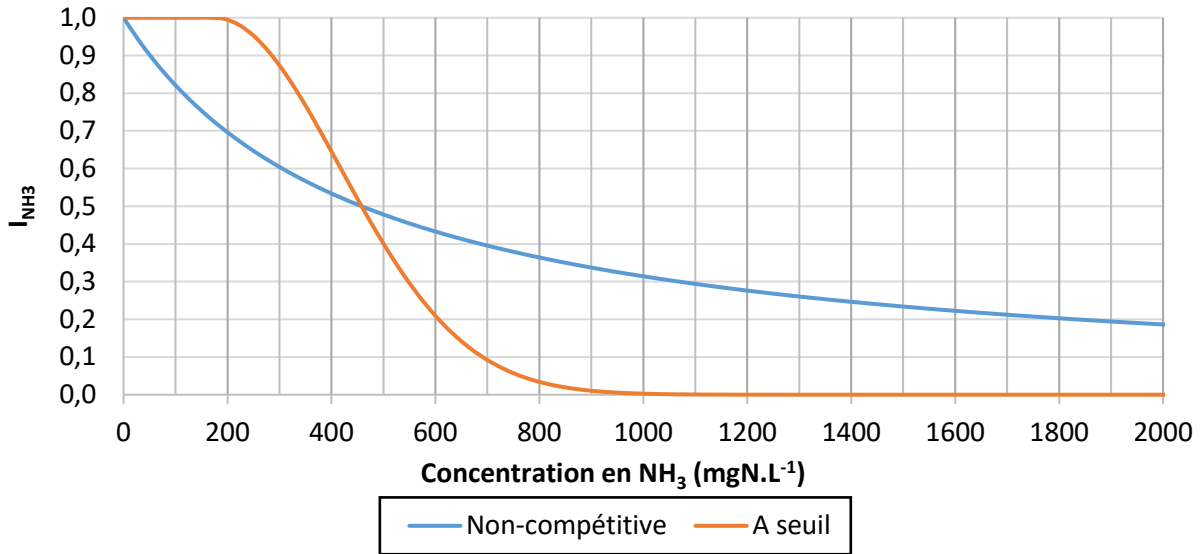
Pour ce dernier cluster en revanche, Capson-Tojo et al. (2020) précisent qu'aucune autre étude n'a jusqu'à présent donnée une valeur de  $K_i$  aussi élevée que  $2565 \text{ mgN.L}^{-1}$  (Capson-Tojo et al., 2020). La Figure III-7 permet de visualiser les évolutions du facteur  $I_{\text{NH}_3}$ , en fonction de la concentration en  $\text{NH}_3$ , calculé à partir de l'équation (67) et ce pour chaque constante de demi-saturation  $K_i$  exposée dans le Tableau III-11.



**Figure III-7 : Coefficients d'inhibition calculés à partir de l'équation proposée par Astal et al. (2018) en fonction de la concentration en ammoniac libre et de la constante de demi-saturation**

Une première comparaison entre la fonction d'inhibition non-compétitive et la fonction à seuils est réalisée à partir des tracés des évolutions de  $I_{\text{NH}_3}$  calculées à partir des deux équations pour une valeur de  $K_i$  égale à celle du cluster n°4 (Figure III-8). La courbe d'inhibition non compétitive est de forme convexe et décroît dès l'apparition d'ammoniac libre tandis que la courbe d'inhibition à seuils, de forme sigmoïdale, décroît une fois le seuil  $K_{i_{\text{min}}}$  franchi. De plus, il apparaît que pour une même valeur de  $K_i$ , la valeur du coefficient d'inhibition calculée à partir de l'équation d'inhibition non-compétitive sera :

- inférieure à la valeur de  $I_{\text{NH}_3}$  calculée à partir de l'équation d'inhibition à seuils pour  $S_{\text{NH}_3} < K_i$ ;
- supérieure à la valeur de  $I_{\text{NH}_3}$  calculée à partir de l'équation d'inhibition à seuils pour  $S_{\text{NH}_3} > K_i$ .



**Figure III-8 : Comparaison des valeurs de  $I_{NH_3}$  en fonction de la concentration en ammoniac libre calculées à partir des équations non-compétitive et à seuils pour une valeur de  $K_i = 458 \text{ mgN.L}^{-1}$**

D'autre part, d'après l'équation d'inhibition non-compétitive, une inhibition totale voire quasi-totale est atteinte pour de très grandes concentrations en ammoniac libre. Pour une valeur de  $K_i$  égale à  $458 \text{ mgN.L}^{-1}$  (cluster n°4), le coefficient d'inhibition sera inférieur à 0,1 seulement à partir d'une concentration en ammoniac  $NH_3$  de  $4000 \text{ mgN.L}^{-1}$  (Figure III-8). Or, cette concentration est deux à quatre fois plus élevée que les limites hautes de concentrations inhibitrices retrouvées dans la littérature (Capson-Tojo et al., 2020; Jiang et al., 2019; Rajagopal et al., 2013).

Afin de comprendre et de visualiser l'importance de la fonction d'inhibition dans la description des systèmes de digestion de substrats azotés, des simulations de la digestion de l'intrant n°1 ont été menées en considérant la fonction d'inhibition proposée dans l'ADM1 d'une part et la fonction développée par Astal et al. (2018) d'autre part.

### III.3.1.1. Influence de la fonction d'inhibition $NH_3$ utilisée sur les résultats du modèle

Il s'agit ici de réaliser la comparaison des résultats des simulations au cours desquelles la fonction d'inhibition à l'ammoniac libre décrit soit une inhibition non-compétitive soit une inhibition à seuils. Au cours de ces simulations, l'intrant n°1 est traité dans un méthaniseur dont le volume effectif est représenté par 5 RAC en série de volumes égaux selon les conditions de simulation énoncées dans la partie III.2.1.1. .

D'autre part, afin d'assurer la cohérence et le réalisme des résultats du modèle, il est nécessaire de correctement définir les valeurs de  $K_i$ ,  $K_{i_{\min}}$  et  $K_{i_{\max}}$ .

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

Au regard de la multitude de données bibliographiques, il est choisi de faire varier ces constantes dans une gamme de valeurs qui pourraient correspondre aux conditions de fonctionnement d'un méthaniseur ARKOMETHA®. Ainsi, les simulations sont réalisées en faisant varier la fonction utilisée pour le calcul de  $I_{NH_3}$  (non-compétitive ou à seuils) mais également en faisant varier les valeurs des constantes de demi-saturation correspondant aux clusters n°3, 4 et 5 définis par Capson-Tojo et al. (2020) (Tableau III-11). Il peut être souligné que le cluster n°3 se réfère à un mode de digestion mésophile. Néanmoins, l'intégration à cette étude des constantes qui lui sont associées reste cohérente car elles permettent de représenter une biomasse méthanogène peu acclimatée à de fortes concentrations en ammoniac. Le Tableau III-12 reprend donc les paramètres cinétiques utilisées lors des diverses simulations.

**Tableau III-12 : Valeurs des paramètres cinétiques et de transfert utilisés dans les simulations de l'étude des fonctions d'inhibition à l'ammoniac libre**

Étape	Paramètres	Valeur	Unité		
Hydrolyse	$k_1$	0,3	(j <sup>-1</sup> )		
	$k_2$	0,12	(j <sup>-1</sup> )		
	$pH_{LL,Xbha}$	5,5	-		
	$pH_{UL,Xbha}$	8	-		
Méthanogénèse	$\mu_{max}$	0,4	(j <sup>-1</sup> )		
	$K_s$	0,3	(g <sub>DCCO</sub> .L <sup>-1</sup> )		
	$pH_{LL,Xbm}$	6	-		
	$pH_{UL,Xbm}$	8,5	-		
Mort hydrolytique	$k_7$	0,04	(j <sup>-1</sup> )		
Mort méthanogène	$k_8$	0,04	(j <sup>-1</sup> )		
Transfert liquide-gaz	$k_{La}$	4,56	(j <sup>-1</sup> )		
		<b>Cluster 3</b>	<b>Cluster 4</b>	<b>Cluster 5</b>	
Méthanogénèse	$K_i$	0,208	0,458	1,082	(gN.L <sup>-1</sup> )
	$K_{i_{min}}$	0,078	0,175	0,285	(gN.L <sup>-1</sup> )
	$K_{i_{max}}$	0,337	0,285	1,878	(gN.L <sup>-1</sup> )

La même étude a été ainsi réalisée pour chaque constante de demi-saturation des clusters n°3, 4 et 5. Les résultats présentés ci-après sont ceux obtenus avec les constantes d'inhibition relatives au cluster n°3 car ce sont les résultats les plus significatifs. Les conclusions pouvant être émises quant à l'influence du choix de la fonction d'inhibition (non-compétitive ou à seuils) sur les sorties du modèle sont identiques quelles que soient les limites d'inhibition considérées. Les résultats obtenus pour les constantes d'inhibition des deux autres clusters sont présentés en ANNEXE D.

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

La réalisation d'une simulation supplémentaire au cours de laquelle l'inhibition à l'ammoniac libre n'est pas prise en compte sert de référence pour la comparaison des résultats.

### Résultats et interprétations

Le Tableau III-13 présente les résultats issus de la simulation sans la prise en compte de l'inhibition à l'ammoniac. Le Tableau III-14 et le Tableau III-15 contiennent respectivement les résultats relatifs à l'utilisation de la fonction d'inhibition non-compétitive et de la fonction à seuils (cluster n°3).

**Tableau III-13 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 sans prise en compte de phénomène d'inhibition à l'ammoniac dans le modèle biologique**

	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	pH	$S_A$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$I_{NH_3}$	TS	$q_G$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	%CH <sub>4</sub>	%Dégradation	
RAC	1	3,86	6,87	0,30	1,00	0,25	3 660	53,6	45
	2	4,71	7,20	0,05	1,00	0,22	1 845	51,5	67
	3	5,21	7,42	0,03	1,00	0,20	1 040	50,7	79
	4	5,51	7,57	0,02	1,00	0,18	623	50,0	86
	5	5,70	7,67	0,01	1,00	0,17	396	49,4	91
<b>Total</b>						7 564	52,2		

**Tableau III-14 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d'inhibition non-compétitive pour un  $K_i = 0,208$  gN.L<sup>-1</sup> (cluster n°3)**

	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	pH	$S_A$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$I_{NH_3}$	TS	$q_G$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	%CH <sub>4</sub>	%Dégradation	
RAC	1	3,87	6,80	2,52	0,63	0,25	3 623	53,1	44
	2	4,71	7,20	0,23	0,38	0,22	1 880	52,4	67
	3	5,21	7,42	0,14	0,26	0,20	1 041	50,8	79
	4	5,52	7,56	0,11	0,20	0,18	623	50,0	86
	5	5,71	7,67	0,09	0,17	0,17	396	49,4	91
<b>Total</b>						7 563	52,2		

**Tableau III-15 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d'inhibition à seuils pour un  $K_i = 0,208$  gN.L<sup>-1</sup> (cluster n°3)**

	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	pH	$S_A$ (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$I_{NH_3}$	TS	$q_G$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	%CH <sub>4</sub>	%Dégradation	
RAC	1	3,87	6,87	0,47	0,84	0,25	3 657	53,6	45
	2	4,72	7,11	3,36	0,18	0,21	1 807	50,1	66
	3	5,25	7,14	9,31	0,08	0,19	969	46,1	76
	4	5,58	7,15	13,25	0,05	0,18	574	45,5	82
	5	5,79	7,15	15,63	0,04	0,17	356	45,8	86
<b>Total</b>						7 363	50,8		

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

---

Tout d'abord, lors de l'application de la modélisation d'une inhibition non-compétitive (Tableau III-14), la production totale de biogaz et le pourcentage de dégradation du substrat en sortie de méthaniseur ne changent pas par rapport à la simulation sans la prise en compte de l'inhibition à l'ammoniac (Tableau III-13). En revanche, dans le cas de la fonction à seuils (Tableau III-15) ces valeurs sont légèrement inférieures (diminution d'environ 2,5%). En réalité, deux tendances sont à observer. Dans le cas de l'utilisation de la fonction d'inhibition non-compétitive, une légère accumulation d'acétate de  $2,52 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$  se produit dans le RAC n°1 puis, cette concentration diminue et le pH augmente le long des réacteurs jusqu'à atteindre un pH de 7,67 dans le RAC n°5 (Tableau III-14). A contrario, lorsque la fonction à seuils est utilisée, une accumulation croissante d'acétate se produit le long des réacteurs et les pH des RAC n°2 à 5 restent aux alentours de 7,1. Ces accumulations d'acétate, mêmes faibles, sont la conséquence directe de l'inhibition des méthanogènes par l'ammoniac libre. Pour une valeur de  $K_i$  égale à  $0,208 \text{ gN}.\text{L}^{-1}$ , la fonction d'inhibition non-compétitive traduit une inhibition plus forte dans le premier RAC, avec un  $I_{\text{NH}_3} = 0,63$ , que la fonction à seuils dont le facteur  $I_{\text{NH}_3}$  est égale à 0,84. Cette tendance s'inverse dans les RAC suivants où l'inhibition marquée par la fonction à seuils engendre une accumulation d'acétate mais également une diminution du pourcentage de méthane dans le biogaz (Tableau III-14). Cette dernière observation est par ailleurs en adéquation avec les observations faites par la société ARKOLIA Énergies sur leurs méthaniseurs lors de l'apparition de phénomènes d'inhibition.

La fonction d'inhibition non-compétitive traduit, en comparaison de la fonction à seuils, une biomasse sensible à de faibles concentrations en  $\text{NH}_3$  (lorsque  $S_{\text{NH}_3} < K_i$ ). Cela explique que dans le premier RAC, milieu où la concentration en  $\text{NH}_3$  est inférieure à  $K_i$ , soit lorsque  $I_{\text{NH}_3} > 0,5$ , le coefficient d'inhibition calculé à partir de la fonction d'inhibition non-compétitive est plus faible que celui calculé à partir de la fonction à seuils. C'est pourquoi une légère accumulation d'acétate dans le RAC n°1 est présente dans le Tableau III-14 et non dans le Tableau III-15. Néanmoins, une fois le seuil de 50% d'inhibition passée,  $I_{\text{NH}_3}$  chute drastiquement avec une faible augmentation en  $\text{NH}_3$  dans le cas de la fonction à seuils tandis que  $I_{\text{NH}_3}$  diminue lentement dans le cas de la fonction d'inhibition non-compétitive. Ainsi, l'accumulation d'acétate présente dans le cas de la fonction d'inhibition non-compétitive est consommée dans les réacteurs suivants le RAC n°1 (Tableau III-14).

En définitive, la fonction d'inhibition non-compétitive ne permet pas de simuler une inhibition à l'ammoniac libre remarquable pour ce substrat et pour la valeur de  $K_i$  considérée. En revanche, l'utilisation de la fonction à seuils rend compte d'un phénomène d'inhibition à l'ammoniac responsable d'une accumulation d'acétate le long du méthaniseur qui résulte en un déficit du débit total de biogaz, du taux de dégradation du substrat et d'une diminution du pourcentage de méthane dans le biogaz.

### III.3.1.2. Conclusion

Dans la gamme de valeurs des constantes d'inhibition étudiée et pour le substrat considéré, l'intégration de la fonction d'inhibition à seuils dans le modèle biologique permet de mettre en exergue l'existence d'inhibition à l'ammoniac libre. Cette inhibition est caractérisée par une accumulation croissante d'acétate le long du méthaniseur et par une diminution de la production globale de biogaz, du pourcentage de dégradation de l'intrant et d'une diminution du pourcentage de méthane dans le biogaz. A contrario, la forme de la fonction d'inhibition non-compétitive ne permet pas d'observer d'effet manifeste d'inhibition à l'ammoniac libre quelle que soit la valeur de la constante  $K_i$  fixée. Pour simuler une inhibition à l'ammoniac libre et une accumulation d'acétate dans le digestat en utilisant la fonction d'inhibition non compétitive, il faudrait alors diminuer d'avantage la valeur de  $K_i$  au risque que cette valeur n'ait plus de sens physique d'une part et au risque de modéliser une biomasse trop sensible à de faibles concentrations en  $\text{NH}_3$  (lorsque  $S_{\text{NH}_3} < K_i$ ) d'autre part (Figure III-9).

Par ailleurs, ces résultats semblent coïncider avec les informations relevées dans la bibliographie. En effet, lors d'une étape de calibration et de validation de modèle de digestion (type ADM1) à partir de données expérimentales, Pastor-Poquet et al. (2019a) ont également souligné l'incapacité de la fonction d'inhibition non-compétitive à reproduire l'effet inhibiteur de fortes concentrations en ammoniac libre sur l'activité de méthanogènes au cours de la digestion thermophile en voie sèche de la fraction organique d'ordures ménagères (Pastor-Poquet et al., 2019a).

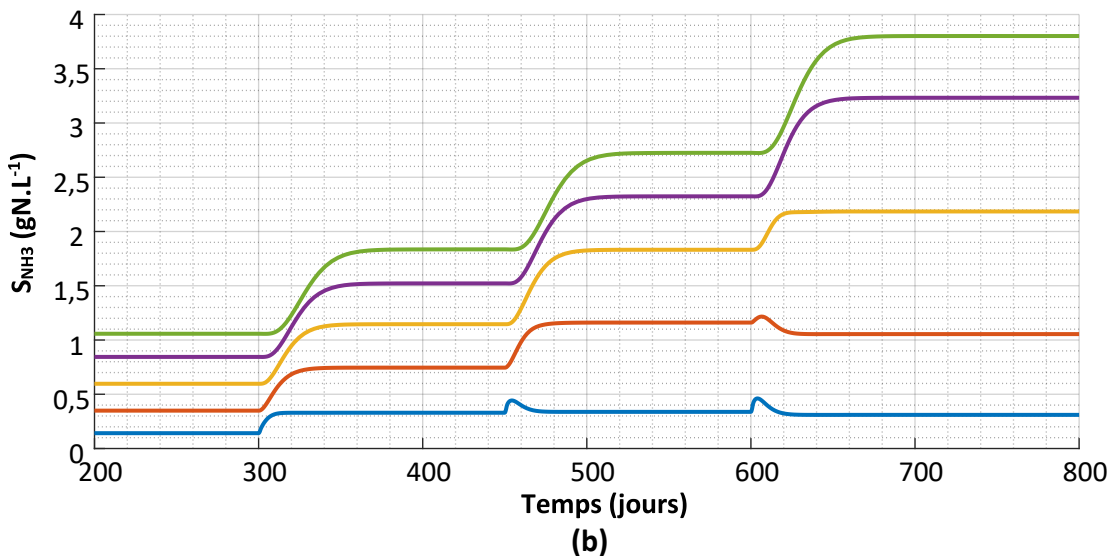
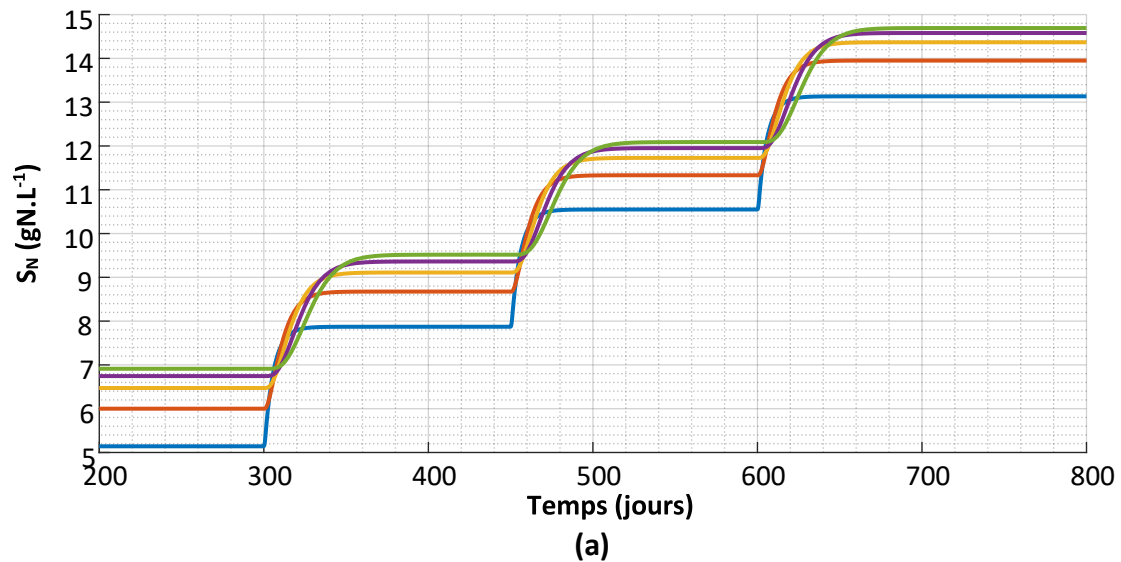
Il est désormais question de vérifier la capacité du modèle de réacteur à décrire une forte voire une totale inhibition de l'activité des méthanogènes sous de fortes concentrations en ammoniac. A ce titre, la partie suivante présente les résultats dynamiques de simulations de la digestion de l'intrant n°1 dans lequel la concentration en ammoniac est graduellement augmentée. Il est par ailleurs choisi d'utiliser les constantes d'inhibition ( $K_{i_{\min}}$ ,  $K_i$  et  $K_{i_{\max}}$ ) relatives au cluster n°4 (Tableau III-12) identifié par Capson-Tojo et al (2020), car il semble correspondre le plus aux conditions opératoires du procédé ARKOMETHA®.

### III.3.1.3. Étude en régime transitoire de l'augmentation graduée de la concentration en ammoniac dans l'intrant

Les simulations de la digestion de l'intrant n°1, dont la concentration en ammoniac est augmentée au cours du temps, sont réalisées en utilisant la fonction d'inhibition non-compétitive d'une part et la fonction d'inhibition à seuils d'autre part. Il est ainsi simulé 800 jours de fonctionnement durant lesquels la concentration en ammoniac de l'intrant est augmentée de 2, 4 puis 6  $\text{gN.kg}^{-1}$  respectivement à partir des jours 301, 451 et 601. Les résultats obtenus durant le régime transitoire du méthaniseur sont discutés.

**Fonction d'inhibition non-compétitive :**

Tout d'abord, la production totale de méthane après chaque saut de concentration en ammoniac varie peu et est respectivement égal à  $3\,895\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ,  $3\,854\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$  et  $3\,834\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$  contre  $3\,948\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$  avant toute modification de l'intrant. Ces valeurs correspondent par ailleurs à des taux de dégradation de l'intrant de 90%, 89% et 88%. Les évolutions de la concentration en ammoniac total  $S_N$  et en ammoniac libre  $S_{NH_3}$  dans chaque RAC ont été suivies (Figure III-9 (a) et (b)). Suite aux hausses de la concentration en ammoniac dans l'intrant, les concentrations  $S_N$  et  $S_{NH_3}$  atteignent des valeurs de l'ordre de 13 à 15  $\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$  (Figure III-9 (a)) et de 0,3 à 0,8  $\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$  (Figure III-9 (b)). Or, malgré des pH de plus en plus élevés dans les RAC n°3, 4 et 5 (Figure III-9 (c)) donnant lieu à des concentrations en ammoniac libre bien supérieures aux limites d'inhibition ( $K_i$ ) rencontrées dans la littérature qui sont de l'ordre de 1,5  $\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$  (Capson-Tojo et al., 2020; Jiang et al., 2019; Rajagopal et al., 2013) aucune baisse significative de production de méthane ou d'accumulation d'acétate en sortie de méthaniseur n'est visible (Figure III-9 (d)). En d'autres termes, aucune inhibition significative n'est constatée sur l'ensemble du méthaniseur.



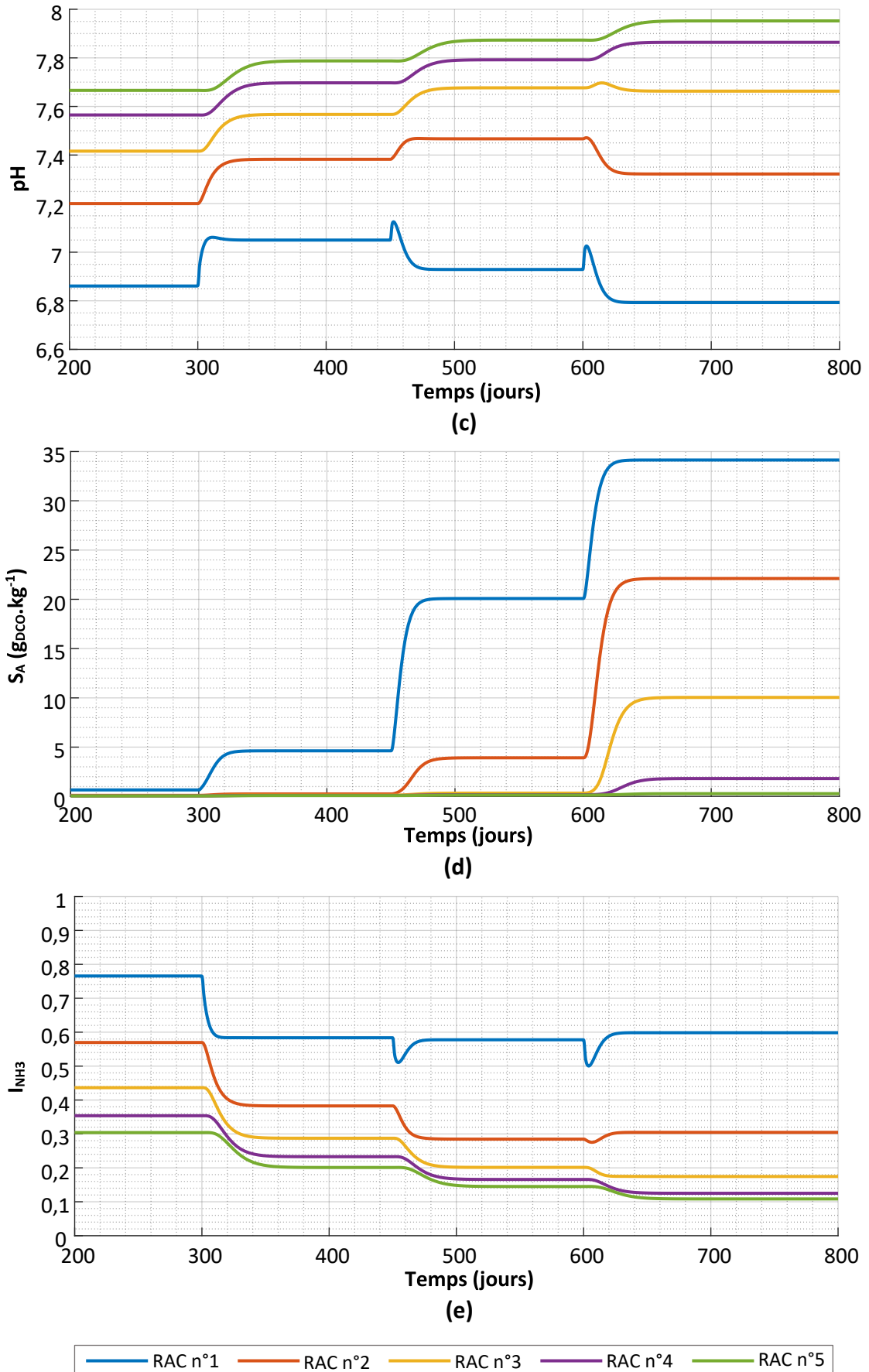


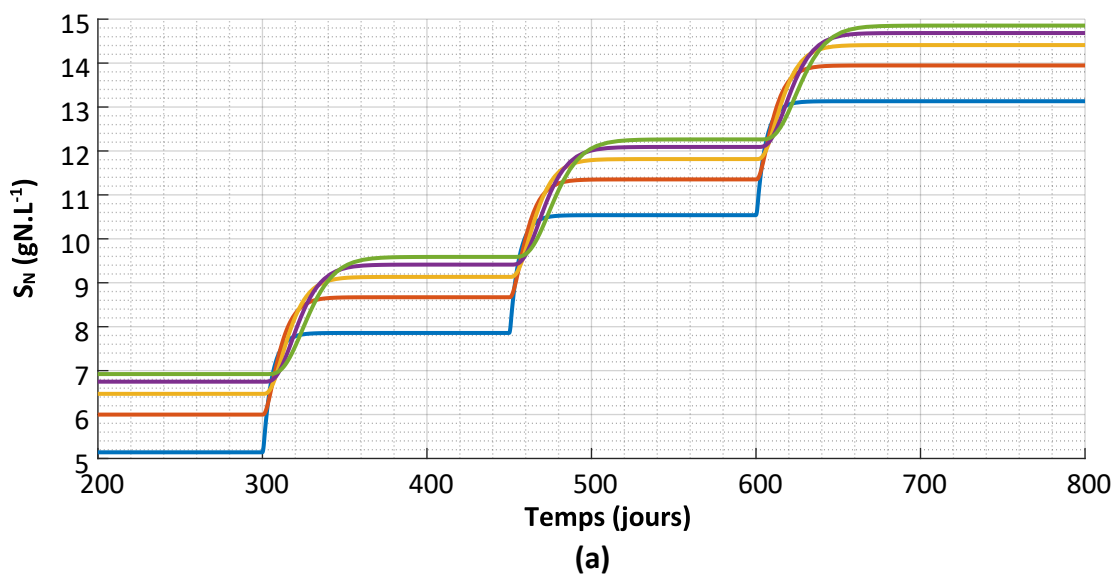
Figure III-9 : Évolutions de  $S_N$  (a), de  $S_{NH3}$  (b), du pH (c), de  $S_A$  (d) et de  $I_{NH3}$  (e) dans chaque RAC à la suite d'augmentations de la concentration en ammoniac de l'intrant de 2, 4 et 6 gN.L<sup>-1</sup> (fonction d'inhibition non-compétitive)

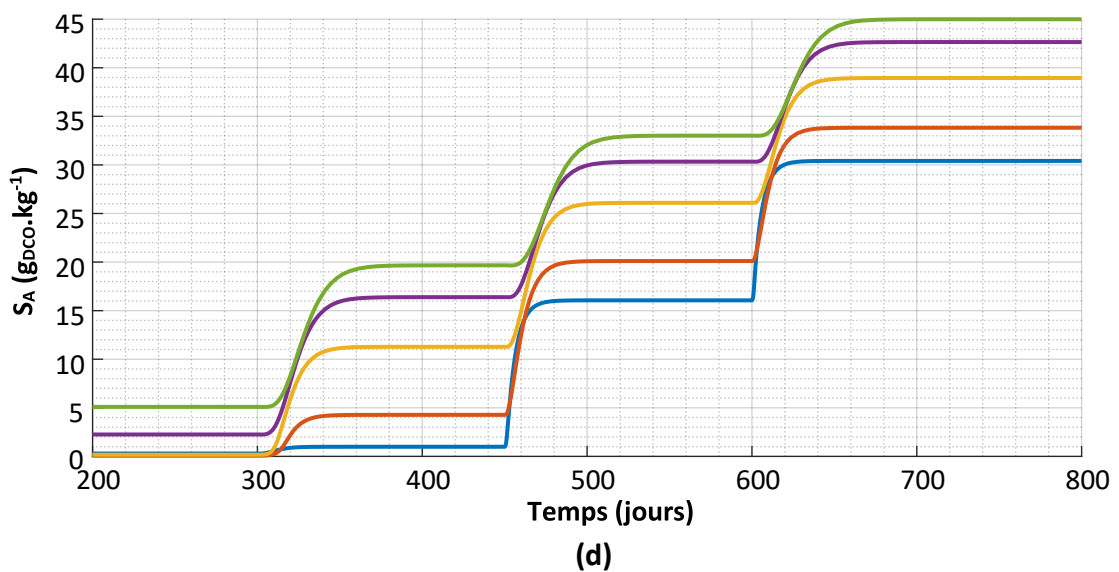
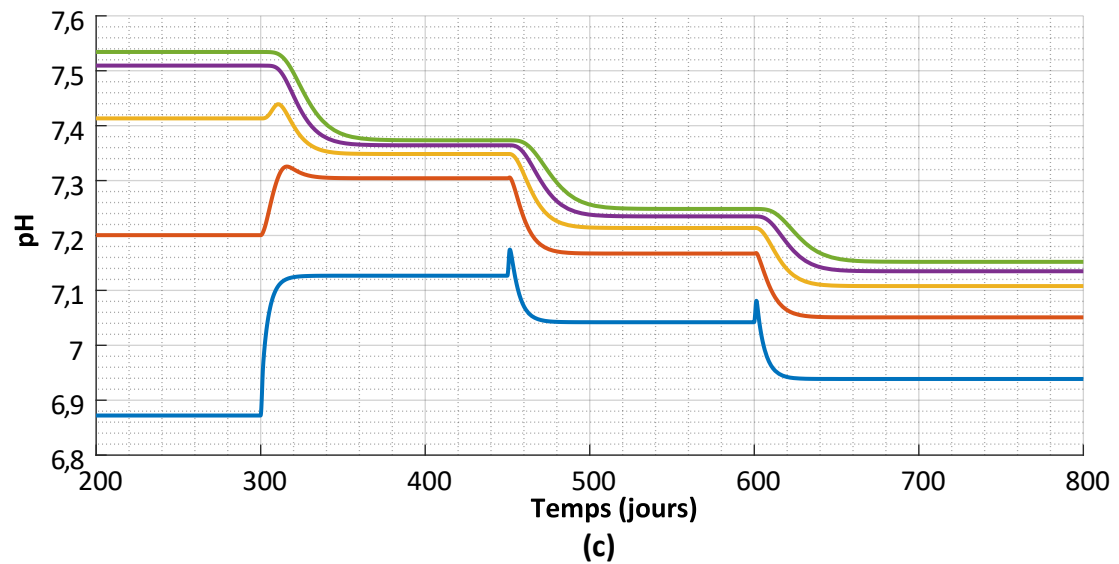
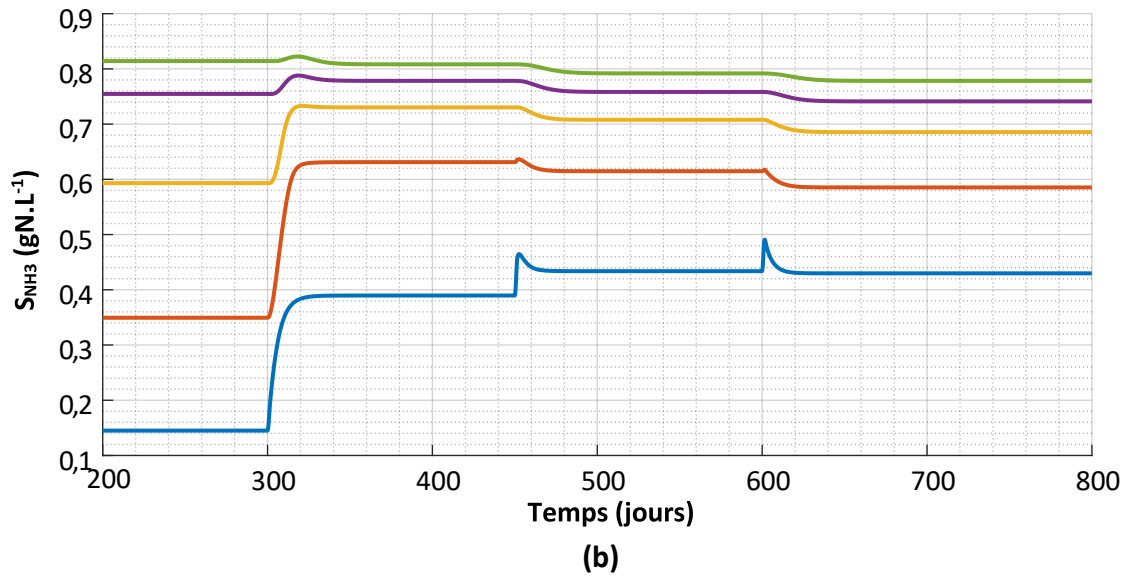


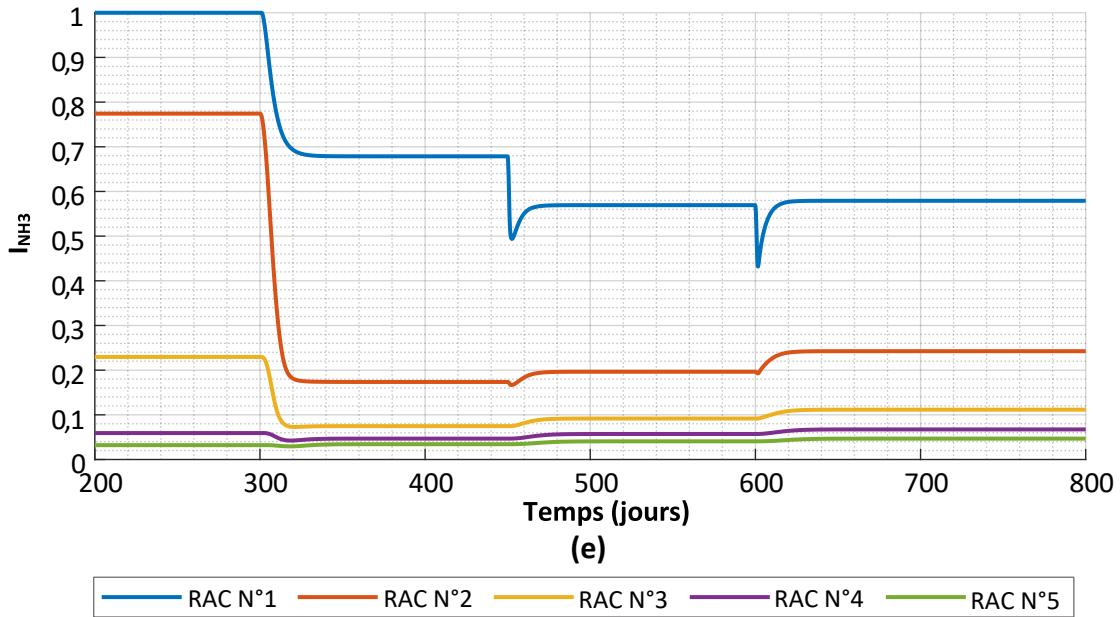
La Figure III-9 (d) illustre les accumulations d'acétate qui apparaissent dans le RAC n°1 puis dans le RAC n°2 dès la deuxième augmentation de  $S_N$  et dans les RAC n°3 et 4 après le troisième saut de concentration. L'inhibition de la méthanogénèse est donc visible dans ces réacteurs. Cependant, l'acétate accumulé est progressivement consommé le long des réacteurs. L'inhibition à l'ammoniac dans les réacteurs 4 et 5 notamment, milieux où la concentration en ammoniac libre est la plus élevée (Figure III-9 (b)), ne limite pas l'activité des méthanogènes. Cela signifie que les faibles pertes de production de méthane constatées après les sauts de concentration en ammoniac dans l'intrant sont dues à l'inhibition de l'hydrolyse par les pH de plus en plus basiques des RAC n°2 à 5. Enfin, ces résultats confirment la forme de la fonction d'inhibition non-compétitive ne permet pas de simuler une forte inhibition à l'ammoniac à partir d'une valeur de  $K_i$  expérimentale réaliste. Il faudrait pour cela être en présence de concentrations en  $NH_3$  très élevées ou diminuer fortement la valeur de  $K_i$  qui n'aurait alors plus de sens réel.

### Fonction d'inhibition à seuils :

Dans le cas de la simulation faisant appel à la fonction d'inhibition à seuils, la production totale de méthane à l'issue de chaque hausse de concentration en ammoniac de l'intrant est respectivement de  $3\,625\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ,  $3\,399\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$  et  $3\,182\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$  contre  $3\,872\text{ Nm}^3\cdot\text{j}^{-1}$  initialement. Ces débits de méthane correspondent à des taux de dégradation de l'intrant en sortie de méthaniseur de 83%, 78% et 73%. Il se rajoute à cela une accumulation croissante d'acétate le long des RAC qui augmente avec l'ajout d'ammoniac dans l'intrant (Figure III-10 (d)). Ces résultats indiquent donc qu'en considérant la fonction d'inhibition à seuils, l'augmentation de la concentration en ammoniac de l'intrant engendre des phénomènes d'inhibition de plus en plus importants.







**Figure III-10 : Évolutions de  $S_N$  (a), de  $S_{NH_3}$  (b), du pH (c), de  $S_A$  (d) et de  $I_{NH_3}$  (e) dans chaque RAC à la suite d'augmentations de la concentration en ammoniac de l'intrant de 2, 4 et 6 gN.L<sup>-1</sup> (fonction d'inhibition à seuils)**

Néanmoins, malgré des concentrations en ammoniac total (Figure III-10 (a)) supérieures aux concentrations maximales de demi-saturation constatées dans la littérature, de l'ordre de 12 gN.L<sup>-1</sup> (Capson-Tojo et al., 2020), aucune inhibition totale conduisant à une chute drastique de la production n'est observée. Cela s'explique par le fait que lorsque l'inhibition a lieu et que le coefficient  $I_{NH_3}$  diminue, cela engendre une accumulation d'acétate et donc une chute de pH. Cette chute de pH influe directement sur l'équilibre acido-basique de l'ammoniac en favorisant la formation de l'ion ammonium à partir de l'ammoniac libre. La concentration en NH<sub>3</sub> diminue (Figure III-10 (b)) ainsi et le coefficient d'inhibition (Figure III-10 (e)) augmente. Il se crée alors un équilibre entre la concentration en ammoniac libre et la concentration en acétate par l'intermédiaire du pH. Ce phénomène est notamment visible entre le deuxième et le troisième saut de concentration d'ammoniac dans l'intrant qui interviennent aux jours 451 et 600. L'inhibition causée par le deuxième saut de concentration dans le RAC n°1 est caractérisée par un coefficient d'inhibition  $I_{NH_3}$  de 0,58 (Figure III-10 (d)), une accumulation d'acétate de 16 g<sub>DCO</sub>.kg<sup>-1</sup> (Figure III-10 (c)) et le passage d'un pH de 7,1 à 7 (Figure III-10 (b)). Une augmentation de la concentration en ammoniac dans l'intrant de 6 gN.L<sup>-1</sup> à partir du 600<sup>ème</sup> jour de fonctionnement, entraîne une diminution du coefficient d'inhibition aux alentours de 0,45 visible au 601<sup>ème</sup> jour (Figure III-10 (d)). Cette inhibition entraîne alors une accumulation d'acétate (Figure III-10 (c)) et une diminution du pH (Figure III-10 (b)). Or, cette chute de pH a pour effet de diminuer la concentration en ammoniac libre dans le milieu, d'augmenter le coefficient d'inhibition  $I_{NH_3}$  et donc de diminuer l'inhibition de la biomasse méthanogène (Figure III-10 (d)). Il se met alors en place un équilibre entre une valeur de  $I_{NH_3}$  de 0,58, une accumulation d'acétate de l'ordre de 31 g<sub>DCO</sub>.kg<sup>-1</sup> et une valeur de pH de 6,92.

### III.3.1.4. Conclusion

L'étude des résultats des simulations en régime dynamique permet de confirmer la nécessité de considérer la fonction d'inhibition à seuils proposée par Astal et al. (2018) pour décrire le phénomène d'inhibition à l'ammoniac libre pouvant apparaître lors de la digestion de substrats fortement azotés. La fonction d'inhibition non-compétitive initialement présente dans le modèle biologique est donc remplacée en conséquence. Cependant, la seule considération de cette fonction d'inhibition ne permet pas de simuler un cas d'inhibition totale ou d'arrêt de production de biogaz d'un méthaniseur. En effet, du fait des équilibres acido-basiques qui régissent le système, la chute de pH résultant de l'inhibition de la méthanogenèse limite le niveau d'inhibition atteignable par la seule fonction d'inhibition à l'ammoniac libre et ce même pour des concentrations en ammoniac total équivalentes à 13 et 15 gN.L<sup>-1</sup>.

### III.3.2. Intégration de l'inhibition à l'ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Bien que l'ammoniac libre soit reconnu comme l'inhibiteur principal de la méthanisation des substrats azotés, plusieurs publications soulignent qu'à de fortes concentrations en ammoniac et/ou à de faibles pH, l'ion ammonium présente également un caractère inhibiteur non négligeable (Astals et al., 2018; Benabdallah El Hadj et al., 2009a; Capson-Tojo et al., 2020; Lay et al., 1998). Quelques études ont permis d'évaluer séparément les impacts négatifs de l'ammoniac libre et des ions ammonium sur l'activité de biomasses méthanogènes. Au cours de leurs travaux respectifs, Lay et al. (1998) ainsi qu'Astal et al. (2018) ont réussi à démontrer qu'à partir d'une concentration de 1 gN.L<sup>-1</sup> l'ion ammonium pouvait être un co-inhibiteur de la méthanogenèse. Dans une autre étude, Benabdallah et al. (2009) ont observé, au cours de la digestion de fractions organiques de déchets ménagers, une réduction de 50% de l'activité méthanogène pour une concentration en ion ammonium de 5,6 gN.L<sup>-1</sup>. En outre, ils ont également établi que l'influence de concentrations croissantes en ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sur l'activité méthanogène suit une loi empirique d'inhibition à seuils (Astals et al., 2018). Astal et al. (2018) ont ainsi identifié des limites d'inhibition basses et hautes,  $K_{i_{\min, \text{NH}_4^+}}$  et  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ , en condition mésophile pour trois inocula différents. Par exemple, les valeurs seuils pour une biomasse contenue dans le digestat d'une unité traitant du fumier porcin ont été évaluées à 2,7 gN.L<sup>-1</sup> pour  $K_{i_{\min, \text{NH}_4^+}}$  et 4,7 gN.L<sup>-1</sup> pour  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ . Il est cependant à noter que ces constantes d'inhibition dépendent de la température, du pH, du substrat traité et de l'inoculum. A l'inverse de l'inhibition à NH<sub>3</sub>, très peu de données sur les niveaux d'inhibition à l'ammonium sont présentes dans la littérature.

Néanmoins, afin d'être en mesure de simuler l'apparition de phénomène d'inhibition extrême, il apparaît nécessaire d'intégrer l'inhibition à l'ammonium au modèle biologique développé ici. Pour cela une fonction d'inhibition à seuils y est introduite permettant ainsi de calculer un coefficient d'inhibition  $I_{\text{NH}_4^+}$  en fonction de la concentration en ion ammonium.

L'expression de cette fonction est la suivante (Astals et al., 2018):

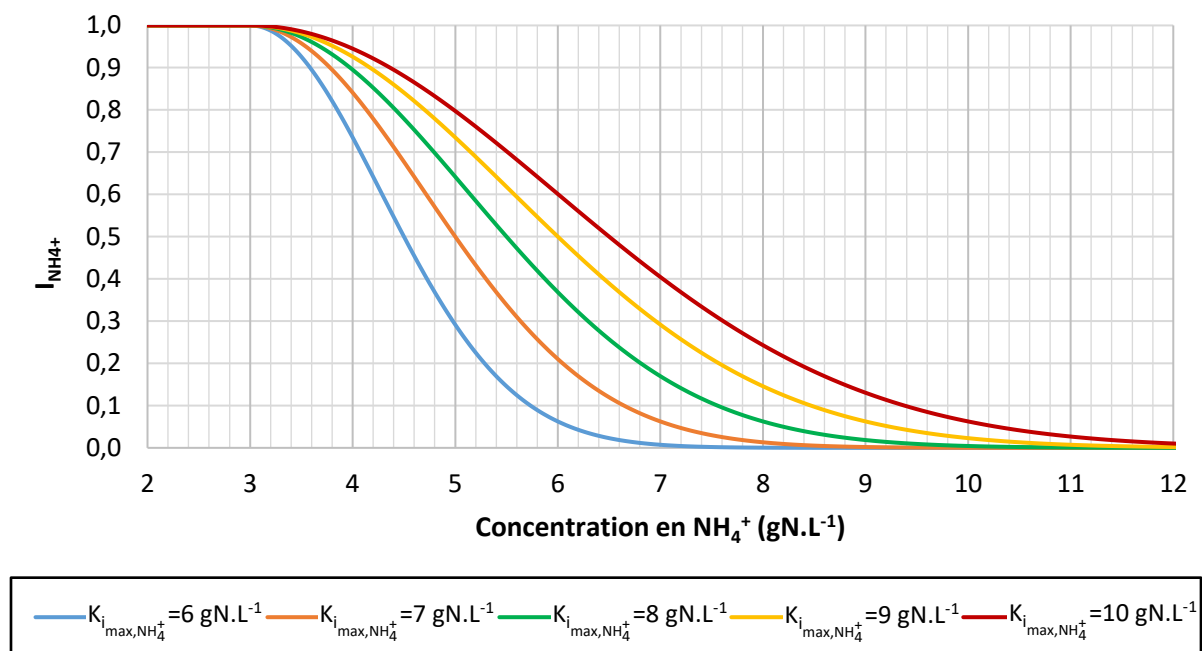
$$I_{NH_4^+} = \begin{cases} 1 & , S_{NH_4^+} \leq K_{i_{min,NH_4^+}} \\ e^{-2,77259 \left( \frac{S_{NH_4^+} - K_{i_{min,NH_4^+}}}{K_{i_{max,NH_4^+}} - K_{i_{min,NH_4^+}}} \right)^2} & , S_{NH_4^+} > K_{i_{min,NH_4^+}} \end{cases} \quad (68)$$

où  $I_{NH_4^+}$  est le coefficient d'inhibition à l'ammonium compris entre 0 et 1,  $K_{i_{min,NH_4^+}}$  est la concentration minimale à partir de laquelle l'inhibition à l'ammonium apparait ( $\text{mgN.L}^{-1}$ ) et  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  est la concentration en  $NH_4^+$  à laquelle l'inhibition de l'activité méthanogène est quasiment complète (réduction d'activité de 94%) ( $\text{mgN.L}^{-1}$ ).

Suite à l'intégration de cette fonction dans le modèle biologique, une étude est réalisée afin d'analyser l'influence de l'inhibition à l'ammonium sur les réponses des simulations de la méthanisation d'un substrat azoté.

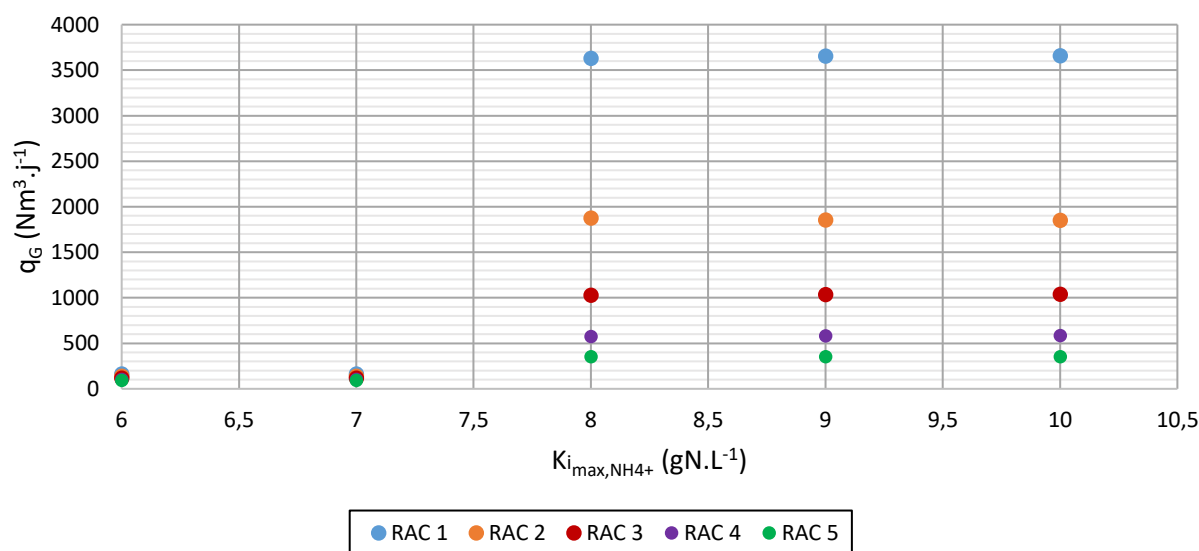
### III.3.2.1. Étude de l'influence des seuils d'inhibition à l'ion ammonium sur les sorties du modèle

Au cours de cette étude, la digestion de l'intrant n°1 est simulée selon les conditions décrites dans la partie III.2.1.1. Les paramètres cinétiques utilisés sont présents dans le Tableau III-12 et les seuils d'inhibition à l'ammoniac libre appliqués sont ceux qui sont associés à la valeur de  $K_i$  égale à  $0,458 \text{ gN.L}^{-1}$ . Pour chaque simulation, la valeur limite basse d'inhibition,  $K_{i_{min,NH_4^+}}$  est fixée à  $3 \text{ gN.L}^{-1}$ , ce qui correspond au seuil identifié pour un inoculum issu de la digestion de fumier porcin (Astals et al., 2018), tandis que l'influence de la valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  est étudiée (6, 7, 8, 9 et  $10 \text{ gN.L}^{-1}$ ) afin de représenter des méthanogènes de plus en plus résistants aux ions ammonium. Par ailleurs, la Figure III-11 permet de visualiser l'évolution du coefficient d'inhibition  $I_{NH_4^+}$  en fonction de la concentration en ion ammonium et en fonction de la valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  fixée. Il apparait clairement sur cette figure que les seuils d'inhibition à l'ammonium sont bien plus élevés que les seuils d'inhibition à l'ammoniac libre. L'inhibition à l'ion ammonium intervient donc dans le cas de fortes concentrations en ammoniac total et/ou dans le cas de pH de milieu de digestion acide.



**Figure III-11 : Courbes de la fonction du coefficient d'inhibition aux ions  $NH_4^+$  en fonction de la concentration en ammonium et des limites haute d'inhibition ( $K_{i,max,NH_4^+}$ ) calculée à partir de l'équation d'inhibition à seuils.**

Les résultats obtenus en régime permanent à la suite de simulations de 400 jours de fonctionnement ont pu être relevés. Dans un premier temps les débits de biogaz qui émanent de chaque RAC à l'issue des diverses simulations (Figure III-12) sont analysés.



**Figure III-12 : Débits de biogaz obtenus en régime permanent pour chaque RAC en fonction de la limite haute d'inhibition  $NH_4^+$  ( $K_{i,max,NH_4^+}$ )**

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

Dans le cas d'une valeur de  $K_{i_{\min, \text{NH}_4^+}}$  égale ou supérieure à  $8 \text{ gN.L}^{-1}$ , aucun effet d'inhibition total n'est observé et la production de biogaz de chaque RAC est sensiblement la même quelle que soit la valeur de  $K_{i_{\min, \text{NH}_4^+}}$ . En revanche, pour des valeurs de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  égales à 6 et  $7 \text{ gN.L}^{-1}$ , les productions de l'ensemble des réacteurs sont quasiment nulles. Cela rend compte de l'apparition d'une inhibition totale de la méthanogenèse dès le premier RAC conduisant à l'acidification du milieu et à l'inhibition consécutive de l'hydrolyse. Dans une configuration de réacteurs en série de volumes égaux, ce phénomène se propage dans les réacteurs suivants. En réalité l'inhibition totale intervient dès le premier réacteur car l'absence de biomasse dans le courant de substrat brut accroît la sensibilité du milieu. Pour comprendre cela il suffit de se référer à l'équation de variation de la biomasse méthanogène dans un réacteur n quelconque :

$$\frac{dX_{bm}}{dt} = \frac{(W_{in}X_{bm_{in}} - W_{out}X_{bm})}{M_d} + \mu_{max}X_{bm} \frac{S_A}{S_A + (1 - TS)K_S} I_{global} - k_8X_{bm} \quad (69)$$

Où  $I_{global}$  est le coefficient d'inhibition global qui affecte la vitesse de croissance des méthanogènes, produit des coefficients  $I_{\text{pH}, X_{bm}}$ ,  $I_{\text{NH}_3}$  et  $I_{\text{NH}_4^+}$ .

En régime permanent, la variation de la concentration de la biomasse  $X_{bm}$  dans un réacteur n est nulle. L'équation précédente peut alors s'écrire sous la forme de l'égalité suivante :

$$\mu_{max}X_{bm} \frac{S_A}{S_A + (1 - TS)K_S} I_{global} + \frac{W_{in}X_{bm}}{M_d} = \frac{W_{out}X_{bm}}{M_d} + k_8X_{bm} \quad (70)$$

Pour atteindre un régime permanent stable, caractéristique d'un fonctionnement normal, il est nécessaire que cette égalité soit respectée et que la concentration en biomasse  $X_{bm}$  soit supérieure à zéro. Si la somme des termes de sortie et de mort de la biomasse devient supérieure à la somme des termes d'entrée et de production de la biomasse, alors la concentration  $X_{bm}$  chute au risque de devenir nulle. Or, dans le cas de l'application de cette équation au régime permanent du RAC n°1 le terme d'entrée de la biomasse est absent ce qui donne lieu à l'égalité suivante :

$$\mu_{max}X_{bm} \frac{S_A}{S_A + (1 - TS)K_S} I_{global} = \frac{W_{out}X_{bm}}{M_d} + k_8X_{bm} \quad (71)$$

Il apparait alors clairement que l'apparition des inhibitions, et donc la diminution de  $I_{global}$ , ne peut plus être compensée par un apport de biomasse dans l'intrant. Autrement dit, la biomasse contenue dans le RAC n°1 ne peut supporter autant d'inhibition que si ce réacteur est alimenté en méthanogène. Enfin, une fois que les processus de la méthanisation sont totalement inhibés dans ce réacteur, le courant entrant dans le RAC n°2 sera un courant acide exempt de biomasse. Le volume et la masse  $M_d$  de tous les réacteur étant identiques, le même phénomène d'inhibition se produit alors dans le RAC n°2 puis progressivement dans les réacteurs suivants.

## Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

Le Tableau III-16 présente les valeurs de réponses du modèle obtenus en appliquant une valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  de  $6 \text{ gN.L}^{-1}$ . Ces résultats rendent compte du dysfonctionnement du méthaniseur à la suite des inhibitions consécutives de la méthanogenèse et de l'hydrolyse. L'inhibition de la méthanogenèse causée par le couplage entre les inhibitions à l'ammoniac, à l'ammonium et au pH engendre une accumulation d'acétate dont la conséquence est une baisse de pH des milieux de digestion des différents RAC. Or, les méthanogènes sont également sensibles au pH. Cette acidification des milieux de digestion devient alors la principale cause d'inhibition de l'activité des méthanogènes. La faible production totale de biogaz apparaissant dans le Tableau III-16 provient de l'étape DHA qui est quasiment totalement inhibée par le pH acide des milieux des différents RAC.

**Tableau III-16 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d'inhibition à l'ammonium pour  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$**

RAC	$S_N$ ( $\text{gN.kg}^{-1}$ )	$q_G$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	pH	$S_A$ ( $\text{gDCO.kg}^{-1}$ )	$I_{NH_3}$	$I_{NH_4^+}$	$I_{pH,X_{bm}}$	%CH <sub>4</sub>	%Dégradation
1	2,66	160	4,48	27,83	1,00	0,85	0,03	52,1	2
2	2,80	137	4,39	34,21	1,00	0,79	0,03	50,2	4
3	2,92	116	4,33	39,61	1,00	0,73	0,02	50,0	5
4	3,02	101	4,30	44,34	1,00	0,68	0,02	50,0	6
5	3,12	90	4,27	48,58	1,00	0,63	0,02	50,0	7
<b>Total</b>		604						50,6	

Lorsque le seuil d'inhibition haut est à  $8 \text{ gN.L}^{-1}$  (Tableau III-17), la concentration en acétate en sortie de méthaniseur est de 7,86. Il apparaît également que dans les RAC n°1 et 2, l'inhibition prédominante est l'inhibition à l'ion ammonium (Tableau III-17). Cette inhibition engendre dans le RAC n°1 une légère accumulation d'acétate (Tableau III-17). L'acétate en sortie du RAC n°1 est consommé dans le RAC n°2 où l'alimentation du réacteur en biomasse permet la consommation de ce substrat malgré les inhibitions (Tableau III-17). Ensuite, le couplage entre l'inhibition à l'ammonium et l'inhibition à l'ammoniac libre, prédominante dans les RAC n°3 à n°4 conduit à une nouvelle accumulation en acétate.



**Tableau III-17 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d’inhibition à l’ammonium pour  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 8 \text{ gN.L}^{-1}$**

RAC	$S_N$ ( $\text{gN.kg}^{-1}$ )	$q_G$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	pH	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{pH,Xbm}}$	%CH <sub>4</sub>	%Dégradation
1	3,87	3 629	6,81	2,21	1,00	0,64	0,95	53,2	44
2	4,71	1 874	7,20	0,25	0,78	0,46	1,00	52,3	67
3	5,22	1 027	7,39	1,27	0,28	0,39	0,99	50,0	79
4	5,53	573	7,44	4,86	0,14	0,34	0,99	45,5	85
5	5,74	351	7,46	7,86	0,10	0,31	0,99	43,6	88
<b>Total</b>		7 455						51,5	

D’autre part, les différences entre les résultats (%Dégradation, accumulation d’acétate en sortie de réacteur) obtenus au cours des simulations avec et sans l’intégration de l’inhibition à l’ion ammonium sont minimes pour des valeurs de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  de 8, 9 et 10  $\text{gN.L}^{-1}$ .

### III.3.2.2. Conclusion

Dans la littérature, de nombreux travaux traitent de la modélisation de l’inhibition à l’ammoniac libre mais peu d’études cherchent à définir et à représenter le caractère inhibiteur de l’ion ammonium (Astals et al., 2018; Benabdallah El Hadj et al., 2009b; Lay et al., 1998; Sung and Liu, 2003b). L’introduction de la fonction d’inhibition  $\text{NH}_4^+$  à seuils d’Astal et al. (2018) dans le modèle biologique permet de prendre en compte l’effet négatif de l’ion  $\text{NH}_4^+$  sur la biomasse méthanogène, notamment à de faibles pH et/ou à de fortes concentrations en ammoniac total. Selon les caractéristiques de l’intrant n°1 traité dans cette étude et pour les paramètres cinétiques choisis il est possible de simuler une inhibition totale de la méthanogenèse. Les zones du méthaniseur qui sont touchées par ce phénomène voient leur production de biogaz chuter drastiquement du fait de l’arrêt successif de l’étape de méthanogenèse puis de l’étape d’hydrolyse.

Par ailleurs l’étude réalisée révèle que les résultats du modèle dépendent fortement des constantes d’inhibition utilisées dans la fonction d’inhibition à seuils. Plus spécifiquement pour une valeur de constante seuil d’inhibition basse  $K_{i_{min,NH_4^+}}$  fixée à 3  $\text{gN.L}^{-1}$  et pour des valeurs de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  égales à 6 et 7  $\text{gN.L}^{-1}$ , l’ammoniac contenu dans l’intrant ajouté à l’ammoniac produit dans le RAC n°1 conduit à l’inhibition des processus de méthanisation dans le réacteur.

## III.4. Étude de sensibilité du modèle modifié

La méthode d’analyse de sensibilité globale décrite dans le chapitre II de ce manuscrit, faisant appel au plan DSD, est donc appliquée aux paramètres du modèle intégrant les inhibitions à seuils de l’ammoniac libre et de l’ion ammonium.

### Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

---

L'objectif de cette étude est d'identifier les paramètres ayant un impact significatif sur les réponses du modèle lorsque celui-ci intègre le mode d'écoulement de la matière au sein du méthaniseur (configuration de 5 RAC en série de volume égaux) et les inhibitions à l'ammoniac. Les sorties du modèle étudiées sont les suivantes : la production de biogaz, le pH et le pourcentage de méthane contenus dans les débits de biogaz de chaque RAC. L'intrant n°1 est considéré pour cette étude. Les détails de l'application de la méthode ainsi que des analyses statistiques des résultats obtenus sont présentés en ANNEXE E.

En premier lieu les bornes des paramètres cinétiques du modèle sont fixées et la matrice d'expériences DSD construite en suivant la méthode développée par Phoa et Lin, (2015). Les résultats des simulations correspondant aux conditions données par la matrice DSD sont ensuite analysés par la méthode statistique de régression linéaire multiple. Les niveaux des paramètres étudiés sont précisés dans le Tableau III-18. Il peut être noté qu'un seul paramètre d'inhibition à l'ammoniac libre semble être modifié durant l'étude de sensibilité. En réalité les valeurs minimale et maximale du paramètre  $K_i$  (Tableau III-18) correspondent au cluster n°3 et n°6 identifiés par Capson-Tojo et al., (2020). Ces valeurs de  $K_i$  sont donc directement associées à une valeur de  $K_{i\min}$  et de  $K_{i\max}$ . Par exemple, la valeur de  $K_i$  de  $0,208 \text{ gN.L}^{-1}$  est associée à une valeur de  $K_{i\min}$  de 78 et de  $K_{i\max}$  de  $337 \text{ gN.L}^{-1}$ . Faire varier indépendamment  $K_{i\min}$  et  $K_{i\max}$  n'aurait pas de sens car cela ne correspondrait plus à une réalité expérimentale. En revanche une plus grande incertitude plane sur les valeurs des constantes d'inhibition à l'ion ammonium. C'est pour cela que pour cette inhibition  $K_{i\min, \text{NH}_4^+}$  et  $K_{i\max, \text{NH}_4^+}$  sont modifiées indépendamment l'une de l'autre.

**Tableau III-18 : Niveaux des 14 paramètres utilisés pour la construction de la matrice DSD lors de l'étude de sensibilité du modèle modifié**

Paramètres cinétiques	Min (-1)	Medium (0)	Max (1)
$k_1$ ( $j^{-1}$ )	0,16	0,43	0,7
$k_2$ ( $j^{-1}$ )	0,02	0,07	0,12
$\mu_{max}$ ( $j^{-1}$ )	0,4	0,6	0,8
$K_s$ ( $g_{DCO}.L^{-1}$ )	0,2	0,3	0,4
$k_4$ ( $j^{-1}$ )	0,01	0,02	0,03
$k_5$ ( $j^{-1}$ )	0,01	0,02	0,03
$k_{La}$ ( $j^{-1}$ )	0,5	1,75	3
$pH_{LL.Xbha}$	4,5	5	5,5
$pH_{UL.Xbha}$	7	7,5	8
$pH_{LL.Xbm}$	5,5	6	6,5
$pH_{UL.Xbm}$	8	8,5	9
$K_i$ ( $gN.L^{-1}$ )	0,208	1,386	2,565
$K_{i_{min,NH_4^+}}$ ( $gN.L^{-1}$ )	6	7	8
$K_{i_{max,NH_4^+}}$ ( $gN.L^{-1}$ )	2	3	4

Dans le cas de la digestion d'un substrat azoté dont la dégradation peut potentiellement engendrer une inhibition à l'ion ammonium, il s'avère que les paramètres ayant le plus d'influence sur la production de biogaz sont  $\mu_{max}$ ,  $K_{i_{min,NH_4^+}}$  et  $K_{i_{max,NH_4^+}}$ . En ce qui concerne les paramètres dont la définition est essentielle pour correctement décrire la valeur du pH des milieux de réacteur, l'analyse de sensibilité révèle les paramètres  $\mu_{max}$ ,  $K_{i_{min,NH_4^+}}$  et  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  mais également la constante d'hydrolyse  $k_2$  et le paramètre de transfert de matière  $k_{La}$ . Ensuite, les paramètres influençant le %CH<sub>4</sub> sont différents entre les premiers RAC et les derniers. Une sensibilité significative aux paramètres  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\mu_{max}$ ,  $K_{i_{min,NH_4^+}}$  et  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  sur le %CH<sub>4</sub> est observée sur les deux premier RAC. Le %CH<sub>4</sub> du dernier RAC notamment se retrouve être impacté par les valeurs des paramètres  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_8$ ,  $pH_{UL,Xbm}$  et le paramètre  $K_i$ .

Ces résultats viennent appuyer les observations faites dans la partie III.3.2. . En effet ils soulignent l'importance de la calibration des constantes d'inhibition  $K_{i_{min,NH_4^+}}$  et  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  pour la simulation de la digestion de substrats azotés.

### III.5. Conclusion

Au cours de l'ensemble de ce chapitre les modifications nécessaires au modèle de réacteur ont été apportées afin qu'il puisse correctement décrire un fonctionnement proche du fonctionnement réel de l'ARKOMETHA® d'une part et qu'il puisse être un outil prédictif en capacité de simuler l'apparition de phénomènes d'inhibition à l'ammoniac d'autre part.

### Chapitre III – Modélisation du méthaniseur et de l'inhibition à l'ammoniac

---

En premier lieu, le mode de fonctionnement actuel de l'ARKOMETHA<sup>®</sup>, à savoir un écoulement horizontal de la matière de type « piston » et une segmentation du milieu de digestion, est représenté par une succession de 5 RAC en série. La fraction gazeuse du méthaniseur est quant à elle représentée par une succession de volumes homogènes n'échangeant de la matière qu'avec le RAC qu'elle surplombe. En outre, la taille de ces volumes n'a pas d'influence sur la simulation du régime dynamique du méthaniseur.

Une fois le modèle d'écoulement du méthaniseur défini, il est montré que la fonction d'inhibition non-compétitive n'est pas adéquate pour représenter l'effet néfaste de concentrations croissantes en NH<sub>3</sub> sur l'activité de la biomasse méthanogène. Sur la base de recherches bibliographiques, cette fonction a été remplacée par une fonction d'inhibition dite à seuils développée par Astal et al. (2018). L'utilisation de cette équation a permis d'obtenir des résultats de simulation d'inhibition à l'ammoniac modérée. Néanmoins la seule considération de la fonction d'inhibition à l'ammoniac libre apparaît insuffisante pour atteindre un niveau d'inhibition quasi-total pour des concentrations en ammoniac total pourtant supérieures aux limites rencontrées dans la littérature. Une fonction d'inhibition à seuils de l'ion ammonium (Astals et al., 2018) a donc été intégrée au modèle et permet de simuler l'apparition de fortes inhibitions causant successivement l'arrêt de la méthanogenèse puis celui de l'hydrolyse. Cette inhibition n'a, à notre connaissance, jamais été intégré à des modèles type ADM1.

Elle n'a d'ailleurs été que très peu étudiée dans la littérature ce qui donne lieu à un faible nombre de données de concentrations seuil en ammonium affectant les méthanogènes.

Il est en outre démontré que les constantes relatives à l'inhibition à l'ammonium  $K_{i_{\min, \text{NH}_4^+}}$  et  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  ont des effets considérables sur les sorties du modèles. Il a de fait été montré que ces paramètres ont une grande influence sur la production de biogaz, le pH et le pourcentage de méthane dans le biogaz produit au cours de la dégradation d'un substrat azoté. La nécessité d'identifier précisément ces paramètres s'oppose néanmoins à un manque de données bibliographiques et expérimentales permettant de les calibrer.

Le chapitre IV de cette thèse porte sur la simulation du fonctionnement réel de l'ARKOMETHA<sup>®</sup>, intégrant au modèle le recyclage de digestat brut et le mélange de la matière par la réinjection d'une fraction du biogaz produit. Des simulations du traitement in-situ de l'ammoniac, en vue d'en vérifier la faisabilité, seront également étudiées. Toutefois, au vu de l'importance de la définition de la constante  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  mais également de l'incertitude qui pèse sur ce paramètre, différentes valeurs de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  seront de fait considérées à savoir 6, 7 et 8 gN.L<sup>-1</sup>.



## Chapitre IV

# Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

---

### IV.1. Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à l’étude de la désorption in-situ de l’ammoniac au cours de la digestion de l’intrant n°1, défini par le bureau d’étude SOLAGRO, dans un méthaniseur type ARKOMETHA®. La désorption in-situ de l’ammoniac consiste à injecter, au sein du méthaniseur, un débit de biogaz dans lequel l’ammoniac aurait été éliminé pour désorber une partie de l’ammoniac contenu dans le milieu de digestion.

Il s’agit en premier lieu de simuler le fonctionnement du méthaniseur, en intégrant au modèle le recyclage de digestat brut et en prenant en compte le mélange de la matière par la réinjection d’une fraction du biogaz produit. Sur ce dernier point, deux configurations de RAC en série, représentant l’écoulement et la compartimentation de la matière au sein du digesteur, sont considérées : cinq RAC de volumes identiques décrivant un écoulement piston ; deux RAC de faibles volumes dédiés à une phase d’hydrolyse/acidogenèse suivis de deux RAC de plus grands volumes consacrés à la phase de méthanogenèse. Ainsi, les simulations de la digestion de l’intrant n°1 dans ces configurations en intégrant différentes valeurs de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  (i.e. 6, 7 et 8 gN.L<sup>-1</sup>) sont réalisées et conduisent à l’identification de scénarios (configuration de RAC en série, valeurs de taux de recyclage et de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ ) où l’inhibition à l’ammoniac induit l’inhibition totale des processus de digestion.

L’étude du traitement in-situ de l’ammoniac de ces cas d’inhibition est réalisée et consiste à évaluer le débit minimal de biogaz, exempt d’ammoniac, à injecter dans le milieu de digestion afin d’éviter l’arrêt global des processus biologiques. Au regard du manque de données bibliographiques sur la calibration du coefficient de transfert global ( $k_L a$ ) et de la constante d’inhibition seuil ( $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ ), une première étude visant à apprécier l’influence de ces paramètres sur l’évaluation de ce débit est effectuée. Une seconde étude permet d’observer l’influence des paramètres opératoires que sont la composition du biogaz injecté (CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) et la zone du méthaniseur traitée sur la désorption de l’ammoniac. L’objectif premier de ce chapitre est donc de discuter la faisabilité de la solution de désorption in-situ de l’ammoniac proposée.

## IV.2. Simulation du régime de fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA®

### IV.2.1. Conditions de simulation

Le fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA® est défini comme le mode de fonctionnement se rapprochant du fonctionnement réel du méthaniseur. Il intègre à la fois le recyclage d'une partie du digestat brut en entrée du méthaniseur et la réinjection d'une fraction du biogaz produit ( $Q_I$ ) dans le milieu de digestion afin d'en assurer le mélange. Le courant de recyclage du digestat est en réalité mélangé au substrat brut afin d'en diminuer la viscosité et de faciliter l'acheminement mécanique de l'intrant jusqu'à l'entrée du méthaniseur. Selon les données fournies par ARKOLIA Énergies, la proportion de ce débit de recyclage par rapport au débit de substrat brut peut varier entre 50% et 500%. Par ailleurs, le volume journalier de biogaz normalement injecté dans un méthaniseur ARKOMETHA® (en conditions normales de température et de pression) correspond en moyenne au volume total du méthaniseur. Dans le modèle, ce débit de biogaz est équitablement réparti entre chaque RAC  $n$  ( $Q_{I,n}$ ) de la manière suivante :

$$Q_{I,n} = \frac{Q_I(V_{d,n} + V_{gaz,n})}{V_{total}} \quad (72)$$

où  $Q_{I,n}$  est le débit de biogaz injecté dans le RAC  $n$  ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ),  $Q_I$  est le débit total de biogaz réinjecté dans le méthaniseur pour l'agitation du milieu ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ),  $V_n$  est le volume du RAC  $n$  ( $\text{m}^3$ ),  $V_{gaz,n}$  est le volume de gaz situé au-dessus du RAC  $n$  ( $\text{m}^3$ ) et  $V_{total}$  est le volume total du méthaniseur ( $\text{m}^3$ ).

L'ensemble de ces caractéristiques sont retranscrites dans les conditions de simulations présentées ci-après. Tout d'abord, les caractéristiques de l'intrant n°1 ainsi que les conditions initiales appliquées aux diverses simulations de ce chapitre sont respectivement décrites dans les Tableau IV-1 et Tableau IV-2.



**Tableau IV-1 : Composition de l'intrant du scénario n°1 de Solagro**

Variables	Valeurs	Unités
$X_I$	114	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_d$	161	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_f$	33	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_{bha}$	0	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_{bm}$	0	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_I$	13	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_A$	20	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_{CH4}$	0	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_{Cl}$	0	$mol.kg^{-1}$
$S_N$	0,177	$mol.kg^{-1}$
$S_{ions}$	-0,0488	$mol.kg^{-1}$
$W_{substrat}$	62 408	$kg.j^{-1}$
pH	4,6	-
TS	30	%
$\alpha_{1,N}$ et $\alpha_{2,N}$	0,0009	$mol.kg_{DCO},X^{-1}$

**Tableau IV-2 : Valeurs initiales des variables du modèle appliquées pour chaque RAC**

Variables	Valeurs	Unités
$X_I$	114	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_d$	161	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_f$	33	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_{bha}$	30	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$X_{bm}$	100	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_I$	13	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_A$	20	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_{CH4}$	0	$g_{DCO}.kg^{-1}$
$S_{Cl}$	0	$mol.kg^{-1}$
$S_N$	0,177	$mol.kg^{-1}$
$S_{ions}$	-0,0488	$mol.kg^{-1}$
$q_G$	0	$Nm^3.j^{-1}$
$G_{CH4}$	0	$mol.L^{-1}$
$G_{CO2}$	0	$mol.L^{-1}$
$G_{NH3}$	0	$mol.L^{-1}$
$P_{CH4}$	0	atm
$P_{CO2}$	0	atm
$P_{NH3}$	0	atm
$W_{out,n}$	62 408	$kg.j^{-1}$
$W_{biogaz}$	0	$kg.j^{-1}$
$W_{vapeur}$	0	$kg.j^{-1}$
pH	4,6	-
TS	30	%

Ensuite, deux configurations de réacteurs en série sont considérées pour représenter le fonctionnement de l'ARKOMETHA®. La première configuration correspond à la succession de 5 RAC de volumes identiques (Figure IV-2 (a)) et décrit un mode d'écoulement se rapprochant de celui d'un réacteur piston. La seconde configuration retranscrit la sectorisation du méthaniseur en une zone dévolue à l'hydrolyse et l'acidification suivie d'une zone dédiée à la méthanogenèse. Ce principe de séquençage des étapes biologiques, mis en œuvre au sein de l'ARKOMETHA® (Dooms, 2017), est le fondement des méthaniseurs multi-étapes et permet d'optimiser les conditions opératoires (temps de séjours, température, pH) en fonction la communauté microbienne que l'on souhaite faire évoluer dans les différents secteurs du méthaniseur.

La configuration n°2 consiste ici en la succession de deux RAC d'hydrolyse/acidification et de deux RAC de méthanogenèse de plus grands volumes (Figure IV-2 (b)).

La répartition du temps de séjour de la matière entre ces divers réacteurs est déterminée à partir des travaux de thèse de Maxime DOOMS (2017) durant lesquels il a étudié la compartimentation du méthaniseur ARKOMETHA®. A partir du débit d'entrée de substrat brut (Tableau IV-1) et de la répartition des temps de séjour choisie, les volumes de ces RAC sont ensuite calculés.

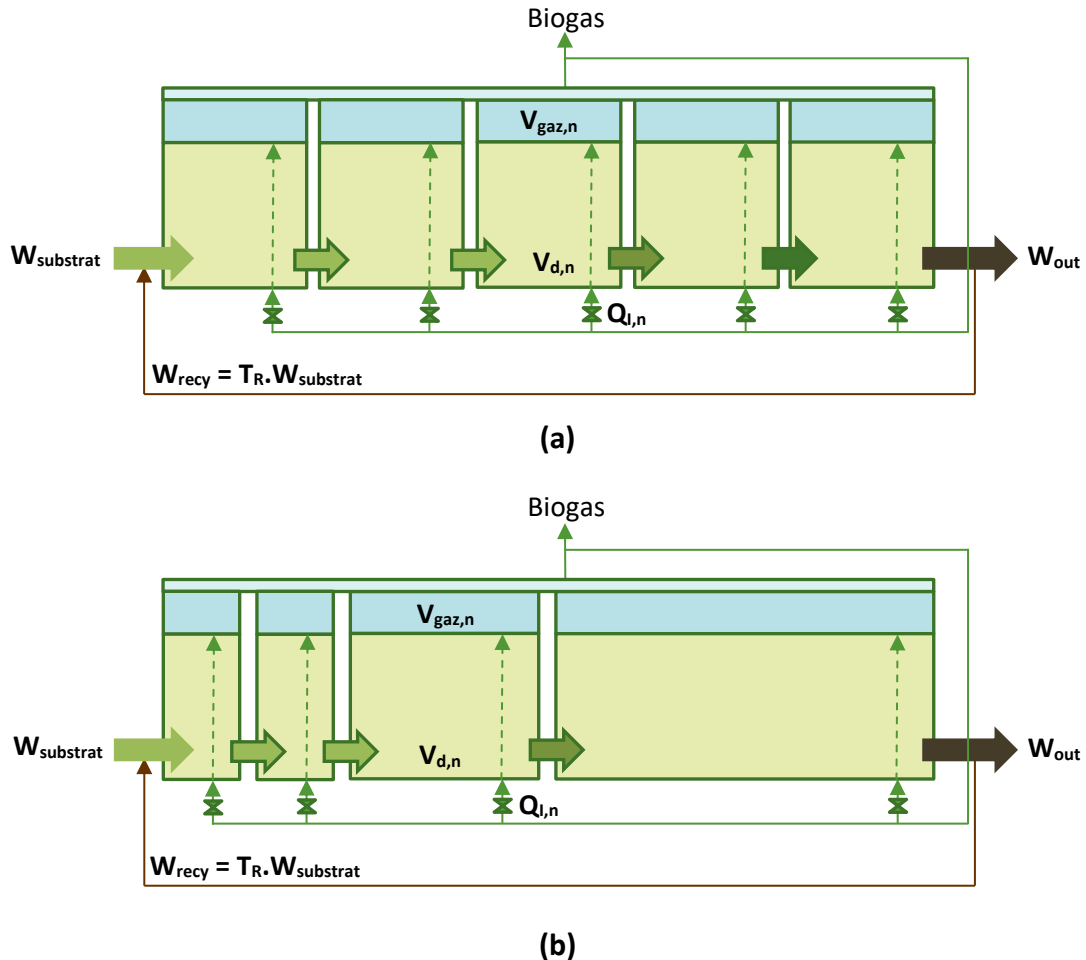


Figure IV-1 : Représentations schématiques des configurations de RAC en série n°1 (a) et n°2 (b)

Les informations précédentes permettent de dresser, selon les conditions opératoires du méthaniseur simulé (Tableau IV-3), les paramètres de modélisation de la configuration n°1 (Tableau IV-4) et de la configuration n°2 (Tableau IV-5).

**Tableau IV-3 : Conditions opératoires du méthaniseur modélisé**

Variables	Valeurs	Unités
Volume total	2000	m <sup>3</sup>
Taux de remplissage	80	%
$\tau_{total}$	25,65	jours
T	55	°C
P	1	atm
$Q_l$	2000	Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup>

**Tableau IV-4 : Conditions de simulation propre à la configuration de RAC en série n°1**

Variables	Valeurs	Unités
$V_{d,n}$	320	m <sup>3</sup>
$V_{gaz,n}$	80	m <sup>3</sup>
$Q_{l,n}$	400	Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup>

**Tableau IV-5 : Conditions de simulation propre à la configuration de RAC en série n°2**

Variables	Valeurs	Unités
$V_{d,1} = V_{d,2}$	169	m <sup>3</sup>
$V_{gaz,1} = V_{gaz,2}$	42	m <sup>3</sup>
$Q_{l,1} = Q_{l,2}$	211	Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup>
$V_{d,3}$	421	m <sup>3</sup>
$V_{gaz,3}$	105	m <sup>3</sup>
$Q_{l,3}$	526	Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup>
$V_{d,4}$	845	m <sup>3</sup>
$V_{gaz,4}$	211	m <sup>3</sup>
$Q_{l,4}$	1056	Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup>

L'injection de biogaz au sein du milieu de digestion du méthaniseur est modélisée par l'introduction d'un courant de biogaz directement dans la phase gaz du méthaniseur. En fonctionnement réel, la fréquence de l'injection de biogaz dans le méthaniseur est environ d'une injection toutes les 2h et la durée d'une injection est de dix secondes. Au regard de la différence conséquente qu'il y a entre le temps d'injection et le temps de mise en régime du méthaniseur (de l'ordre de plusieurs jours), l'injection de biogaz est représentée par une injection moyennée dans le temps. Le coefficient de transfert global  $k_{La}$  traduit alors une cinétique de transfert global moyenne associée à une phase liquide continuellement agitée et une phase gaz renouvelée.

La composition du débit de biogaz réinjecté dans un RAC n ( $Q_{l,n}$ ) correspond, dans le cadre du fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA®, à la composition du biogaz total sortant du méthaniseur (Figure IV-1). Les concentrations en espèces gazeuses de ce courant sont donc calculées de la manière suivante :

$$G_{i,moy} = \frac{\sum_{n=1}^N (q_{G\_humide,n} + Q_{l,n}) * G_{i,n}}{\sum_{n=1}^N (q_{G\_humide,n} + Q_{l,n})} \quad (73)$$

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

Avec  $G_{i,moy}$  la concentration de l'espèce  $i$  ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{NH}_3$ ) dans le courant de gaz réinjecté ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $q_{G\_humide,n}$  le débit de biogaz humide sortant du RAC  $n$  ( $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$ ),  $Q_{i,n}$  le débit de biogaz injecté dans le RAC  $n$  ( $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$ ) et  $G_{i,n}$  la concentration en  $i$  dans le courant de gaz sortant du RAC  $n$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). Le débit d'injection  $Q_{i,n}$  apparait ici en  $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$  et non en  $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$  car il est supposé que le fonctionnement du méthaniseur est isotherme et que le gaz injecté entre à la température de fonctionnement du méthaniseur, soit  $55^\circ\text{C}$ .

Les débits de recyclage de digestat brut ( $W_{recy}$ ) considérés pour les simulations du régime nominal sont calculés à partir du débit de substrat ( $W_{substrat}$ ) et du taux de recyclage noté  $T_R$  comme illustré sur la Figure IV-1. Ce taux de recyclage peut être égal à 0,5, 1, 2 ou 5. Aussi, l'intégration d'un débit de recyclage dans le modèle induit une modification des équations de variation des concentrations des espèces présentes dans le RAC n°1 :

$$\frac{d[i]_1}{dt} = \frac{1}{M_{d,1}} \times (W_{substrat} \times [i]_{substrat} + W_{Recy} \times [i]_{i,N} - W_{out,1} \times [i]_1) + \sum r_{j,1} - \frac{[i]_1}{M_{d,1}} \times \frac{dM_{d,1}}{dt} \quad (74)$$

Enfin, le Tableau IV-6 reprend l'ensemble des valeurs des paramètres cinétiques utilisées dans la simulation du régime de fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA®.

**Tableau IV-6 : Paramètres cinétiques utilisés dans la simulation du fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA®**

Étape	Paramètres	Valeur	Unité
Hydrolyse	$k_1$	0,3	$\text{j}^{-1}$
	$k_2$	0,12	$\text{j}^{-1}$
	$\text{pH}_{LL,Xbha}$	5,5	-
	$\text{pH}_{UL,Xbha}$	8	-
Méthanogénèse	$\mu_{max}$	0,4	$\text{j}^{-1}$
	$K_s$	0,3	$\text{g}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$
	$\text{pH}_{LL,Xbm}$	6	-
	$\text{pH}_{UL,Xbm}$	8,5	-
	$K_{i_{min}}$	0,175	$\text{g}_N.\text{L}^{-1}$
	$K_{i_{max}}$	0,741	$\text{g}_N.\text{L}^{-1}$
	$K_{i_{min},\text{NH}_4^+}$	3	$\text{g}_N.\text{L}^{-1}$
	$K_{i_{max},\text{NH}_4^+}$	6, 7 et 8	$\text{g}_N.\text{L}^{-1}$
Mort hydrolytique	$k_7$	0,04	$\text{j}^{-1}$
Mort méthanogène	$k_8$	0,04	$\text{j}^{-1}$
Transfert liquide-gaz	$k_{La}$	5	$\text{j}^{-1}$

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

Les constantes d'inhibitions  $K_{i_{\min}}$  et  $K_{i_{\max}}$  relatives à l'inhibition à l'ammoniac libre sont égales aux valeurs du cluster n°4 identifié par Capson-Tojo et al., 2020. Ce cluster correspond à des données d'inhibition obtenues au cours de la digestion de substrats agricoles en régime thermophile, conditions similaires au régime de fonctionnement de l'ARKOMETHA® considéré dans ces travaux.

Les conditions de simulation présentées dans cette section constituent la base des conditions appliquées à toutes les simulations de ce chapitre. Elles sont en premier lieu appliquées aux simulations du régime nominal de l'ARKOMETHA® dans le but d'identifier des cas de fonctionnement conduisant à de fortes inhibitions des processus de digestion.

### IV.2.2. Résultats et interprétations

Cette partie rend compte de l'influence du débit de recyclage de digestat brut et de la compartimentation du méthaniseur sur les performances du procédé. Des simulations de la digestion de l'intrant n°1 basées sur les conditions énoncées dans la partie précédente sont réalisées. Au cours de ces simulations, la configuration des RAC en série représentant le méthaniseur ainsi que le taux de recyclage de digestat brut ( $T_R$ ) et la limite d'inhibition  $K_{i_{\max, NH_4^+}}$  sont modifiés. Les débits de méthane totaux correspondant à chacune des simulations sont répertoriés dans le Tableau IV-7. Les débits de méthane contenus dans la colonne « Sans » de ce tableau correspondent à des simulations réalisées sans l'intégration des inhibitions à l'ammoniac.

**Tableau IV-7 : Débits de méthane totaux issus des simulations du fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA® en fonction de la configuration de RAC en série, de  $T_R$  et de  $K_{i_{\max, NH_4^+}}$**

$T_R$	$W_{in}$ (t.j <sup>-1</sup> )	$\tau_{intransit}$ (j)	$q_{CH_4}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )							
			Configuration n°1				Configuration n°2			
			Sans	$K_{i_{\max, NH_4^+}}$			Sans	$K_{i_{\max, NH_4^+}}$		
				6 gN.L <sup>-1</sup>	7 gN.L <sup>-1</sup>	8 gN.L <sup>-1</sup>		6 gN.L <sup>-1</sup>	7 gN.L <sup>-1</sup>	8 gN.L <sup>-1</sup>
0	62,41	25,6	4 040	306	306	3 848	3 937	299	299	3 529
0,5	93,61	17,1	3 907	286	286	286	3 810	280	280	3 174
1	124,82	12,8	3 824	277	277	3 677	3 743	273	273	3 243
2	187,22	8,6	3 727	269	269	3 600	3 667	266	266	3 546
5	374,45	4,3	3 614	261	261	3 499	3 580	260	260	3 469

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

---

Il apparaît tout d'abord que pour une valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  égale à 6 ou 7 gN.L<sup>-1</sup> la digestion de l'intrant n°1 conduit à l'inhibition totale des processus de digestion quels que soient la configuration et le débit de recyclage de digestat brut. D'autre part, au regard des valeurs de production résultant des simulations sans les inhibitions à l'ammoniac, il s'avère que plus  $T_R$  augmente, plus la productivité du méthaniseur diminue. En effet, le recyclage de digestat brut induit une dilution de la matière particulaire et par conséquent une diminution des vitesses d'hydrolyse. L'augmentation de  $T_R$  induit également un effet d'homogénéisation des concentrations le long des réacteurs atténuant ainsi l'effet positif de l'écoulement piston sur les cinétiques de dégradation.

Dans la configuration n°1, et pour une valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  égale à 8 gN.L<sup>-1</sup>, l'introduction d'un courant de recyclage, équivalant à 50% du débit de substrat brut, engendre l'inhibition de la digestion dans l'ensemble des réacteurs. Le recyclage permet un apport de biomasse dans l'intrant mais également un apport d'ammoniaque. Le résultat précédent souligne que si le débit de recyclage est trop faible (en l'occurrence  $T_R = 0,5$ ), il y a un risque que l'apport de biomasse ne soit pas suffisant pour compenser l'augmentation de la concentration en ammoniaque induite par le recyclage. Cet effet n'est plus visible dès lors que le taux de recyclage est supérieur ou égal à 1.

En réalité, la diminution de la vitesse d'hydrolyse induite par l'augmentation de  $T_R$  limite la production d'ammoniaque et donc son accumulation au sein du méthaniseur. Ainsi, l'augmentation du taux de recyclage engendre une augmentation de la quantité de biomasse recyclée sans pour autant provoquer une accumulation importante d'ammoniaque conduisant à de fortes inhibitions.

Pour une valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  égale à 8 gN.L<sup>-1</sup>, il apparaît par ailleurs que les productions de méthane dans la configuration n°2 sont inférieures à celles correspondant à la configuration n°1, à l'exception de la production obtenue avec un taux de recyclage égale à 0,5 où l'inhibition totale des processus de digestion a lieu. Dans la configuration n°2, les RAC n°3 et n°4 ont un plus grand volume que les RAC de la configuration n°1. Cela a pour conséquence une diminution de la vitesse d'hydrolyse et de la production de méthane totale. En outre, dans le cas de la configuration n°2, il apparaît que le couplage entre les faibles temps de séjours des RAC n°1 et n°2 et les phénomènes d'inhibition de la méthanogenèse (au pH et à l'ammonium) conduisent à l'acidose de ces réacteurs lorsque le taux de recyclage est de 0, 0,5 ou 1 (Tableau IV-7). Les méthanogènes du RAC n°3 se trouvent également être inhibés lorsque  $T_R$  est égal à 0,5 ou 1. Une accumulation d'acétate se produit alors dans ces réacteurs conduisant à des pH compris entre 4,5 et 5,5. A de tels pH l'hydrolyse est également fortement inhibée. Néanmoins, pour des taux de recyclage de 0,5 et de 1, la répartition des temps de séjour de la configuration n°2 permet d'atteindre des productions de méthane équivalentes à 83% et 87% de ce qu'elles seraient s'il n'y avait aucun phénomène d'inhibition à l'ammoniac (Tableau IV-7).

En effet, le temps de séjour du RAC 4 permet à la méthanogenèse de s'opérer malgré l'inhibition apparue dans les réacteurs qui le précèdent. Lorsque le taux de recyclage devient égal à 2 ou 5, aucune forte inhibition à l'ammoniac n'est constatée dans aucun des réacteurs. Les débits de méthane correspondant à ces simulations (3 546 et 3 469 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>) sont inférieurs mais proches de ceux issus des simulations de la configuration n°1 (3 600 et 3 499 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>) du fait de l'homogénéisation des milieux.

En résumé, lorsque la digestion d'un substrat ne donne pas lieu à d'importants phénomènes d'inhibition à l'ammoniac, la configuration de réacteur optimale semble être celle se rapprochant d'un réacteur piston. Cependant, l'inconvénient de cette configuration est que l'acidose d'un réacteur engendrée par une inhibition ou un lessivage de la biomasse méthanogène causera l'acidose des réacteurs suivants. La configuration n°2 permet une séparation des étapes de la méthanisation et présente grâce à cela une plus grande tolérance à l'inhibition à l'ammoniac. Il a également été montré qu'il peut être intéressant d'augmenter le taux de recyclage de digestat brut par rapport au débit de substrat afin d'éviter l'inhibition totale de la méthanogenèse. Cela se fait néanmoins au détriment de la productivité du méthaniseur. Lorsque le taux de recyclage devient important (2 et 5) l'une et l'autre des configurations conduisent à des résultats similaires qui tendent vers des résultats correspondant au fonctionnement d'un unique RAC.

Par la suite, l'étude de la désorption in-situ de l'ammoniac sera réalisée sur l'ensemble des scénarios du Tableau IV-7 qui ont révélé un phénomène d'inhibition à l'ammoniac engendrant un déficit significatif de production ou un arrêt du fonctionnement du méthaniseur.

### IV.3. Principe de l'étude du traitement in-situ de l'ammoniac

Le principe de l'élimination in-situ de l'ammoniac est d'injecter un courant de biogaz appauvri en NH<sub>3</sub> directement dans le milieu de digestion afin de modifier les équilibres et de désorber une fraction de l'ammoniac qu'il contient. L'étude de cette méthode d'extraction est menée sur chaque cas d'inhibition identifié dans la partie précédente. Cette étude consiste à déterminer le débit minimal de biogaz dépourvu d'ammoniac qu'il est nécessaire d'injecter dans le milieu de digestion afin d'assurer une production de biogaz raisonnable en évitant une forte inhibition de la méthanogenèse.

Comme il est illustré sur la Figure IV-2, ce débit minimal, noté  $Q_{l,min}$ , est évalué selon la zone (RAC) du méthaniseur traitée. En effet, il est apparu au cours des diverses simulations du fonctionnement de l'ARKOMETHA® que les milieux de digestion des RAC représentant le méthaniseur diffèrent en pH et en composition. Il a, par exemple, été observé que la teneur en ammoniac et le pH croissent tous deux le long du méthaniseur favorisant ainsi la formation de la forme libre de l'ammoniac et modifiant le potentiel d'extraction de l'espèce.

D'autre part, il est montré dans la littérature que la pression partielle en  $\text{CO}_2$  dans le ciel du méthaniseur peut avoir une influence sur le pH du milieu de digestion et de ce fait sur l'équilibre acido-basique  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  (Vavilin and Vasiliev, 1995). Par conséquent, l'influence de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans le gaz d'extraction sur la valeur de  $Q_{i,\min}$  sera également étudiée.

In fine, l'ensemble de ces études doit permettre de vérifier la faisabilité du traitement in-situ de l'ammoniac et, s'il y a lieu, de mettre en valeur des pistes d'optimisation de cette voie d'extraction en fonction des paramètres opératoires.

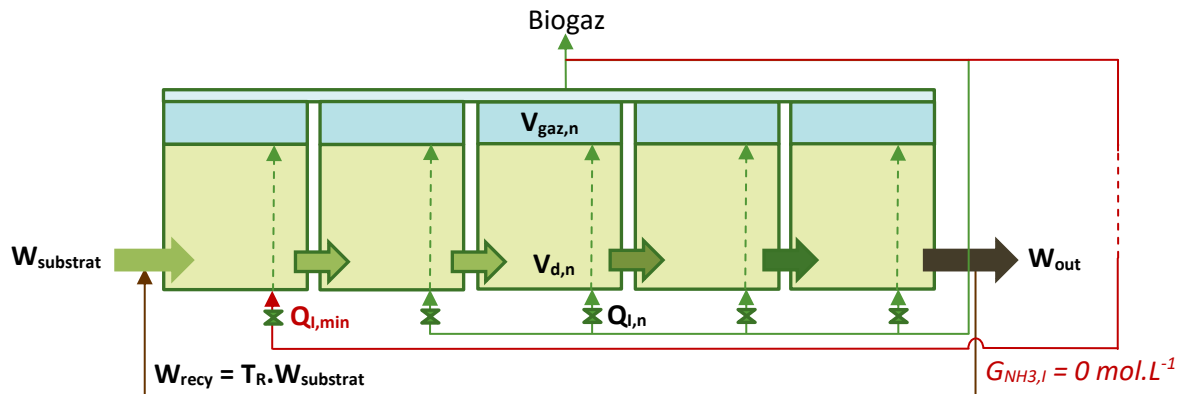
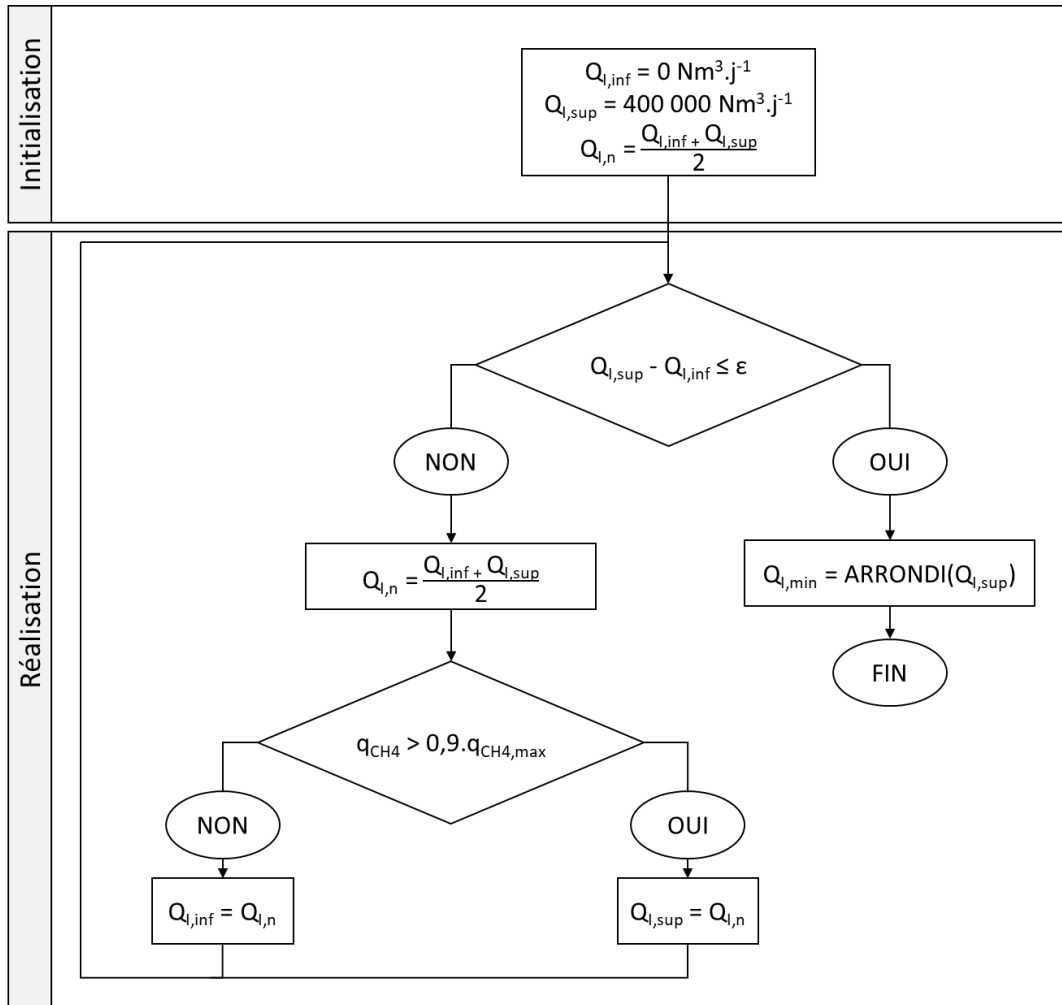


Figure IV-2 : Représentation schématique de la modélisation du traitement in-situ de l'ammoniac, exemple du traitement du RAC n°1

### IV.3.1. Méthodologie de l'étude du traitement in-situ de l'ammoniac

Cette partie présente la méthodologie de dichotomie appliquée à l'évaluation du débit  $Q_{i,\min}$  d'un réacteur  $n$  pour un cas d'inhibition donné. L'objectif de cette méthode est de déterminer la valeur de  $Q_{i,\min}$  permettant d'assurer une production globale de méthane ( $q_{\text{CH}_4}$ ) équivalente au minimum à 90% de la production de méthane atteignable lorsqu'il n'y a pas d'inhibition à l'ammoniac. Ce débit de production maximal, noté  $q_{\text{CH}_4,\text{max}}$ , est obtenu au cours de la simulation du cas étudié (configuration et taux de recyclage) sans l'intégration des fonctions des inhibitions à l'ammoniac et à l'ammonium (Tableau IV-7).





**Figure IV-3 : Schéma du processus de la méthode de dichotomie employée pour l'estimation de  $Q_{i,min}$  d'un cas d'inhibition donné**

### 1- Initialisation de la méthode

Afin de pouvoir évaluer  $Q_{i,min}$  il est nécessaire de se baser sur la simulation d'un régime permanent correspondant à un fonctionnement stable, sans fortes inhibitions à l'ammoniac. En effet, l'inhibition totale de la méthanogenèse engendre la mort de tous les méthanogènes ce qui conduit à son irréversibilité. Il devient alors impossible d'évaluer  $Q_{i,min}$ . La méthode proposée est basée sur des simulations de 1000 jours de fonctionnement du méthaniseur. Durant les 400 premiers jours de chaque simulation, la valeur de  $Q_{i,n}$  du RAC traité est fixée à 400 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. Cet important débit de biogaz, dont la concentration en ammoniac est nulle, permet d'atteindre le régime permanent d'un fonctionnement stable, sans de fortes inhibitions à l'ammoniac. Ce débit est ensuite réduit selon la méthode de dichotomie à partir du 401<sup>ème</sup> jour de fonctionnement (Figure IV-3). Les bornes inférieures ( $Q_{i,inf}$ ) et supérieures ( $Q_{i,sup}$ ) initiales de la méthode étant respectivement égales à 0 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> et 400 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>,  $Q_{i,n}$  prend alors initialement la valeur de 200 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> entre les jours 401 et 1000.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l’ammoniac lors du fonctionnement de l’ARKOMETHA®

---

Ce débit est utilisé pour la première simulation de la méthode de dichotomie dont l’algorithme est représenté schématiquement par la Figure IV-3. La concentration dans le biogaz injecté pour la désorption de l’ammoniac est toujours nulle ( $G_{\text{NH}_3,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Néanmoins, pour chaque cas d’inhibition identifié lors des simulations du régime de fonctionnement nominal de l’ARKOMETHA®, des études sont réalisées en considérant le biogaz injecté soit comme :

- un courant de compositions en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  égales à la composition du biogaz total sortant du méthaniseur ( $G_{\text{CO}_2,l,n} = G_{\text{CO}_2,\text{Biogaz}}$  et  $G_{\text{CH}_4,l,n} = G_{\text{CH}_4,\text{Biogaz}}$ ). Ce débit de biogaz correspondrait dans la réalité à un courant dans lequel l’ammoniac aurait été complètement retiré. Dans ce cas, les variations de concentrations en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  dues à la séparation de l’ammoniac sont négligées ;
- un courant de  $\text{CO}_2$  pur ( $G_{\text{CO}_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $G_{\text{CH}_4,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;
- un courant de  $\text{CH}_4$  pur ( $G_{\text{CO}_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $G_{\text{CH}_4,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

La concentration de  $0,037 \text{ mol.L}^{-1}$  correspond à la concentration molaire d’un gaz parfait pur à une pression de 1 atm et à la température de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, comme illustré sur la Figure IV-2, les RAC qui ne sont pas concernés par la désorption de l’ammoniac fonctionnent en régime nominal. Autrement dit, les débits de biogaz injectés dans ces réacteurs correspondent aux débits normalement utilisés pour le mélange, soit  $400 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$  dans le cas de la configuration de RAC en série n°1 (Tableau IV-4), soit entre 211 et  $1056 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$  selon le RAC dans la configuration n°2 (Tableau IV-5). Pour ces RAC, la composition du biogaz injecté est celle du courant de biogaz total sortant du méthaniseur (voir partie IV.2.1. ).

### 2- Réalisation de la méthode

La première simulation est exécutée et conduit à l’estimation d’un débit de méthane total produit sur l’ensemble du méthaniseur une fois le régime permanent atteint ( $q_{\text{CH}_4}$ ), pour la valeur de  $Q_{l,n}$  de  $200\,000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ . A l’issue de cette simulation,  $q_{\text{CH}_4}$  est comparé à  $q_{\text{CH}_4,\text{max}}$  et donne lieu à une variation d’une des bornes  $Q_{l,\text{inf}}$  ou  $Q_{l,\text{sup}}$  (Figure IV-3). La différence entre ces bornes est ensuite comparée à la tolérance relative de la méthode ( $\epsilon$ ), fixée à  $500 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ , qui définit l’amplitude de l’intervalle dans lequel se trouve  $Q_{l,\text{min}}$ . Selon le schéma présenté en Figure IV-3, de nouvelles simulations sont réalisées en modifiant la valeur de débit prise par  $Q_{l,n}$  au jour 401 jusqu’à ce que la différence  $Q_{l,\text{sup}} - Q_{l,\text{inf}}$  soit inférieure ou égale à  $\epsilon$ . Une fois cette condition remplie, l’arrondi au millier supérieur de  $Q_{l,\text{sup}}$  est associé à  $Q_{l,\text{min}}$ .

Les simulations réalisées lors de l’application de la méthode précédemment décrite sont basées sur les conditions de simulation du régime nominal de l’ARKOMETHA® indiquées dans la partie IV.2.1. . Seuls le débit et la composition du biogaz injecté dans le RAC traité ainsi que le coefficient de transfert global  $k_{l,a}$  associé au RAC traité diffèrent de ces conditions.

### IV.3.2. Extrapolation du coefficient volumétrique de transfert global

Au sein de l'ARKOMETHA®, le biogaz introduit dans le milieu de digestion via les cannes d'injection conduit à la formation de bulles dont la taille et le nombre dépendent des propriétés physico-chimiques du milieu et du débit de biogaz injecté (Hojeij et al., 2019). La modification de ce débit, que ce soit pour du mélange ou pour traiter l'ammoniac, entraîne une modification de la rétention gazeuse et de la qualité de l'agitation du milieu et par conséquent des phénomènes de transfert liquide-gaz. De manière à prendre en compte l'influence du débit d'injection de biogaz sur les cinétiques du transfert liquide-gaz dans le modèle, il est supposé que le nombre de bulles dans le milieu à un temps donné, soit la rétention gazeuse, est proportionnelle au débit de gaz injecté. Il est ainsi admis que la surface spécifique d'échange entre les phases liquide et gaz, et donc que le coefficient de transfert global, associée au RAC n est proportionnelle au débit de biogaz injecté  $Q_{I,n}$  par unité de volume de matière contenue dans ce réacteur ( $V_{d,n}$ ). Cette hypothèse est retranscrite par l'équation d'extrapolation suivante :

$$k_L a_n = \frac{Q_{I,n}}{V_{d,n}} * k_L a_{n,nom} * \frac{V_{n,nom}}{Q_{I,n,nom}} \quad (75)$$

Avec  $k_L a_n$  le coefficient de transfert global associé au RAC n,  $Q_{I,n}$  le débit de gaz injecté dans le RAC « n »,  $V_n$  le volume de matière contenu dans le RAC n,  $k_L a_{n,nom}$  le coefficient de transfert global associé au régime nominal du méthaniseur, soit  $5 \text{ j}^{-1}$ ,  $V_{n,nom}$  le volume de matière contenu dans le RAC n en régime nominal et  $Q_{I,n,nom}$  le débit de biogaz normalement injecté dans le RAC n en régime nominal (voir Tableau IV-4 et Tableau IV-5 en fonction de la configuration de RAC en série étudiée).

Avant d'étudier la désorption de l'ammoniac pour les cas d'inhibition identifiés dans la partie IV.2.2. , une discussion est menée sur l'influence des paramètres cinétiques  $k_L a$  et  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  sur l'estimation du débit  $Q_{I,\min}$ . La littérature présente peu de données sur l'estimation et l'identification de ces paramètres et ce notamment dans le cas pratique de la digestion de substrats agricoles en voie sèche. En conséquence, il apparaît nécessaire de visualiser et de comprendre l'impact de ces paramètres sur l'évaluation de  $Q_{I,\min}$ .

## IV.4. Influence du coefficient de transfert global et de la constante d'inhibition seuil de l'ammonium sur l'estimation de $Q_{I,\min}$

### IV.4.1. Effets du $k_L a$

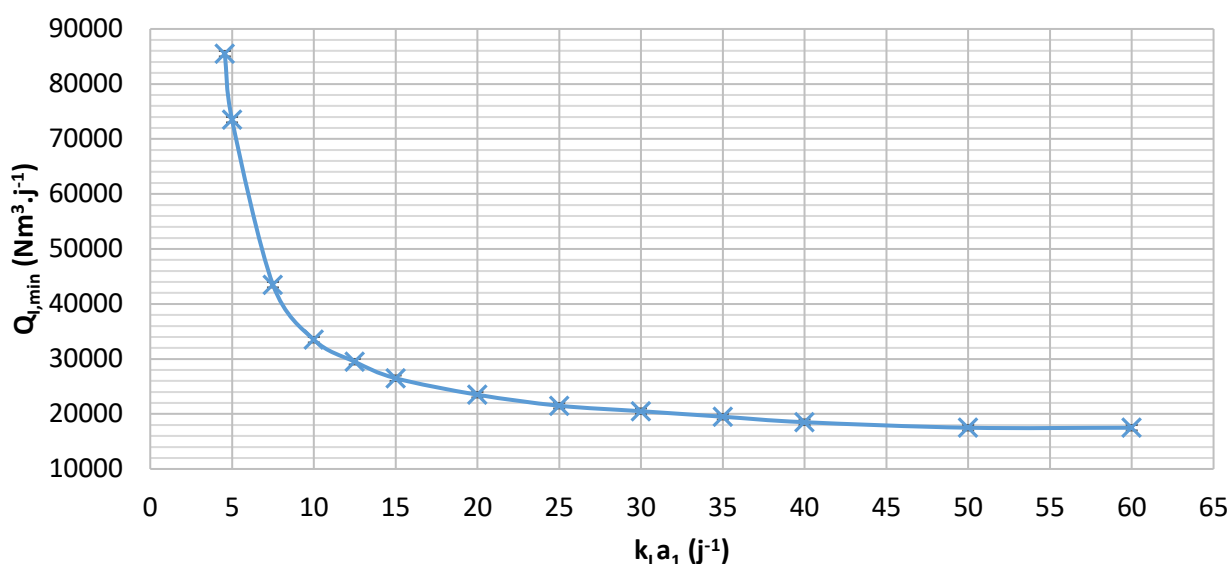
En premier lieu, l'impact de la valeur de  $k_L a_n$  (associée au RAC traité) sur l'estimation du débit  $Q_{I,\min}$  est étudié. Pour ce faire, la méthode de dichotomie introduite précédemment est modifiée en fixant le coefficient  $k_L a_n$  à une valeur constante.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

Elle est appliquée à un cas d'étude d'inhibition particulier pour différentes valeurs de  $k_{La1}$ . Les caractéristiques du traitement du cas d'inhibition adopté pour cette étude sont les suivantes :

- Configuration n°1 : 5 RAC en série de volumes égaux (400 m<sup>3</sup>);
- $K_{i_{max,NH_4^+}} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$ ;
- Taux de recyclage = 1;
- Traitement du RAC n°1;
- Composition (en CO<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub>) du biogaz injecté pour le traitement égale à la composition du biogaz total sortant du méthaniseur.

Le débit de biogaz  $Q_{i,min}$  à injecter dans le RAC n°1 est estimé pour différentes valeurs de  $k_{La1}$ . Ce coefficient ne dépend donc pas du débit de biogaz injecté et prend successivement la valeur de 4,56 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 12,5 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 ; 40 ; 50 et 60 j<sup>-1</sup> lors de l'application de la méthode de dichotomie. La Figure IV-4 représente l'évolution de la valeur de  $Q_{i,min}$  en fonction de  $k_{La1}$ .

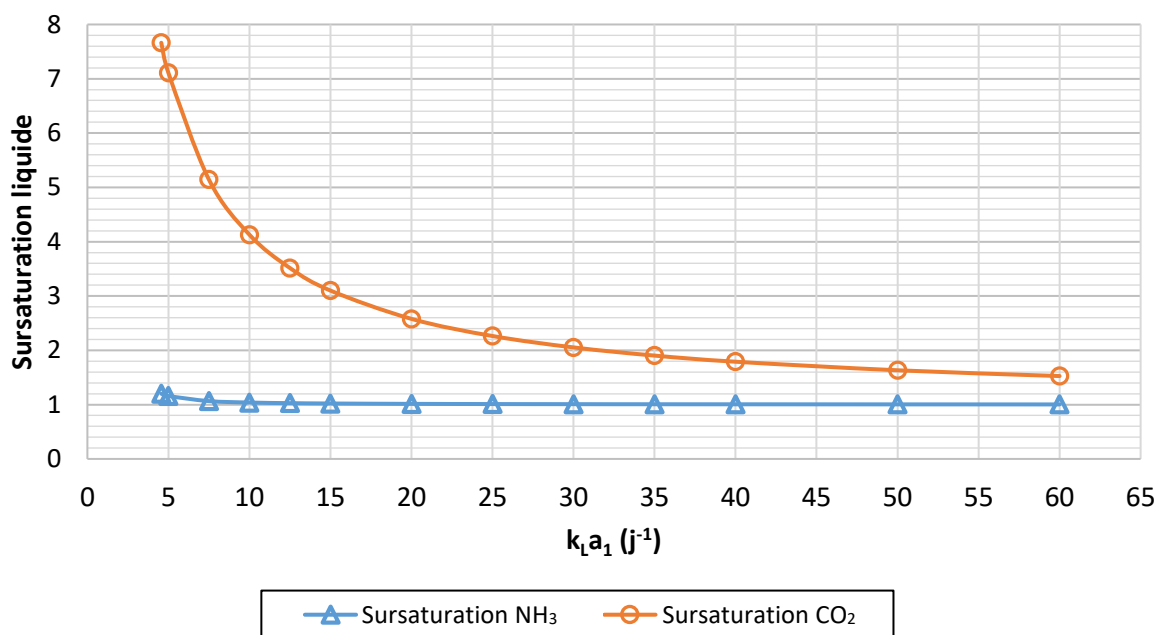


**Figure IV-4 : Évolution de  $Q_{i,min}$  en fonction de la valeur du coefficient de transfert  $k_{La1}$  associé au RAC n°1 dans lequel est traité l'ammoniac**

Il apparaît que pour des valeurs de  $k_{La1}$  de 4,56 et 5 j<sup>-1</sup>, les débits  $Q_{i,min}$  calculés par la méthode de dichotomie sont respectivement de 86 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> et de 74 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. Ce débit décroît ensuite lorsque  $k_{La1}$  augmente et il se stabilise autour de 18 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> pour des valeurs de coefficient de transfert global de 40, 50 et 60 j<sup>-1</sup>. Cette valeur de débit reste néanmoins 45 fois supérieures au débit de biogaz qui est normalement injecté dans le RAC n°1 pour l'agitation du milieu, soit 400 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. La Figure IV-4 traduit de fait l'importance de la calibration du coefficient de transfert global dans la détermination de  $Q_{i,min}$ .

Par ailleurs, l'hypothèse d'extrapolation de la valeur de  $k_{La_n}$  normalement formulée dans la méthode de dichotomie peut donner lieu à des valeurs de  $k_{La_n}$  élevées. Par exemple, le coefficient associé au débit  $Q_{l,min}$  de 18 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> serait égale à 225 j<sup>-1</sup>. Néanmoins cette étude révèle que pour des valeurs supérieures à 40 j<sup>-1</sup> voire 50 j<sup>-1</sup>, le coefficient de transfert global n'a plus d'impact sur  $Q_{l,min}$ .

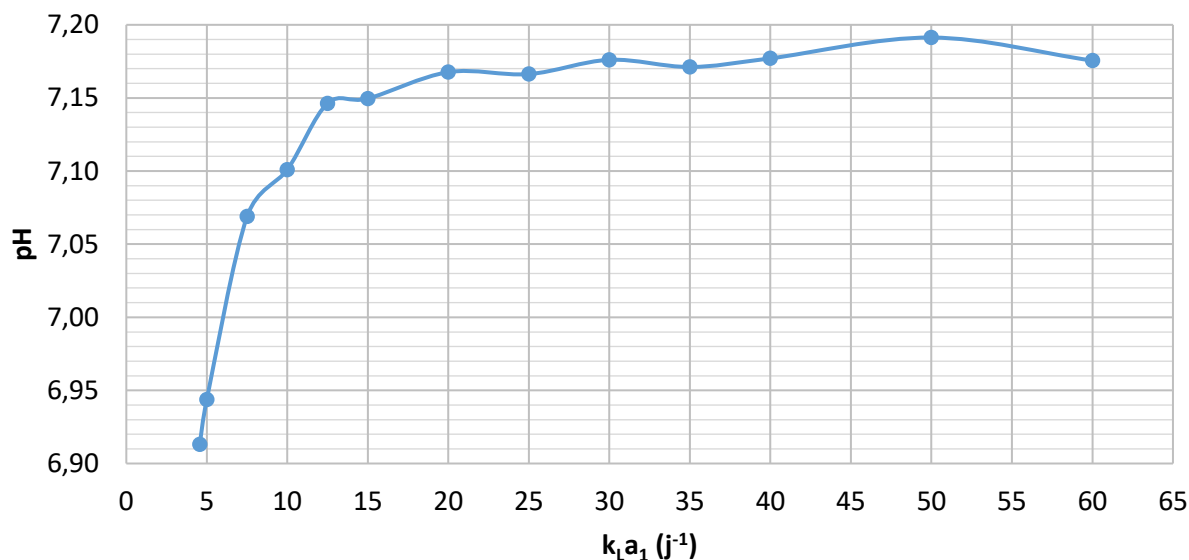
L'effet du coefficient de transfert global sur  $Q_{l,min}$ , provient en réalité de l'impact de  $k_{La_1}$  sur le niveau de saturation en CO<sub>2</sub> du milieu de digestion du RAC n°1. Pour illustrer cela, la Figure IV-6 présente l'évolution des sursaturations en CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> de ce milieu à l'issue de chaque simulation en fonction de  $k_{La_1}$ . La sursaturation d'une espèce correspond au rapport entre la concentration de l'espèce dissoute ( $S_{NH_3}$  ou  $S_{CO_2}$ ) et la concentration qui serait à l'équilibre thermodynamique avec la pression partielle de l'espèce dans le volume de gaz du RAC n°1 ( $S_{NH_3}^*$  et  $S_{CO_2}^*$ ). Ces dernières sont calculées à partir des lois d'Henry du CO<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> présentées en ANNEXE A.



**Figure IV-5 : Évolution de la sursaturation en CO<sub>2</sub> et en NH<sub>3</sub> du milieu de digestion du RAC 1 dans lequel est traité l'ammoniac en fonction de la valeur de  $k_{La_1}$**

La Figure IV-5 indique que pour une valeur de  $k_{La_1}$  de 5 j<sup>-1</sup> la limitation au transfert de matière liquide-gaz est telle que la concentration en CO<sub>2</sub> dissout dans le RAC n°1 est 7 fois supérieure à l'équilibre thermodynamique. Cette sursaturation tend vers 1 lorsque le coefficient de transfert global augmente. En revanche, dans la gamme de valeurs étudiées,  $k_{La_1}$  n'a quasiment pas d'influence sur la concentration en NH<sub>3</sub> dissout. Cette concentration est en permanence à l'équilibre avec la pression partielle en ammoniac dans le volume gazeux du RAC. Cela signifie que le transfert de matière de cette espèce est uniquement limité par l'équilibre acido-basique du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>.

Or, la diminution de la sursaturation du  $\text{CO}_2$  causée par l'augmentation de  $k_{La1}$  engendre une augmentation de pH du RAC n°1 (Figure IV-6). Cette hausse de pH provoque alors une augmentation de la concentration en  $\text{NH}_3$  dans le milieu de digestion. Extraire une quantité donnée d'ammoniac pour éviter un phénomène d'inhibition rédhibitoire à la méthanogénèse nécessitera donc un plus faible débit de gaz  $Q_{l,\min}$ .



**Figure IV-6 : Évolution du pH du RAC n°1 dans lequel est traité l'ammoniac en fonction de  $k_{La1}$**

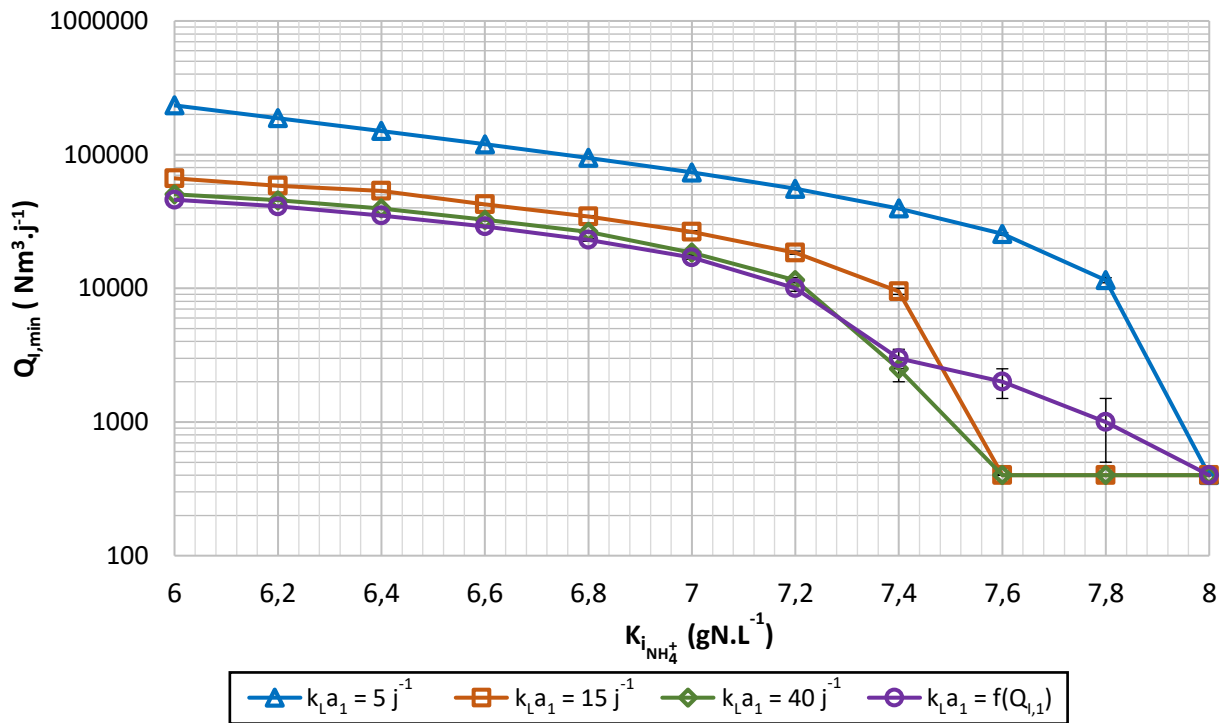
### IV.4.2. Effet de la valeur de $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$

La seconde partie de cette étude s'intéresse à l'impact que peut avoir la constante  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  sur l'estimation du débit  $Q_{l,\min}$  à travers l'étude du traitement du cas d'inhibition suivant :

- Configuration n°1: 5 RAC en série de volumes égaux ( $400 \text{ m}^3$ );
- Taux de recyclage = 1;
- Traitement du RAC n°1;
- Composition (en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$ ) du biogaz injecté pour le traitement égale à la composition du biogaz total sortant du méthaniseur.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

La méthode de dichotomie est appliquée à ce cas d'étude en faisant varier la constante d'inhibition  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  entre 6 et 8 gN.L<sup>-1</sup> et ce, pour différentes valeurs de  $k_{La1}$ .



**Figure IV-7 : Évolutions du débit  $Q_{i,\min}$  d'un cas d'inhibition type en fonction de la valeur  $K_{i_{\text{NH}_4^+}}$  et de  $k_{La1}$  associé au RAC n°1 dans lequel est traité l'ammoniac**

En premier lieu, la méthode de dichotomie est modifiée en fixant le coefficient  $k_{La1}$  à une valeur de 5, 15 puis 40 j<sup>-1</sup>. Elle est également appliquée en intégrant cette fois-ci la relation d'extrapolation du coefficient de transfert global en fonction du débit de biogaz injecté  $Q_{i,1}$ , variant ainsi de 575 j<sup>-1</sup>, correspondant au débit d'injection minimum le plus élevé, à 5 j<sup>-1</sup>. La Figure IV-7 rassemble les résultats obtenus au cours de cette étude.

Tout d'abord, les différentes courbes de la figure 7 illustrent bien l'impact de  $k_{La1}$  sur la valeur de  $Q_{i,\min}$ . Pour chaque valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ , le débit  $Q_{i,\min}$  estimé est maximal lorsque  $k_{La1}$  est égale à 5 j<sup>-1</sup>. Il diminue ensuite fortement à mesure que ce coefficient de transfert augmente. Il apparaît également que pour des valeurs de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  comprises entre 6 et 7,4 gN.L<sup>-1</sup>, les débits  $Q_{i,\min}$  évalués lorsque  $k_{La1}$  est fixé à 40 j<sup>-1</sup> sont quasiment identiques à ceux estimés quand ce coefficient est considéré proportionnel au débit d'injection  $Q_{i,1}$  (courbe violette de la Figure IV-7). Par ailleurs, lorsque  $k_{La1}$  est fixé à 15 ou 40 j<sup>-1</sup> le débit  $Q_{i,\min}$  évalué pour une valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  de 7,6 gN.L<sup>-1</sup> est égale à 400 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>, ce qui correspond au débit normalement injecté dans le RAC n°1 pour mélanger la matière en digestion. Une étude plus poussée (non détaillées ici) a montré que, lorsque  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  prend la valeur de 7,8 gN.L<sup>-1</sup> il apparaît que le simple fait d'augmenter la valeur de  $k_{La1}$  (de 5 j<sup>-1</sup> à 15 ou 40 j<sup>-1</sup>) permet d'éviter l'inhibition de la digestion sans traiter l'ammoniac.

En d'autres termes, pour des valeurs de  $k_{La1}$  de 15 et 40  $j^{-1}$  et une valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  de 7,8  $gN.L^{-1}$ , il n'est plus nécessaire d'injecter un courant de biogaz dépourvu d'ammoniac dans le milieu de digestion pour que le méthaniseur fonctionne. Dans ce cas, la désorption de l'ammoniac résultant du pH plus élevé et du déplacement de l'équilibre  $NH_4^+/NH_3$  entraînés par la valeur de  $k_{La1}$  (15 ou 40  $j^{-1}$ ) sont suffisants. En revanche, il s'avère que les débits  $Q_{I,min}$  obtenus lors de l'application de la méthode de dichotomie intégrant l'extrapolation de  $k_{La1}$  aux valeurs de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  de 7,6 et 7,8  $gN.L^{-1}$  sont respectivement de 2 000 et 1 000  $Nm^3.j^{-1}$ . De fait, dans cette méthode, il est impératif d'augmenter le débit d'injection  $Q_{I,1}$  afin d'élever la valeur du coefficient  $k_{La1}$  et ainsi éviter l'inhibition du procédé.

La Figure IV-7 montre que le débit  $Q_{I,min}$  dépend grandement de la valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$ . Plus la valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  est faible, plus le débit  $Q_{I,min}$  est élevé. En effet, plus la biomasse est sensible à l'ammonium, plus la quantité d'ammoniac qu'il est nécessaire d'extraire du milieu de digestion pour empêcher l'inhibition des processus biologiques est importante. Au regard de l'étendue des débits obtenus selon la valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$ , la Figure IV-7 reflète l'importance de calibrer ce paramètre afin d'évaluer plus précisément  $Q_{I,min}$ .

### IV.5. Étude de la désorption de l'ammoniac dans la configuration de RAC en série n°1

Cette partie présente les études des cas d'inhibition associés à la configuration n°1 de RAC en série qui ont été identifiés et introduits dans la section IV.2.2. Les conditions de simulation du fonctionnement de l'ARKOMETHA® associées à ces scénarios sont décrites dans la partie IV.2.1. Grâce à la méthode de dichotomie développée précédemment, pour chaque cas d'inhibition ( $K_{i_{max,NH_4^+}}$  et  $T_R$ ), le débit  $Q_{I,min}$  est évalué en fonction de la zone du méthaniseur traitée et de la composition en  $CO_2$  et en  $CH_4$  du courant de biogaz injecté. Les débits totaux de méthane ( $q_{CH_4}$ ) résultant du fonctionnement du méthaniseur associé à chaque valeur de  $Q_{I,min}$  sont présentés en ANNEXE F.

De manière à faciliter l'analyse de ces études, il est au préalable nécessaire de comprendre quelles sont les inhibitions responsables de l'arrêt des processus de digestion et également d'identifier dans quelle zone du méthaniseur ce phénomène apparaît.

#### IV.5.1. Observation des inhibitions responsables de l'arrêt du méthaniseur

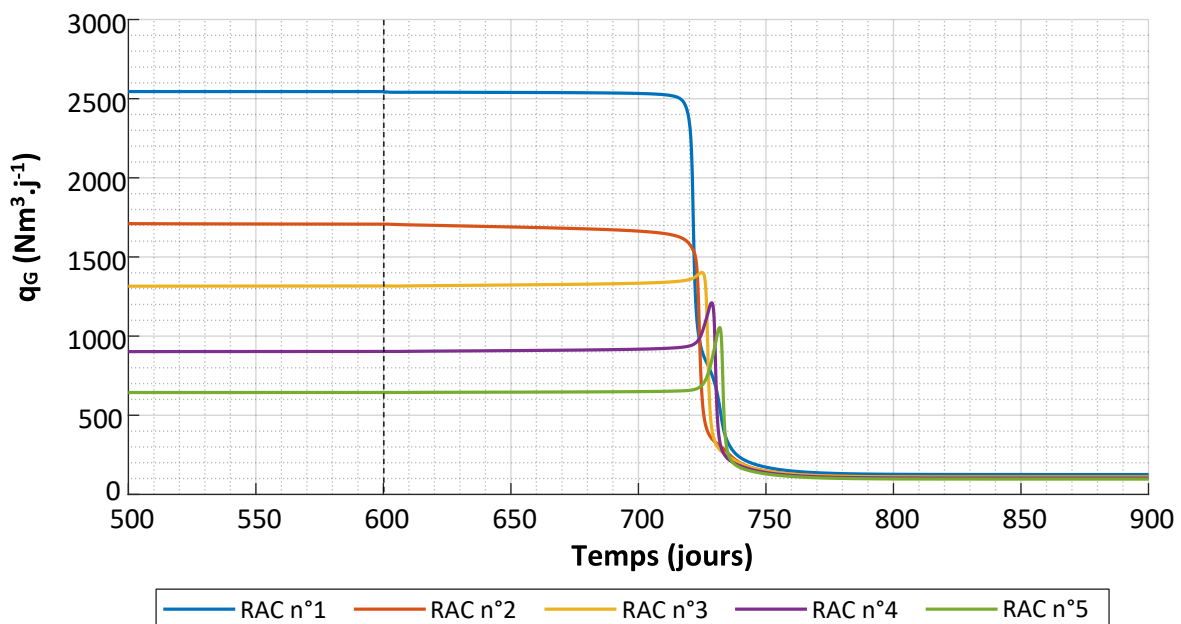
Afin d'appréhender la genèse des phénomènes d'inhibition intervenant au cours du fonctionnement du méthaniseur traitant l'intrant n°1, la simulation de l'apparition de ces phénomènes depuis un fonctionnement normal est effectuée.



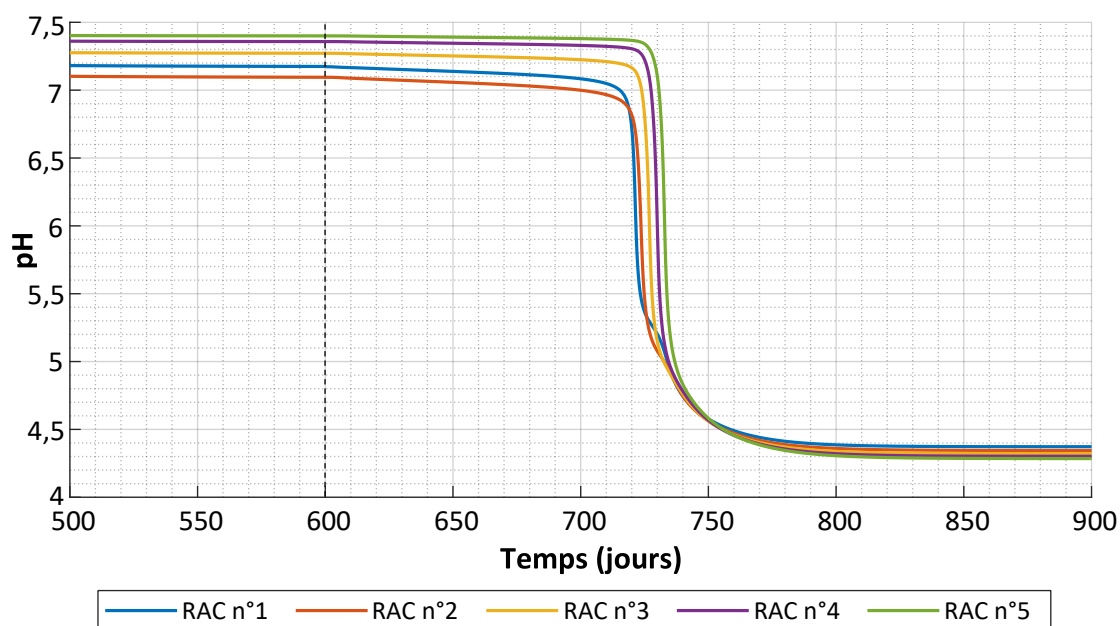
Ce fonctionnement normal est associé à la simulation du traitement du cas d'inhibition caractérisé par les conditions suivantes :

- Configuration n°1 : 5 RAC en série de volumes égaux (400 m<sup>3</sup>) ;
- $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$ ;
- Taux de recyclage = 1;
- Traitement du RAC n°1;
- Composition (en CO<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub>) du biogaz injecté pour le traitement égale à la composition du biogaz total sortant du méthaniseur.

Le débit  $Q_{i,\min}$  permettant au méthaniseur de fonctionner dans les conditions énoncées ci-dessus a été déterminé et est égal à 16 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. La simulation de 1000 jours du fonctionnement de ce méthaniseur dans lequel est traité l'ammoniac est effectuée. Durant les 600 premiers jours de fonctionnement le débit de biogaz injecté pour la désorption de l'ammoniac dans le RAC n°1 est de 16 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. A partir du 601<sup>ème</sup> jour, afin de faire apparaître l'inhibition, ce débit est réduit à 15 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. La Figure IV-8 et la Figure IV-9 représentent respectivement les évolutions de la production de biogaz et du pH de chaque RAC en fonction du temps. Les évolutions de l'ensemble des variables du modèle ( $X_i$ ,  $X_f$ ,  $X_d$ ,  $X_{bha}$ ,  $X_{bm}$ ,  $S_A$ ,  $S_{\text{NH}_3}$ ,  $S_{\text{NH}_4^+}$ ,  $S_{\text{Cl}}$ ,  $S_{\text{CH}_4}$ ,  $S_i$ ,  $TS$ ,  $q_{\text{CH}_4}$ ,  $P_{\text{CH}_4}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{NH}_3}$ , %CH<sub>4</sub>, %CO<sub>2</sub>, %NH<sub>3</sub>) sont également disponibles en ANNEXE G.



**Figure IV-8 : Évolutions des débits de biogaz issus des différents RAC en fonction du temps lors de l'apparition de phénomènes d'inhibition résultant d'une diminution du débit  $Q_{i,\min}$  au cours du traitement d'un cas d'inhibition donné**



**Figure IV-9 : Évolutions du pH des différents RAC en fonction du temps lors de l'apparition de phénomènes d'inhibition résultant d'une diminution du débit  $Q_{i,min}$  au cours du traitement d'un cas d'inhibition donné**

Il apparaît que les productions de biogaz ainsi que les pH des deux premiers RAC diminuent sensiblement et progressivement pendant les 100 premiers jours suivant la diminution du débit de biogaz injecté dans le RAC n°1. La production de biogaz et le pH du RAC n°1 chutent ensuite drastiquement entre le 710<sup>ème</sup> et le 720<sup>ème</sup> jour de fonctionnement. L'inhibition totale des processus de digestion intervient en premier lieu dans le RAC n°1 et se propage alors rapidement aux RAC suivants.

Comme l'illustre la Figure IV-11, la diminution de  $Q_{i,1}$  engendre une augmentation progressive de la concentration en ammoniac total ( $S_N$ ) dans l'ensemble des RAC. Un léger pic de concentration apparaît notamment dans le RAC n°1 à la suite de l'accentuation des phénomènes d'inhibition. La Figure IV-10 permet de préciser les phénomènes qui déclenchent la forte inhibition de la méthanogenèse dans le RAC n°1. Suite à la baisse de  $Q_{i,1}$  et à l'augmentation de  $S_N$  dans ce RAC, il apparaît que le coefficient d'inhibition à l'ammonium  $I_{NH_4^+}$  diminue progressivement, soit l'effet d'inhibition des ions ammonium sur les méthanogènes augmente. Ce faisant, cela conduit à une accumulation d'acétate et à la diminution lente du pH du réacteur. L'inhibition à l'ion ammonium conduit alors progressivement à l'apparition d'une inhibition au pH de la méthanogenèse. Face à l'accumulation croissante d'acétate et à la diminution du pH qui en résulte, cette dernière inhibition prend ensuite le pas sur l'inhibition à l'ammonium engendrant les arrêts successifs de la méthanogenèse et de l'hydrolyse.

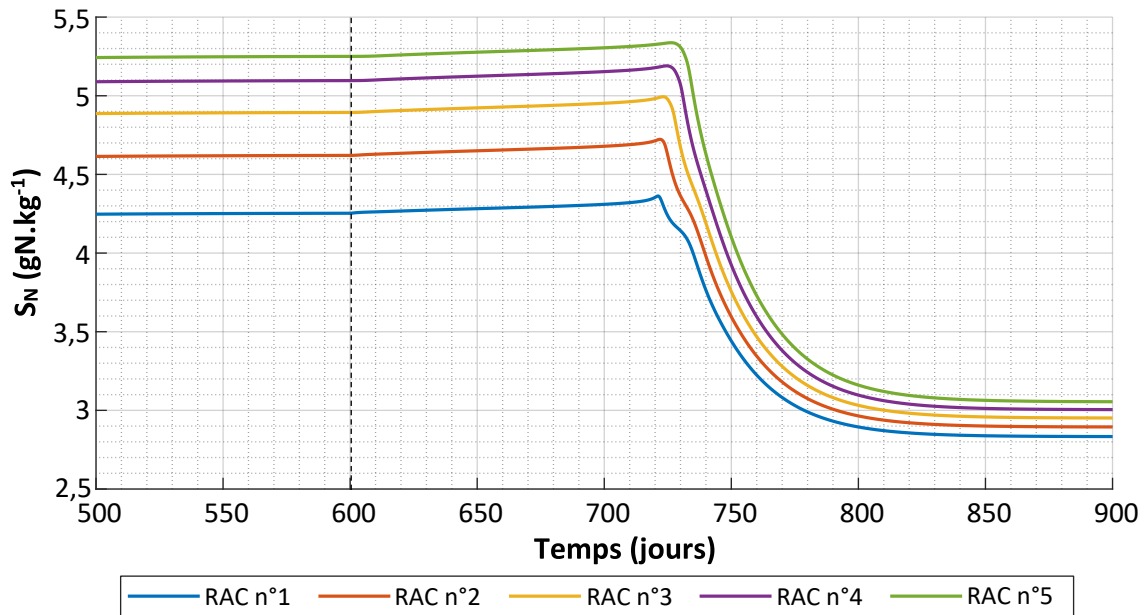


Figure IV-11 : Évolutions de la concentration en ammoniac total dans les différents RAC en fonction du temps lors de l'apparition de phénomènes d'inhibition résultant d'une diminution du débit  $Q_{l,min}$  au cours du traitement d'un cas d'inhibition donné

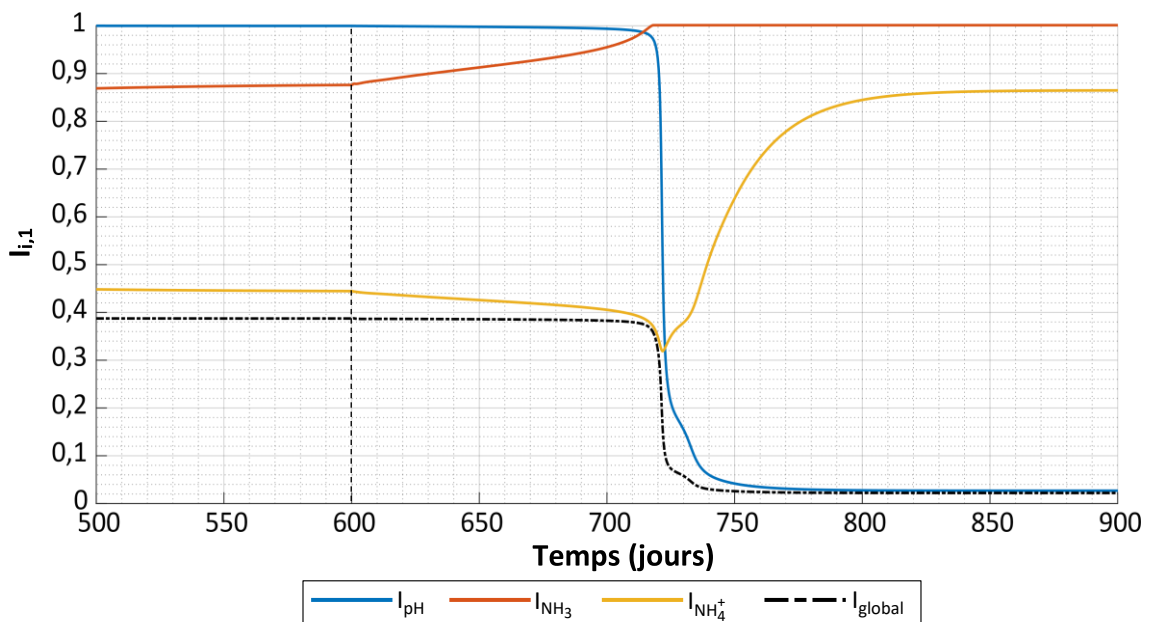


Figure IV-10 : Évolutions des coefficients d'inhibitions des méthanogène évoluant dans le RAC n°1 RAC en fonction du temps lors de l'apparition de phénomènes d'inhibition résultant d'une diminution du débit  $Q_{l,min}$  au cours du traitement d'un cas d'inhibition donné

Cette étude a également été réalisée en modifiant le RAC dans lequel est traité l'ammoniac (successivement le RAC 2 puis 3, 4 et 5) et le taux de recyclage de digestat brut. Les résultats des simulations non détaillés ici montrent que l'inhibition totale des processus de digestion est amorcée par l'inhibition à l'ion ammonium depuis le premier RAC avant de se propager aux réacteurs suivants.

Ainsi, le modèle de réacteur permet d'observer où et comment surviennent les phénomènes d'inhibition. L'application de ce modèle pour la simulation de la digestion de substrats azotés montre également qu'il est possible de traiter l'ammoniac au sein des méthaniseurs et d'éviter grâce à cela de fortes inhibitions des processus de digestion. Il est cependant nécessaire de rechercher dans quelles mesures les conditions opératoires de la désorption de l'ammoniac (composition du biogaz injecté et zone du méthaniseur traitée) permettent de minimiser le débit de biogaz  $Q_{I,min}$ .

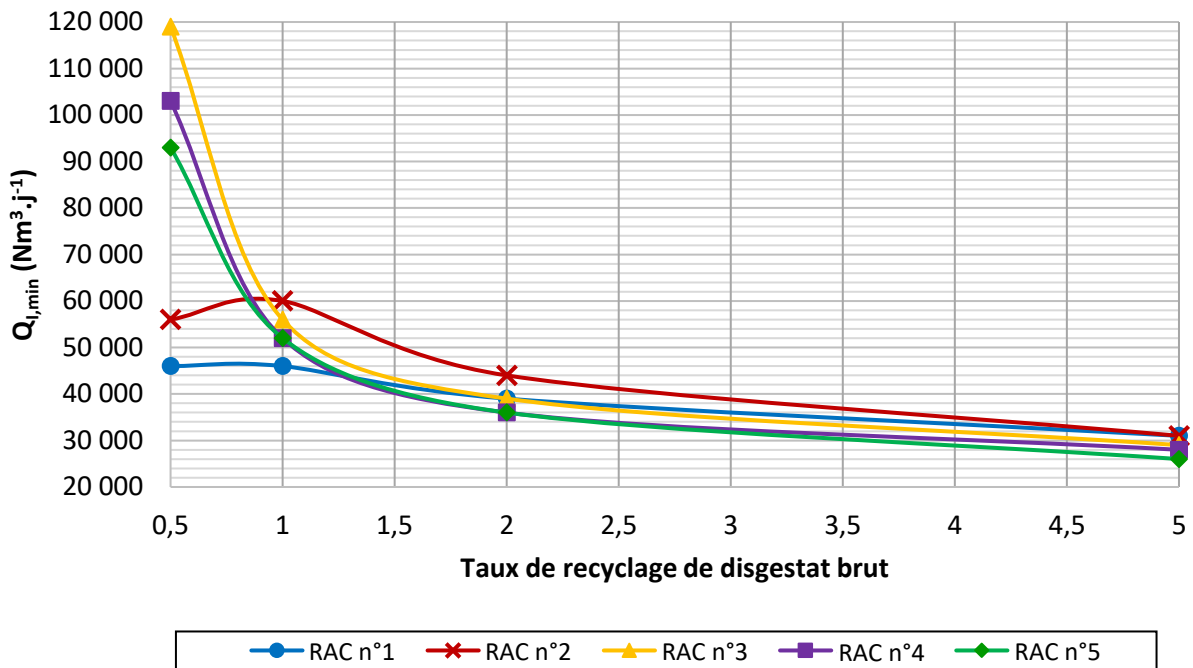
### IV.5.2. Influence de $T_R$ et de la zone du méthaniseur traitée sur l'évaluation de $Q_{I,min}$

Cette étude présente l'impact sur la valeur de  $Q_{I,min}$  du choix de la zone (RAC) du méthaniseur dans laquelle est désorbé l'ammoniac. La méthode d'évaluation de  $Q_{I,min}$  est appliquée à chaque cas d'inhibition correspondant à la configuration n°1 (voir partie IV.2.2. ) en faisant varier le RAC traité.

Pour cette étude, la composition en  $CO_2$  et en  $CH_4$  du biogaz utilisé pour la désorption de l'ammoniac est égale à celle du débit de biogaz total sortant du méthaniseur. L'influence de la composition du gaz injecté sera ultérieurement présentée et discutée.

- Traitement des cas avec  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  et  $T_R = 0,5 ; 1 ; 2$  et  $5$  :

La Figure IV-12 illustre l'évolution des débits  $Q_{I,min}$  obtenus en fonction du taux de recyclage de digestat brut ( $T_R$ ) et du RAC traité. Bien qu'il apparait possible d'éviter l'arrêt du fonctionnement du méthaniseur par la désorption in-situ de l'ammoniac, pour une valeur de  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  de  $6 \text{ gN.L}^{-1}$ , les débits  $Q_{I,min}$  restent bien supérieurs au débit total de biogaz normalement utilisé pour le mélange dans le fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA® ( $Q_i = 2000 \text{ Nm}^3.j^{-1}$ ).



**Figure IV-12 : Évolutions du débit  $Q_{l,min}$  nécessaire au traitement de l'ammoniac des cas d'inhibition de la configuration n°1 pour  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité**

Pour chaque taux de recyclage, il peut être défini une zone optimale pour la désorption de l'ammoniac. Cette zone correspond au RAC dans lequel la désorption de l'ammoniac, permettant d'assurer le bon fonctionnement du méthaniseur, requiert le débit  $Q_{l,min}$  le plus faible. Il est ainsi relevé que la zone optimale pour la désorption de l'ammoniac correspond au RAC n°1 lorsque  $T_R$  est égale à 0,5 ou 1 mais devient le RAC n°5 lorsque  $T_R$  est égale à 2 ou 5. D'autre part, la Figure IV-12 révèle que le choix du RAC dans lequel est désorbé l'ammoniac a un impact élevé sur  $Q_{l,min}$  lorsque le taux de recyclage de digestat  $T_R$  est de 0,5 avec des valeurs de débit allant de 46 000  $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$  à 119 000  $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ .

En revanche, lorsque  $T_R$  augmente, l'influence du choix du RAC traité sur  $Q_{l,min}$  diminue du fait de l'homogénéisation des concentrations et des pH des milieux des différents RAC. Enfin, il s'avère que l'ordre de grandeur des débits  $Q_{l,min}$  nécessaires à la désorption de l'ammoniac diminue à mesure que  $T_R$  augmente (Figure IV-12). De fait, comme il a été abordé dans la partie IV.2.2. , une augmentation du taux de recyclage induit une augmentation de la quantité de biomasse recyclée et une diminution de la vitesse d'hydrolyse qui limite l'accumulation d'ammoniac au sein du méthaniseur. Ces premières observations indiquent que les effets sur le débit  $Q_{l,min}$  du taux de recyclage et de la zone de désorption de l'ammoniac sont liés.

En premier lieu, les résultats des simulations de l'étude du fonctionnement du méthaniseur et de la désorption de l'ammoniac avec un taux de recyclage de 1 sont présentés et analysés.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l’ammoniac lors du fonctionnement de l’ARKOMETHA®

Cela permet de faciliter ensuite l’analyse des résultats obtenus pour les autres valeurs de  $T_R$  et de mieux appréhender les influences sur le débit  $Q_{I,min}$  du taux de recyclage et de la zone de désorption de l’ammoniac.

Pour rappel, l’inhibition responsable de l’apparition de l’inhibition totale des processus de digestion dans le méthaniseur est toujours l’inhibition à l’ion ammonium présente dans le RAC n°1. Dans la configuration de RAC en série n°1 il s’avère que si le premier RAC se retrouve être totalement inhibé, une inhibition en cascade des RAC suivant se produit. Il est donc nécessaire d’extraire une quantité d’ammoniac suffisante pour que ce dernier ne rentre pas en acidose.

Comme il a été abordé dans la partie IV.4.1. , l’injection de biogaz pour la désorption d’ammoniac dans un RAC donné engendre une augmentation du pH du milieu de digestion et modifie donc les inhibitions à l’ammoniac libre et à l’ammonium de la biomasse méthanogène qu’il contient. Cet effet est bénéfique dans le cas du traitement du RAC n°1 car cela permet d’y atténuer l’inhibition à l’ion ammonium (Tableau IV-8). Lorsque le RAC n°1 n’est pas traité, le pH du milieu reste légèrement acide ce qui empêche la substitution d’une partie de l’inhibition à l’ammonium par de l’inhibition à l’ammoniac libre (Tableau IV-10, Tableau IV-11, Tableau IV-12). De ce fait, la quantité d’ammoniac à extraire du méthaniseur est plus importante que si le RAC n°1 est traité directement.

**Tableau IV-8 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d’inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{I,min} = 46\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,38	2,58	3,61	7,02	0,08	1 248	1,00	0,67	0,61	0,41
2	7,20	3,29	3,97	0,97	0,22	1 016	1,00	0,89	0,40	0,35
3	7,29	3,51	4,24	0,39	0,24	667	1,00	0,71	0,32	0,23
4	7,38	3,53	4,44	0,58	0,24	464	1,00	0,48	0,29	0,14
5	7,44	3,44	4,59	1,27	0,23	328	0,99	0,31	0,27	0,08
Total						3 722				

Lorsque le RAC n°2 est traité (Figure IV-12) le débit de biogaz à injecter, soit  $60\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$  ne permet pas d’extraire une quantité suffisante d’ammoniac pour que, grâce au recyclage, le RAC n°1 fonctionne correctement. Le fonctionnement global du méthaniseur est néanmoins possible grâce à la désorption de l’ammoniac depuis le RAC n°2. Cela met en évidence que, malgré la perte ou la baisse de fonctionnement d’un des RAC, la production de méthane totale du méthaniseur peut être supérieure à 90% de la production maximale atteignable sans l’intégration des inhibitions à l’ammoniac ( $q_{\text{CH}_4,max}$ ). Dans le cas présenté par le Tableau IV-9, la production de méthane perdue dans le RAC n°1 est globalement compensée par les productions issues des autres RAC.

**Tableau IV-9 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{i,min} = 60\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	5,29	1,76	3,63	17,13	0,03	308	0,18	1,00	0,40	0,07
2	7,37	2,84	3,56	6,89	0,08	1 406	1,00	0,69	0,66	0,45
3	7,24	3,47	3,88	0,40	0,22	933	1,00	0,85	0,47	0,40
4	7,32	3,60	4,11	0,19	0,23	583	1,00	0,70	0,40	0,28
5	7,40	3,58	4,29	0,25	0,23	417	0,99	0,47	0,36	0,17
Total						3 647				

Les résultats de la simulation de la désorption de l'ammoniac du RAC n°3 (Tableau IV-10) montrent que grâce au recyclage d'une fraction du digestat brut, il est possible d'éviter des inhibitions rédhibitoires au fonctionnement du RAC n°1 en éliminant de l'ammoniac contenu dans le RAC n°3. Par l'intermédiaire du débit de recyclage il est effectivement possible d'apporter de la biomasse et de modifier la concentration en ammoniac en entrée du méthaniseur. Le potentiel d'extraction de  $\text{NH}_3$  augmentant le long des RAC avec l'accroissement du pH et de la concentration en ammoniac total,  $Q_{i,min}$  est plus faible lorsque le RAC n°3 est traité que lorsqu'il s'agit du RAC n°2 (Figure IV-12).

**Tableau IV-10 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{i,min} = 56\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,82	2,75	3,63	4,27	0,17	1 329	0,95	1,00	0,48	0,45
2	7,16	3,33	3,99	0,53	0,23	1 005	1,00	0,93	0,38	0,35
3	7,65	3,43	3,43	1,07	0,14	576	0,96	0,16	1,00	0,15
4	7,36	3,53	3,63	0,07	0,19	470	1,00	0,73	0,68	0,50
5	7,39	3,47	3,78	0,06	0,20	363	0,99	0,64	0,62	0,40
Total						3 743				

La désorption d'ammoniac dans le RAC n°4 ou 5 conduit à de fortes accentuations des effets d'inhibition à l'ammoniac libre. Ce phénomène se traduit alors par une forte diminution des coefficients  $I_{\text{NH}_3}$  et  $I_{\text{Global}}$  dans les RAC traités (Tableau IV-11 et Tableau IV-12). L'accentuation de l'inhibition à l'ammoniac libre dans le RAC n°4 ou 5 engendre la diminution de la concentration  $X_{bm}$  dans le RAC n°5 et par conséquent de la quantité de biomasse recyclée dans le RAC n°1, le rendant plus sensible à l'inhibition à l'ammonium.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

Malgré un potentiel d'extraction d'ammoniac maximal dans les RAC n°4 et 5, il devient alors nécessaire de désorber une quantité plus importante d'ammoniac en augmentant le débit d'injection de biogaz de manière à compenser cet effet néfaste de la hausse du pH sur l'inhibition à l'ammoniac libre.

**Tableau IV-11 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{I,min} = 52\,000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,80	2,73	3,63	4,78	0,16	1 312	0,94	1,00	0,47	0,45
2	7,16	3,33	3,99	0,59	0,23	1 021	1,00	0,93	0,38	0,35
3	7,30	3,52	4,25	0,35	0,24	637	1,00	0,70	0,32	0,23
4	7,67	3,46	3,64	1,48	0,14	396	0,95	0,11	0,81	0,08
5	7,45	3,47	3,79	0,10	0,20	372	0,99	0,50	0,65	0,32
Total						3 739				

**Tableau IV-12 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°5 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{I,min} = 52\,000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,86	2,78	3,60	3,52	0,18	1 368	0,96	1,00	0,50	0,48
2	7,16	3,33	3,96	0,42	0,23	984	1,00	0,93	0,40	0,37
3	7,29	3,51	4,22	0,30	0,24	631	1,00	0,72	0,33	0,24
4	7,39	3,53	4,42	0,48	0,24	448	0,99	0,47	0,30	0,14
5	7,68	3,40	3,73	1,42	0,15	299	0,95	0,09	0,80	0,07
Total						3 730				

En conclusion, pour un taux de recyclage donné, la valeur de  $Q_{I,min}$  associé à un RAC dépend de la quantité d'ammoniac qu'il est possible d'extraire de ce RAC (potentiel de désorption de  $\text{NH}_3$ ) et de l'effet de l'injection de biogaz sur la concentration en méthanogènes du courant de recyclage. Le potentiel de désorption de l'ammoniac libre augmente le long des RAC avec l'accroissement du pH et de la concentration en ammoniac total dans les milieux de digestion, et ce quel que soit le taux de recyclage.

En revanche cela signifie également que plus le RAC traité est proche de la sortie du méthaniseur, plus l'effet négatif de l'injection de biogaz sur l'inhibition à l'ammoniac  $\text{NH}_3$  sera important (diminution du coefficient  $I_{\text{NH}_3}$ ). Pour  $T_R = 1$ , de par l'effet positif de l'augmentation du pH sur l'inhibition à l'ammonium du RAC n°1 et l'impact négatif de l'injection sur l'inhibition à l'ammoniac libre des derniers RAC, la zone optimale pour la désorption de l'ammoniac se trouve être le RAC n°1 (Figure IV-12).



Lorsque le taux de recyclage est de 0,5, le RAC n°1 est d’autant plus sensible à la concentration en méthanogène du RAC n°5 que le débit de recyclage est faible. Traiter l’inhibition du procédé en désorbant l’ammoniac contenu dans les derniers RAC demande alors des débits d’injection très élevés, supérieurs au débit nécessaire à la désorption d’ammoniac du RAC n°2 (Figure IV-12). A mesure que le taux de recyclage augmente, les compositions et pH des milieux de digestion des différents RAC s’homogénéisent et le débit de biomasse recyclée en entrée de méthaniseur augmente. Lorsque le taux de recyclage passe à 2 ou à 5, les débits  $Q_{i,min}$  associés aux RAC n°4 et 5 deviennent inférieurs au débit  $Q_{i,min}$  associé au RAC n°1 (Figure IV-12) car l’important débit de recyclage de digestat permet de compenser l’effet négatif de la désorption de l’ammoniac sur la concentration en méthanogène du RAC n°5. Les tableaux de résultats relatifs aux taux de recyclage de 0,5, 2 et 5 sont donnés en ANNEXE H.

- Traitement des cas avec  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$  et  $T_R = 0,5 ; 1 ; 2 \text{ et } 5$  :

Les débits  $Q_{i,min}$  obtenus en fonction du taux de recyclage et du RAC traité sont présentés sur la Figure IV-13. Il apparaît que contrairement aux cas où  $K_{i,max,NH_4^+}$  est égale à 6  $\text{gN.L}^{-1}$ , la zone optimale pour la désorption de l’ammoniac correspond au RAC n°1 et ce, quelle que soit la valeur de  $T_R$ . De plus, les débits  $Q_{i,min}$  minimaux obtenus à l’issue de l’étude des cas d’inhibition identifiés pour une valeur de  $K_{i,max,NH_4^+}$  de 7  $\text{gN.L}^{-1}$  (Figure IV-12) sont en moyenne trois fois inférieurs aux débits minimaux estimés lorsque  $K_{i,max,NH_4^+}$  est fixée à 6  $\text{gN.L}^{-1}$  (Figure IV-12).

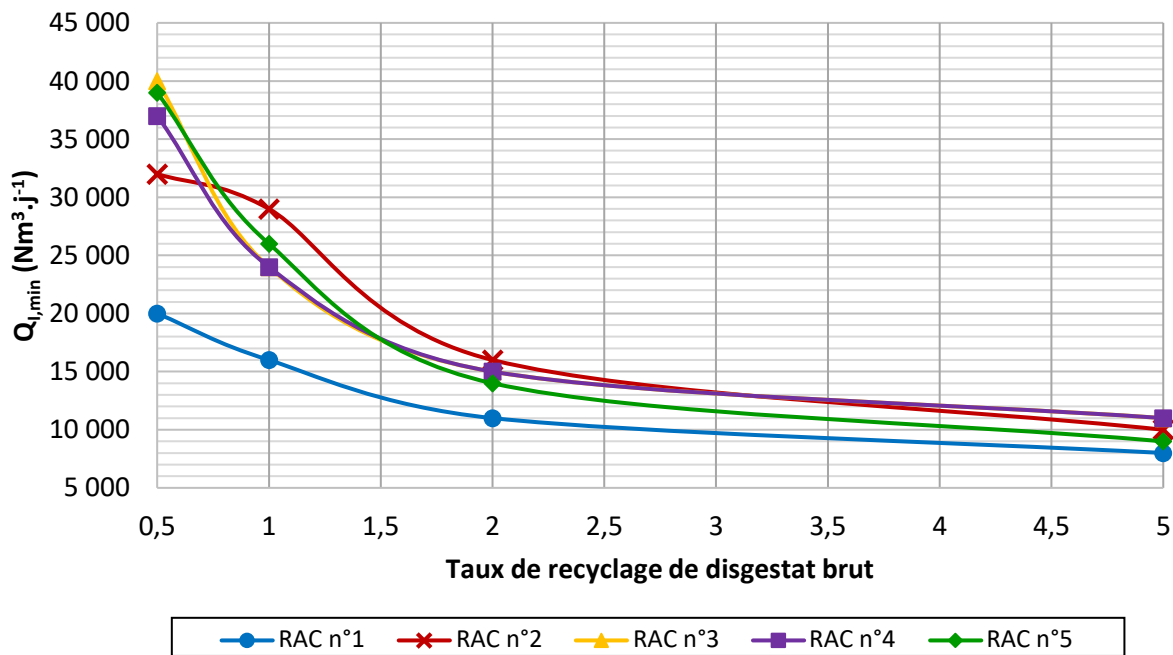


Figure IV-13 : Évolutions du débit  $Q_{i,min}$  nécessaire au traitement de l’ammoniac des cas d’inhibition de la configuration n°1 pour  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité

Les résultats des simulations intégrant la valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  de  $7 \text{ gN.L}^{-1}$  ne sont pas détaillés car les influences sur les valeurs de  $Q_{i, \min}$  du taux de recyclage et de la zone de désorption de l'ammoniac sont les mêmes que celle que soit la valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ . Par exemple, à mesure que le taux de recyclage augmente, les compositions et pH des RAC s'homogénéisent et les effets de l'injection de biogaz pour la désorption d'ammoniac tendent à être les mêmes quel que soit le RAC traité. C'est pour cela que les débits  $Q_{i, \min}$  obtenus lorsque  $T_R = 5$  sont proches (Figure IV-13).

La zone optimale pour la désorption de l'ammoniac correspond au RAC n°1 et ce, quelle que soit la valeur de  $T_R$  (Figure IV-13) car la quantité d'ammoniac à retirer du méthaniseur pour que celui fonctionne n'est pas assez grande pour qu'il soit plus intéressant de traiter le RAC n°5 malgré l'accentuation de l'inhibition à l'ammoniac libre et la baisse de la concentration en méthanogène dans le courant de recyclage que cela induit.

- Traitement du cas où  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}} = 8 \text{ gN.L}^{-1}$  et  $T_R = 0,5$  :

La valeur du débit  $Q_{i, \min}$  évaluée pour le traitement de ce cas d'inhibition est la plus faible que la méthode de dichotomie puisse donner à savoir  $1\,000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ . Une étude plus poussée a révélé qu'il est en réalité possible d'éviter l'inhibition totale des processus de digestion du cas présent sans avoir à traiter l'ammoniac. Pour ce faire il est simplement nécessaire d'augmenter le débit de biogaz normalement injecté pour le mélange de la matière dans le RAC n°1, en le passant de  $400 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$  à  $600 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$ . La hausse de pH résultant de l'augmentation de ce débit et de la valeur du coefficient de transfert global  $k_{La1}$  permettrait de diminuer la concentration en ammoniac total dans le RAC n°1 du simple fait de l'équilibre liquide-gaz qui s'opérerait entre une concentration en ammoniac libre dissout plus importante et le ciel gazeux du réacteur.

D'un point de vue procédé, ce résultat souligne que, de par son influence sur les limitations au transfert de matière, l'agitation du milieu de digestion peut potentiellement permettre d'éviter l'inhibition total des processus de digestion. Ce résultat réaffirme également la nécessité de calibrer le paramètre  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  qui a un impact considérable sur l'étude et l'estimation de la faisabilité de la technique de désorption in-situ. Contrairement aux cas où  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  est fixé à 6 ou  $7 \text{ gN.L}^{-1}$ , le traitement du cas d'inhibition où  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  est égale à  $8 \text{ gN.L}^{-1}$  fait appel à un débit d'injection de biogaz raisonnable.

### IV.5.3. Influence de la composition du biogaz injecté sur l'évaluation de $Q_{i, \min}$

Les résultats des parties précédentes attestent que la concentration en  $\text{CO}_2$  dissout dans le milieu de digestion a un rôle primordial dans les niveaux des inhibitions à l'ammoniac et dans sa désorption in-situ.

Il paraît alors pertinent d’étudier l’influence de la composition en CO<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub> du courant de biogaz injecté pour la désorption de l’ammoniac sur l’estimation du débit Q<sub>i,min</sub>. Cette partie aborde donc l’étude du traitement des cas d’inhibition correspondant à la configuration n°1 pour deux compositions de biogaz différentes :

- un courant de CH<sub>4</sub> pur (G<sub>CO<sub>2</sub>,l,n</sub> = 0 mol.L<sup>-1</sup> et G<sub>CH<sub>4</sub>,l,n</sub> = 0,037 mol.L<sup>-1</sup>) ;
- un courant de CO<sub>2</sub> pur (G<sub>CO<sub>2</sub>,l,n</sub> = 0,037 mol.L<sup>-1</sup> et G<sub>CH<sub>4</sub>,l,n</sub> = 0 mol.L<sup>-1</sup>).

Les mêmes effets de la composition du biogaz sur la valeur de Q<sub>i,min</sub> ont été constatés pour toutes les valeurs de K<sub>i,max,NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> étudiées précédemment. Ces effets sont davantage visibles sur les résultats correspondant à l’étude des cas d’inhibition intégrant une constante K<sub>i,max,NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> de 7 gN.L<sup>-1</sup>. Ces résultats sont donc présentés et discutés. La Figure IV-14 illustre les évolutions de Q<sub>i,min</sub> en fonction de T<sub>R</sub> et du RAC traité lorsque le gaz d’extraction est du CH<sub>4</sub> pur tandis que la Figure IV-15 représente ces évolutions lorsque le gaz d’extraction est du CO<sub>2</sub> pur.

La courbe en pointillé apparaissant sur ces figures se rapporte aux débits Q<sub>i,min</sub> minimaux obtenus pour un traitement au niveau du RAC n°1 lorsque les concentrations en CO<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub> du biogaz utilisé pour la désorption de l’ammoniac sont égales à celles du débit de biogaz total sortant du méthaniseur. La courbe en pointillé permet donc de montrer si, en fonction du taux de recyclage, la variation de la composition du biogaz injecté a un impact sur les zones optimales de la désorption de l’ammoniac.

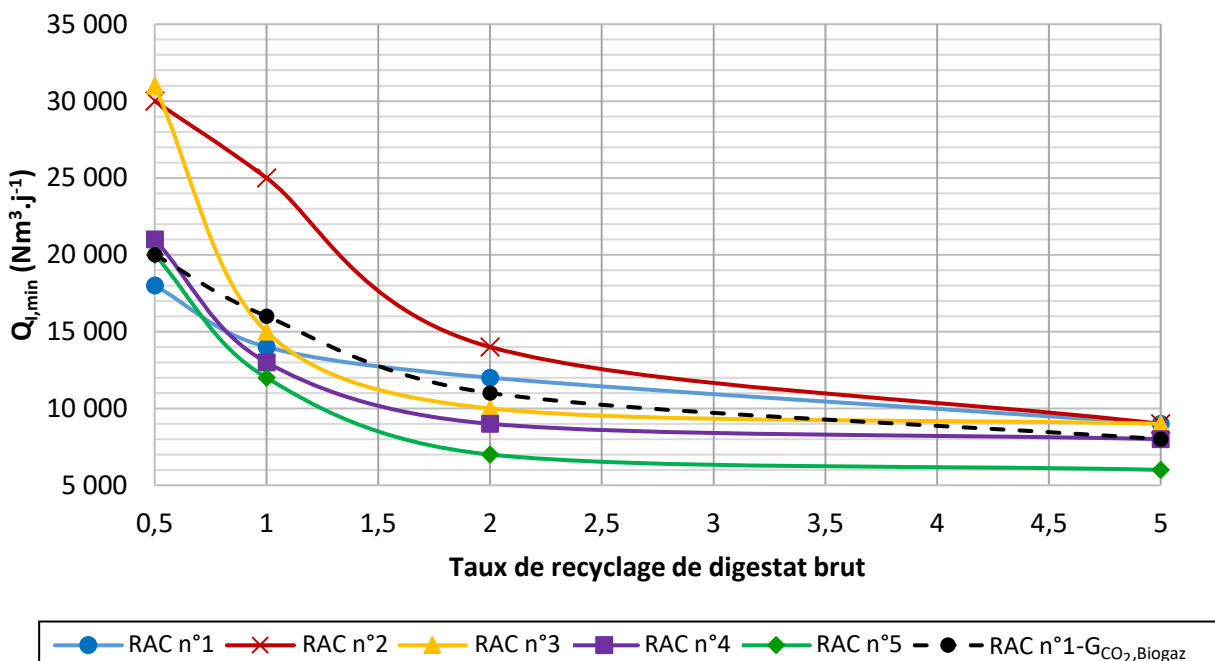


Figure IV-14 : Évolutions du débit de méthane pur Q<sub>i,min</sub> nécessaire au traitement de l’ammoniac des cas d’inhibition de la configuration n°1 pour K<sub>i,max,NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> = 7 gN.L<sup>-1</sup> en fonction de T<sub>R</sub> et du RAC traité

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

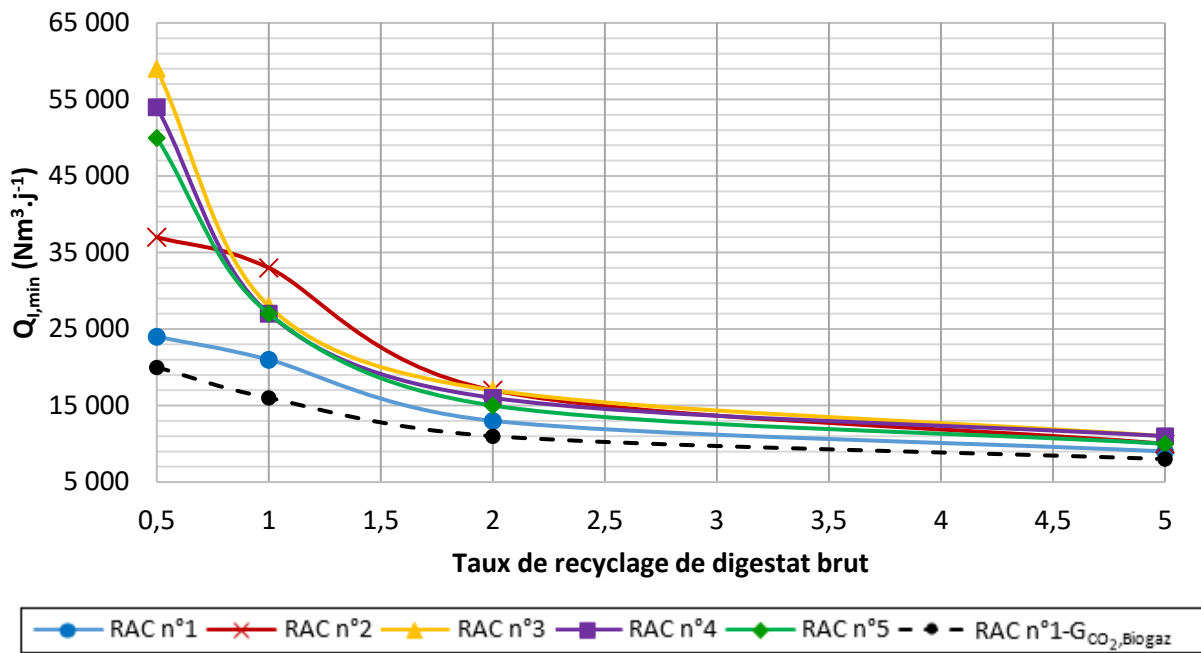
D'après la Figure IV-14, l'utilisation de biogaz sans CO<sub>2</sub> permet une réduction des Q<sub>I,min</sub> minimaux de 10% à 36% suivant le taux de recyclage de digestat. Outre la diminution de la sursaturation en CO<sub>2</sub> du milieu de digestion déjà causée par l'injection d'un fort débit de biogaz pour la désorption de l'ammoniac, l'utilisation d'un courant gazeux exempt de CO<sub>2</sub> a pour conséquence, d'après la loi de Henry, la désorption d'une fraction supplémentaire de CO<sub>2</sub>. Cette désorption engendre alors une forte hausse du pH du milieu de digestion du RAC traité. L'augmentation du potentiel d'extraction de l'ammoniac résultant de cette élévation de pH est telle qu'à partir d'une valeur de T<sub>R</sub> de 1, il est plus intéressant de traiter le RAC n°5 malgré l'inhibition complète de l'activité des méthanogènes que cela induit dans ce réacteur.

En effet, le Tableau IV-13 présente les résultats de la simulation de la désorption de l'ammoniac dans le RAC n°5 pour un taux de recyclage de 1. La désorption de l'ammoniac dans ce RAC donne lieu à une inhibition complète des méthanogènes (I<sub>NH3</sub> = 0). Néanmoins, grâce au recyclage de digestat qui apporte de la biomasse dans l'intrant, le fonctionnement global du méthaniseur reste possible. Le débit de méthane de 105 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> issu du RAC n°5 provient de l'étape d'hydrolyse/acidogenèse qui se produit dans ce RAC et de la désorption de méthane contenu dans le courant de matière en sortie du RAC n°4. Cela soulève par ailleurs la question d'un surdimensionnement du méthaniseur car dans cette configuration, le RAC n°5 joue principalement le rôle d'une unité d'extraction.

**Tableau IV-13 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°5 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{I,min} = 12\,000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$  avec  $G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $G_{CH_4,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$**

N° RAC	pH	X <sub>bm</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	S <sub>N</sub> (gN.kg <sup>-1</sup> )	S <sub>A</sub> (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	S <sub>Cl</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	I <sub>pH</sub>	I <sub>NH<sub>3</sub></sub>	I <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>	I <sub>Global</sub>
1	6,98	2,78	3,93	2,94	0,21	1 462	0,98	1,00	0,54	0,53
2	7,22	3,31	4,30	0,37	0,25	977	1,00	0,82	0,46	0,38
3	7,34	3,49	4,58	0,37	0,26	631	1,00	0,53	0,41	0,22
4	7,43	3,49	4,78	1,04	0,25	437	0,99	0,29	0,39	0,11
5	8,12	3,18	4,38	4,75	0,07	105	0,78	0,00	1,00	0,00
Total						3 610				

Bien que les observations et les conclusions tirées précédemment sont spécifiques au substrat et aux paramètres cinétiques considérés dans le modèle, les débits Q<sub>I,min</sub> restent élevés même lorsqu'une injection de méthane pur est considérée. Or, l'utilisation d'un gaz sans CO<sub>2</sub> générerait des coûts supplémentaires à cause, par exemple, d'une étape de traitement du biogaz en amont de son injection dans le méthaniseur.



**Figure IV-15 : Évolutions du débit de CO<sub>2</sub> pur  $Q_{i,min}$  nécessaire au traitement de l'ammoniac des cas d'inhibition de la configuration n°1 pour  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité**

Par rapport à l'utilisation d'un courant de biogaz dont la composition est égale à la composition du débit de biogaz total sortant du méthaniseur ( $G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$  et  $G_{CH_4,l,n} = G_{CH_4,Biogaz}$ ), l'utilisation de CO<sub>2</sub> pur n'a, en revanche, aucune influence sur la zone optimale de la désorption de l'ammoniac (Figure IV-15). Le RAC n°1 reste la zone du méthaniseur dans laquelle la désorption de l'ammoniac requiert le débit  $Q_{i,min}$  le plus faible quelque soit la valeur de  $T_R$ . L'utilisation de CO<sub>2</sub> pur permet de limiter la désorption de CO<sub>2</sub> et la montée de pH résultant de l'injection de biogaz dans un RAC donné. Or, comme il a déjà été expliqué, ce phénomène permet d'atténuer les inhibitions à l'ammonium survenant dans le RAC n°1. C'est pour cela que les débits  $Q_{i,min}$  correspondant au traitement du RAC n°1 avec du CO<sub>2</sub> pur sont tous supérieurs aux débits  $Q_{i,min}$  trouvés lorsque le biogaz injecté est à la composition du débit de biogaz total sortant du méthaniseur (Figure IV-15).

L'étude du traitement des scénarios d'inhibition associés à la configuration de RAC en série n°1 a permis d'appréhender les impacts que peuvent avoir les paramètres opératoires que sont la zone d'injection, le taux de recyclage de digestat et la composition du biogaz injecté sur les phénomènes d'inhibition à l'ammoniac et sur son extraction. Les mêmes études ont pu être appliquées à la configuration n°2.

## IV.6. Étude de la désorption de l'ammoniac dans la configuration de RAC en série n°2

Cette partie expose les études de la désorption de l'ammoniac dans les scénarios d'inhibition associés à la configuration n°2, identifiés dans la section IV.2.2. Les conditions de simulation du fonctionnement de l'ARKOMETHA® associées à ces scénarios sont rassemblées dans la partie IV.2.1. Selon le même principe que dans la partie précédente, pour chaque cas d'inhibition ( $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  et  $T_R$ ), le débit de  $Q_{l, \min}$  est évalué en fonction de la zone du méthaniseur traitée et de la composition en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  du courant de biogaz injecté. Les débits totaux de méthane ( $q_{\text{CH}_4}$ ) associés à chaque valeur de  $Q_{l, \min}$  sont présentés en ANNEXE I.

Afin d'observer les inhibitions responsables du dysfonctionnement du digesteur dans le cadre de la configuration n°2, les simulations du passage d'un fonctionnement normal à un fonctionnement inhibé suite à la diminution du débit de biogaz injecté en dessous de  $Q_{l, \min}$  ont été réalisées pour chaque cas d'inhibition. Les conclusions faites quant à l'apparition des inhibitions totales des processus biologiques sont les mêmes que lorsque la configuration de RAC en série n°1 est considérée. Dans un souci de synthèse ces résultats ne sont donc pas détaillés ici, seules les interprétations majeures des résultats sont rappelées.

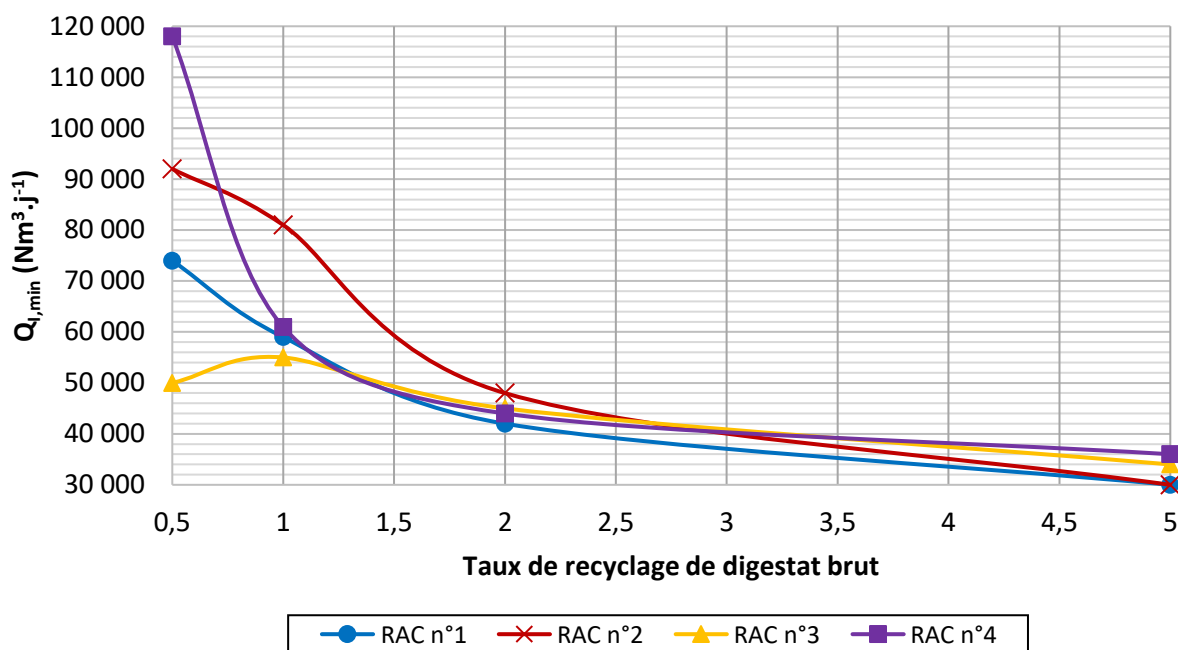
Quel que soit le RAC traité et le taux de recyclage considéré, l'inhibition qui déclenche l'inhibition totale des processus biologiques dans l'ensemble du méthaniseur est l'inhibition à l'ammonium causant en premier lieu l'acidification du RAC n°1. En effet, lors des simulations de la diminution du débit de biogaz ( $Q_{l, \min}$ ) l'augmentation progressive de la concentration en ammoniac total au sein du digesteur impacte en premier lieu les deux premiers RAC qui contiennent les milieux les plus acides du méthaniseur favorisant la formation de l'ion ammonium. L'inhibition du RAC n°1 engendre ensuite une inhibition en cascade des RAC suivants et ce malgré les plus grands volumes des RAC n°3 et 4. Enfin, ce résultat peut être lié à l'importante concentration en ammoniac déjà présent dans l'intrant qui est de  $2,5 \text{ gN.kg}^{-1}$ .

### IV.6.1. Influence de $T_R$ et de la zone du méthaniseur traitée sur l'évaluation de $Q_{l, \min}$

Les premières discussions portent sur les influences du choix du RAC dans lequel est désorbé l'ammoniac et du taux de recyclage de digestat brut sur l'estimation de la valeur de  $Q_{l, \min}$ . Dans cette étude, les concentrations en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  du biogaz injecté pour la désorption de l'ammoniac sont égales à celles du biogaz total sortant du méthaniseur.

- Traitement des cas avec  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  et  $T_R = 0,5 ; 1 ; 2$  et  $5$  :

La Figure IV-16 illustre les évolutions des différents débits  $Q_{i, \min}$  obtenus en fonction de  $T_R$  et du RAC traité. Elle met en lumière la possibilité de traiter l'ammoniac et d'éviter l'arrêt des processus de digestion dans la configuration n°2 mais montre également que cela requiert des débits de biogaz supérieurs aux débits trouvés lors de l'étude de la configuration n°1 (Figure IV-12).



**Figure IV-16 : Évolutions du débit  $Q_{i, \min}$  nécessaire au traitement de l'ammoniac des cas d'inhibition de la configuration n°2 pour  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité**

D'après la Figure IV-12, comme dans le cadre de la configuration n°1, l'ordre de grandeur des valeurs de  $Q_{i, \min}$  diminue avec l'augmentation du taux de recyclage. De plus contrairement à la configuration n°1, le dernier RAC de la configuration (ici le RAC n°4) n'apparaît jamais comme le compartiment optimal où traiter l'ammoniac et ce en raison de l'accentuation de l'inhibition à l'ammoniac libre intervenant dans ce RAC lorsque celui-ci est traité. Il apparaît également que pour une valeur de  $T_R$  de 0,5 ou 1 le débit  $Q_{i, \min}$  le plus faible correspond au traitement du RAC n°3 tandis que pour un taux de recyclage de 2 ou 5, le débit  $Q_{i, \min}$  minimal est obtenu lorsque le RAC n°1 est traité.

Pour comprendre cela, les résultats des simulations de l'étude du fonctionnement du méthaniseur et de la désorption de l'ammoniac en considérant un taux de recyclage de 1 sont discutés.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

Tout d'abord, malgré l'effet bénéfique que peut avoir l'augmentation du pH résultant de l'injection d'un fort débit de biogaz dans les RAC n°1 et 2, les débits  $Q_{l,min}$  associés respectivement au traitement de l'un et l'autre des RAC sont supérieurs à ceux trouvés dans la configuration n°1. Les résultats associés au traitement de ces deux RAC sont présentés dans le Tableau IV-14 et le Tableau IV-15. Le temps de séjour de la biomasse méthanogène dans les RAC n°1 et 2 de la seconde configuration sont plus faibles que dans la configuration n°1. Les méthanogènes contenus dans les RAC n°1 et 2 de la configuration n°2 sont donc plus sensibles aux phénomènes d'inhibition réduisant leur vitesse de croissance au regard du temps de passage réduit de la matière dans ces RAC. Il est donc nécessaire de désorber plus d'ammoniac hors des milieux des RAC n°1 et 2 dans la configuration n°2 que dans la configuration n°1.

**Tableau IV-14 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{l,min} = 59\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,32	2,32	3,37	6,96	0,07	829	1,00	0,82	0,70	0,58
2	7,05	2,94	3,62	1,85	0,19	706	0,99	1,00	0,52	0,51
3	7,21	3,43	4,04	0,31	0,24	1 091	1,00	0,87	0,38	0,33
4	7,42	3,38	4,49	0,83	0,24	1 042	0,99	0,39	0,29	0,11
Total						3 669				

**Tableau IV-15 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{l,min} = 81\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	5,49	1,75	3,50	14,62	0,04	229	0,26	1,00	0,47	0,12
2	7,33	2,58	3,22	6,22	0,07	991	1,00	0,84	0,80	0,67
3	7,18	3,38	3,67	0,22	0,21	1 255	1,00	0,94	0,55	0,52
4	7,38	3,43	4,16	0,17	0,23	1 161	1,00	0,56	0,42	0,23
Total						3 637				

Lorsque  $T_R$  est égale à 0,5 ou 1 et que la désorption de l'ammoniac a lieu dans le RAC n°3, grâce à la répartition des volumes des RAC de la configuration n°2, une production de méthane correcte est atteinte malgré les fortes inhibitions globales de l'activité des méthanogènes dans les RAC n°1 et 2 (Tableau IV-16). Lorsque  $T_R$  passe à 2, le RAC n°3 ne fonctionne plus si les RAC 1 et 2 sont inhibés. Du fait de l'accentuation de l'inhibition à l'ammoniac libre dans le RAC n°3 quand ce dernier est traité, il devient alors plus intéressant de procéder à la désorption de l'ammoniac depuis les RAC n°1 et 2. Les tableaux de résultats relatifs aux taux de recyclage de 0,5, 2 et 5 sont également fournis en ANNEXE J.



**Tableau IV-16 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{l,min} = 55\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	5,47	1,76	3,52	14,94	0,04	226	0,25	1,00	0,45	0,11
2	5,19	1,73	3,63	18,28	0,02	151	0,15	1,00	0,40	0,06
3	7,39	2,94	3,66	6,97	0,08	1 657	0,99	0,63	0,62	0,39
4	7,37	3,46	4,21	0,50	0,23	1 500	1,00	0,55	0,38	0,21
Total						3 535				

**Tableau IV-17 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 1$  ;  $Q_{l,min} = 61\ 000 \text{ Nm}^3.\text{j}^{-1}$**

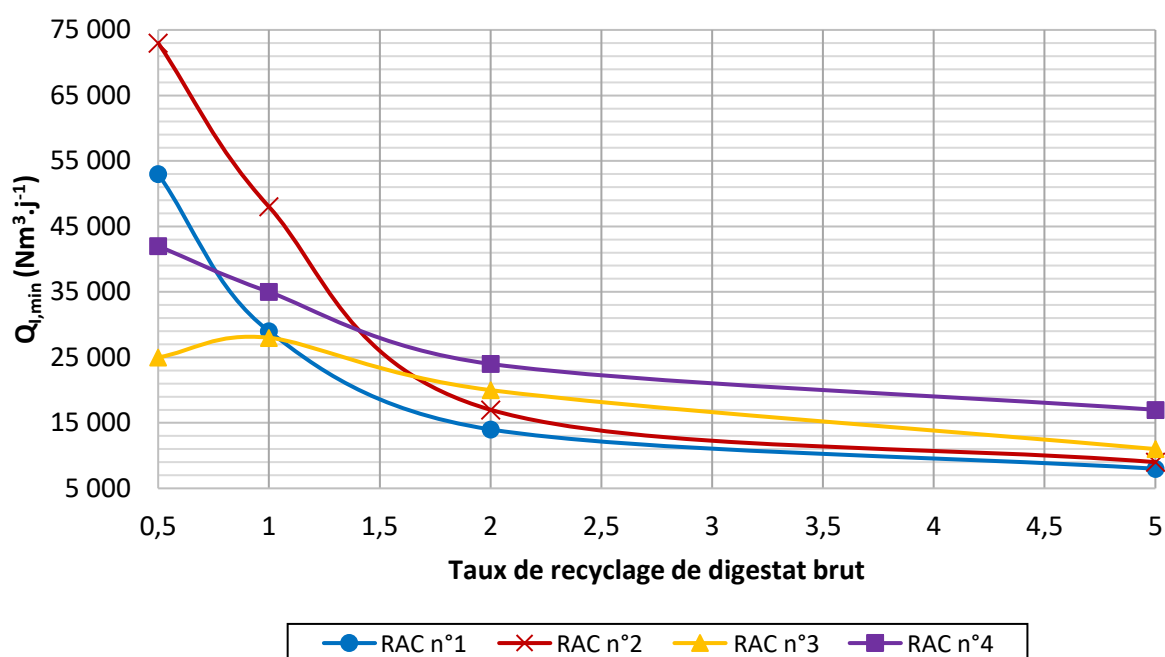
N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	5,32	1,73	3,09	13,66	0,03	200	0,19	1,00	0,70	0,13
2	5,13	1,72	3,20	16,24	0,02	160	0,13	1,00	0,65	0,09
3	6,97	3,12	3,76	2,69	0,20	1 779	0,98	1,00	0,45	0,44
4	7,65	3,37	3,42	0,80	0,14	1 360	0,96	0,17	0,89	0,15
Total						3 499				

Par ailleurs, il peut être noté que dans cette configuration, la majorité de la production de méthane provient des RAC dédiés à la phase de méthanogenèse, les RAC n°3 et 4, ce qui est cohérent vis-à-vis de la littérature (Dooms et al., 2018).

- Traitement des cas avec  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$  et  $T_R = 0,5 ; 1 ; 2$  et  $5$  :

La Figure IV-17 regroupe l'ensemble des débits  $Q_{l,min}$  obtenus lors de l'étude du traitement des cas d'inhibition intégrant une valeur  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  égale à  $7 \text{ gN.L}^{-1}$ . Les débits  $Q_{l,min}$  minimaux associés au traitement du RAC n°3 ( $T_R = 0,5$  et  $1$ ) et du RAC n°1 ( $T_R = 2$  et  $5$ ) sont respectivement deux et trois fois plus faibles que ceux obtenus lorsque  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  était égale à  $6 \text{ gN.L}^{-1}$  (Figure IV-16). Cette observation reflète une fois de plus l'importance de la calibration de ce paramètre pour l'évaluation des conditions optimales de la désorption de l'ammoniac.

De même que lorsque  $K_{i_{max,NH_4^+}}$  est égale à  $6 \text{ gN.L}^{-1}$ , il apparaît que la zone optimale pour le traitement de l'ammoniac pour des taux de recyclage de  $0,5$  et de  $1$  correspond au RAC n°3. Il s'avère également qu'en raison des inhibitions à l'ammoniac intervenant dans le RAC n°3 cette zone devient le RAC n°1 quand le taux de recyclage passe à  $2$  ou  $5$ .



**Figure IV-17 : Évolutions du débit  $Q_{i,min}$  nécessaire au traitement de l'ammoniac des cas d'inhibition de la configuration n°2 pour  $K_{i,max,NH_4^+} = 7gN.L^{-1}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité**

Que cela soit pour l'une ou l'autre valeur de constante d'inhibition, les débits d'injection  $Q_{i,min}$  sont plus élevés dans le cas de la configuration n°2 que dans le cas de la configuration n°1.

#### IV.6.2. Influence de la composition du biogaz injecté sur l'évaluation de $Q_{i,min}$

L'influence de la composition en  $CO_2$  et en  $CH_4$  du courant de biogaz injecté pour la désorption de l'ammoniac est évaluée sur chaque cas d'inhibition de la configuration n°2 en estimant pour chaque cas la valeur de  $Q_{i,min}$  pour deux compositions de biogaz différentes :

- un courant de  $CH_4$  pur ( $G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $G_{CH_4,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;
- un courant de  $CO_2$  pur ( $G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $G_{CH_4,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Les résultats présentés ci-après se rapportent à l'étude des cas d'inhibition intégrant une constante  $K_{i,max,NH_4^+}$  de  $7 \text{ gN.L}^{-1}$ . La Figure IV-19 et la Figure IV-18 représentent les évolutions de  $Q_{i,min}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité lorsque le gaz d'extraction est du  $CH_4$  pur et du  $CO_2$  pur. La courbe en pointillé apparaissant sur ces figures se rapporte aux débits  $Q_{i,min}$  minimaux obtenus pour un traitement au niveau du RAC n°3 (pour  $T_R = 0,5$  et  $1$ ) et du RAC n°1 (pour  $T_R = 2$  et  $5$ ) lorsque les concentrations en  $CO_2$  et en  $CH_4$  du biogaz utilisé pour la désorption de l'ammoniac sont égales à celles du débit de biogaz total sortant du méthaniseur.

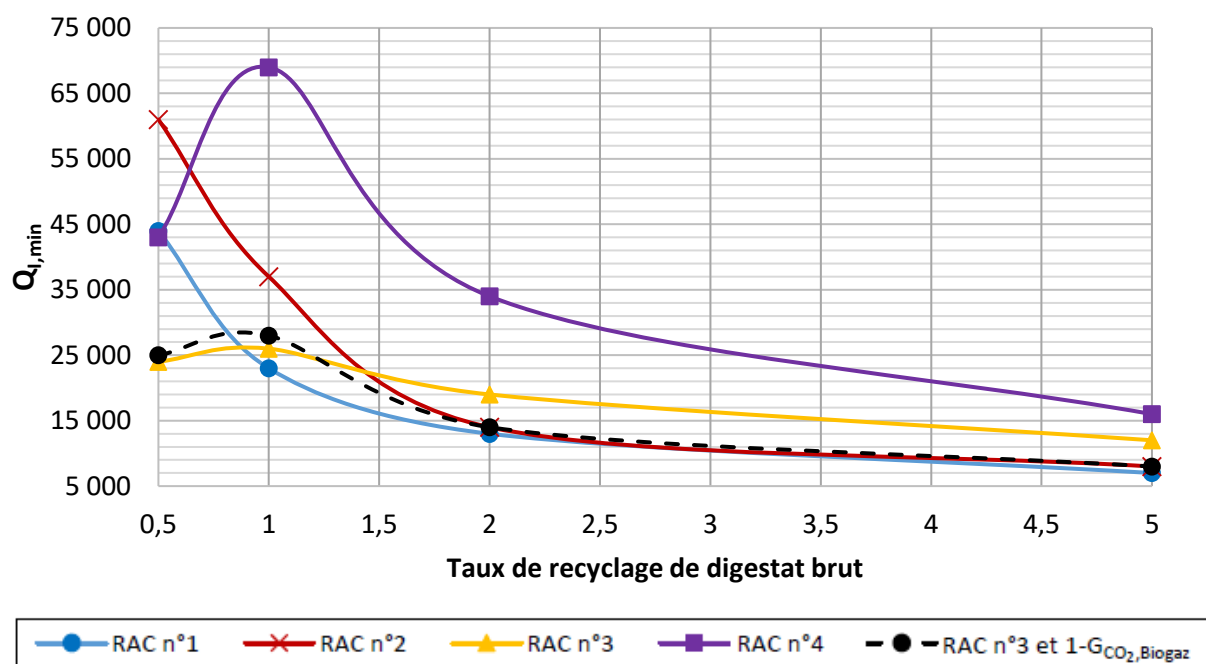


Figure IV-19 : Évolutions du débit de méthane pur  $Q_{i,min}$  nécessaire à la désorption de l'ammoniac des cas d'inhibition de la configuration n°2 pour  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité

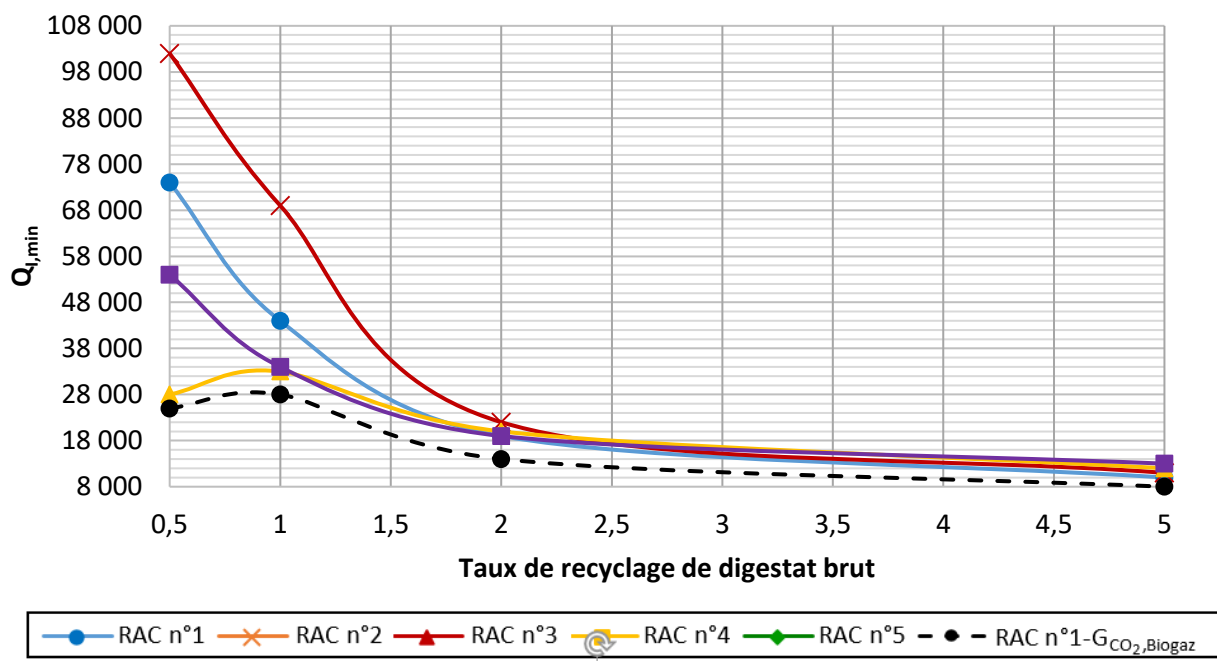


Figure IV-18 : Évolutions du débit de CO<sub>2</sub> pur  $Q_{i,min}$  nécessaire à la désorption de l'ammoniac des cas d'inhibition de la configuration n°2 pour  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$  en fonction de  $T_R$  et du RAC traité

Contrairement à la configuration n°1, il apparaît que l'injection d'un courant de méthane pur a peu d'influence sur les valeurs minimales des débits  $Q_{l,min}$  obtenues pour chaque taux de recyclage (Figure IV-19). Cela signifie que l'absence de  $CO_2$  dans le courant injecté n'a pas d'influence sur les caractéristiques des milieux des RAC traités (alcalinité, pH) car la concentration en carbone inorganique dissout de ces milieux est déjà très faible. Par ailleurs, l'injection d'un courant de  $CO_2$  pur a un impact négatif sur les valeurs minimales de  $Q_{l,min}$  et ce quel que soit le taux de recyclage (Figure IV-18). En effet, l'utilisation de  $CO_2$  pur réduit la hausse de pH induite par l'injection de biogaz ce qui est favorable à la formation de l'ammonium, responsable de l'inhibition déclenchant l'inhibition totale des processus de méthanisation. Enfin, la zone optimale pour la désorption de l'ammoniac ne semble pas dépendre de la composition du biogaz injecté.

### IV.7. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la faisabilité de la méthode de désorption in-situ de l'ammoniac envisagée par la société ARKOLIA Énergies et dont l'objectif est de pallier au risque de dysfonctionnement du procédé suite à l'apparition de fortes inhibitions à l'ammoniac.

Pour cela, la digestion d'un substrat agricole azoté dans des conditions de fonctionnement représentatives de celles mise en œuvre au sein du méthaniseur ARKOMETHA® a été simulé pour différentes valeurs de constante d'inhibition  $K_{i,max,NH_4^+}$  (6, 7 et 8  $gN.L^{-1}$ ) et différents taux de recyclage de digestat brut (0,5, 1, 2 et 5). Deux configurations de RAC en série ont été considérées pour représenter l'écoulement et la compartimentation de la matière au sein du digesteur : cinq RAC de volumes identiques décrivant un écoulement piston ; deux RAC dédiés à la phase d'hydrolyse suivis de deux RAC de plus grands volumes dédiés à la phase de méthanogénèse. Ces simulations ont permis d'apprécier les différences de performance et de comportement des deux configurations de réacteurs. Il est en effet apparu que le mode d'écoulement piston de la première configuration améliore la productivité du méthaniseur. Dans la seconde configuration, la répartition des temps de séjour permet au méthanogène de supporter une plus forte concentration en ammoniac. Cette dernière observation se retrouve dans la littérature où divers auteurs rapportent que le recours aux méthaniseurs multi-étapes permet effectivement d'accroître la stabilité de la phase de méthanogénèse (Dooms et al., 2018; Janesch et al., 2021; Srisowmeya et al., 2020).

Ces simulations ont par ailleurs mené à l'identification de scénarios de dysfonctionnement voire d'arrêt du procédé causés en premier lieu par de fortes inhibitions à l'ammonium puis par l'inhibition au pH des méthanogènes. Ce phénomène, intervenant dès le premier RAC de chaque configuration, est en partie la conséquence de la forte concentration en ammoniac de l'intrant considéré. L'étude du traitement in-situ de l'ammoniac de chaque scénario a alors consisté à rechercher le débit minimal de biogaz ( $Q_{l,min}$ ), sans ammoniac, à injecter dans le milieu de digestion afin d'éviter l'inhibition totale des processus de méthanisation.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

---

Sur la base de l'étude du traitement d'un scénario donné ( $T_R$ , configuration de RAC en série et  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  fixés), une première discussion a porté sur l'influence du coefficient de transfert ( $k_{L,a}$ ) et de la constante d'inhibition seuil ( $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ ) sur l'évaluation du débit  $Q_{i,\min}$ . La deuxième partie de ce travail a été d'observer les influences sur la valeur de  $Q_{i,\min}$  des paramètres opératoires que sont le taux de recyclage de digestat brut, la composition en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  du débit du biogaz injecté pour la désorption de l'ammoniac et la zone du méthaniseur traitée.

Il est important de préciser que les résultats de l'ensemble de ces études dépendent à la fois des paramètres du modèle et de la composition de l'intrant considéré. Ces résultats montrent néanmoins qu'il est théoriquement possible de procéder à la désorption in-situ de l'ammoniac au sein de l'ARKOMETHA® et ainsi éviter une inhibition totale des processus de digestion et un dysfonctionnement du méthaniseur.

Néanmoins, il apparaît que les valeurs des paramètres cinétiques du modèle que sont le coefficient de transfert global  $k_{L,a}$  et la constante d'inhibition  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  ont une influence particulièrement élevée sur l'estimation du débit de biogaz  $Q_{i,\min}$ . Ces paramètres cinétiques ne sont probablement pas les seuls paramètres ayant un impact sur l'estimation de ce débit de biogaz. Toutefois, ce sont ceux dont la calibration reste la plus incertaine du fait d'un manque de données bibliographiques relatant l'identification de ces paramètres dans des conditions de digestion en voie sèche de substrats agricoles (conditions simulées dans ces travaux). Par ailleurs, il a été montré que la modification des limitations au transfert de matière liquide-gaz, induites par l'augmentation du débit de biogaz injecté pour la désorption d'ammoniac, entraîne une désorption de  $\text{CO}_2$ . Ce phénomène provoque, dans le milieu du RAC traité, une augmentation du pH qui, du fait d'un déplacement de l'équilibre acido-basique du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  vers la formation de  $\text{NH}_3$ , conduirait à une modification des effets d'inhibition à l'ammoniac et à l'ammonium et pourrait perturber l'activité de la biomasse méthanogène. D'un point de vue procédé, ces résultats signifient que le niveau d'agitation de la matière dans le méthaniseur, conditionné par le débit de biogaz injecté dans le milieu de digestion et traduit par la valeur de  $k_{L,a}$ , peut avoir une influence sur les inhibitions à l'ammoniac.

D'autre part, comme il est résumé dans les Tableau IV-18 et Tableau IV-19, les études réalisées dans ce chapitre montrent que le débit de biogaz nécessaire à la désorption de l'ammoniac et au bon fonctionnement du méthaniseur ( $Q_{i,\min}$ ) varie selon la zone du méthaniseur traitée et selon le taux de recyclage de digestat brut du procédé. Il a notamment été montré que dans la configuration de RAC en série n°1 la zone optimale de désorption de l'ammoniac est le RAC n°1 tandis que dans la configuration n°2 cette zone correspond au RAC n°3. Une simulation, non détaillée dans ce manuscrit a également révélé qu'il n'est pas optimal de traiter l'ensemble des RAC en même temps car cela demande un débit  $Q_{i,\min}$  supérieur au traitement des zones optimales énoncées précédemment.

## Chapitre IV – Étude du traitement in-situ de l'ammoniac lors du fonctionnement de l'ARKOMETHA®

De plus, au regard du faible impact de la composition en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> du gaz injecté pour la désorption de l'ammoniac sur l'évaluation du débit  $Q_{l,min}$ , le biogaz épuré en ammoniac peut être directement injecté dans le milieu de digestion sans séparer le méthane du CO<sub>2</sub>.

Malgré des incertitudes sur les valeurs des paramètres  $k_{La}$  et  $K_{i,max,NH_4^+}$  et bien que les résultats obtenus tout au long de ce chapitre soient propres à la composition de l'intrant et aux valeurs des paramètres cinétiques du modèle considérés, les débits  $Q_{l,min}$  minimaux déterminés restent globalement très élevés (Tableau IV-18 et Tableau IV-19). Ils sont notamment bien supérieurs au débit total de biogaz normalement utilisé dans le fonctionnement nominal de l'ARKOMETHA® pour assurer le mélange de la matière. Pour le volume de méthaniseur considéré dans les simulations de ce chapitre, ce débit est égal à 2 000 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. La nécessité d'injecter de tels débits de biogaz au sein du méthaniseur pourrait remettre en cause la viabilité économique du procédé ; engendrer des conditions d'agitation défavorables à l'activité des micro-organismes (Serna-Maza et al., 2017); entraîner des problèmes d'éclaboussement et des modifications de la compartimentation de la matière au sein du digesteur.

**Tableau IV-18 : Débit  $Q_{l,min}$  minimaux correspondant aux traitements des cas d'inhibition de la configuration de RAC en série n°1 en fonction de  $K_{i,max,NH_4^+}$  et du taux de recyclage considérés**

Configuration n°1									
$T_R$	$K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$			$K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$			$K_{i,max,NH_4^+} = 8 \text{ gN.L}^{-1}$		
	RAC traité	$Q_{l,min}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$Q_{l,min}/V_{d,n}$ (Nm <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> .j <sup>-1</sup> )	RAC traité	$Q_{l,min}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$Q_{l,min}/V_{d,n}$ (Nm <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> .j <sup>-1</sup> )	RAC traité	$Q_{l,min}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$Q_{l,min}/V_{d,n}$ (Nm <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> .j <sup>-1</sup> )
0,5	1	46 000	144	1	20 000	63	1	600	2
1	1	46 000	144	1	16 000	50	-	-	-
2	5	36 000	122	1	11 000	34	-	-	-
5	5	26 000	97	1	8 000	25	-	-	-

**Tableau IV-19 : Débit  $Q_{l,min}$  minimaux correspondant aux traitements des cas d'inhibition de la configuration de RAC en série n°2 en fonction de  $K_{i,max,NH_4^+}$  et du taux de recyclage considérés**

Configuration n°2					
$T_R$	RAC traité	$K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$		$K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$	
		$Q_{l,min}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$Q_{l,min}/V_{d,n}$ (Nm <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$Q_{l,min}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$Q_{l,min}/V_{d,n}$ (Nm <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> .j <sup>-1</sup> )
0,5	3	50 000	119	25 000	59
1	3	55 000	131	28 000	67
2	1	42 000	249	14 000	83
5	1	30 000	178	8 000	48

Toutefois, il doit être souligné que pour chaque cas d'inhibition, le rapport du débit  $Q_{l,min}$  le plus faible obtenu par unité de volume de milieu traité ( $V_{d,n}$ ) (Tableau IV-18 et Tableau IV-19) est compris dans la gamme des rapports présents dans la littérature qui varie entre  $12 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$  (Bi et al., 2020) ;  $20 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$  (Yao et al., 2017b) ;  $50 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$  (Serna-Maza et al., 2017) et  $1\,440 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$  (Abouelenien et al., 2010). Ces gammes de valeurs sont évidemment relatives aux conditions opératoires des systèmes expérimentaux étudiés durant les différents travaux de recherche (substrat, taux de matière sèche, inoculum, température, pH et concentration en ammoniac total). Elles correspondent également à des expériences menées à l'échelle du laboratoire.

Enfin, des études complémentaires seraient nécessaires à une évaluation plus réaliste de la faisabilité de la technique de désorption de l'ammoniac envisagée par ARKOLIA Énergies. A partir de la caractérisation d'un intrant réel et à la suite d'une étape de calibration et de validation des paramètres clefs du modèle, ce dernier permettrait pour l'intrant considéré, de pleinement estimer le potentiel de la technique de désorption de l'ammoniac.

## Conclusion générale

---



## Conclusion générale

---

Malgré un fort potentiel de croissance, le développement de la filière de méthanisation agricole se heurte encore à un certain nombre de limitations. Parmi ces dernières, le risque de dysfonctionnement des procédés de méthanisation, associé à l'inhibition des processus de digestion par de fortes concentrations en ammoniac ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ), est le principal frein technique à l'exploitation de gisements azotés. Ces gisements, tels que les fumiers ovins, porcins ou encore avicoles sont présents en grand nombre en région Occitanie qui a donc fait le choix de financer un projet régional, nommé OCCIMETHA, afin de présenter des solutions industrielles à la gestion de l'ammoniac sur les procédés de méthanisation. Cette thèse, partie intégrante de ce projet, a été réalisée en collaboration avec la société Arkolia Énergies qui propose une solution technique de gestion de l'ammoniac au sein même de leur procédé en voie sèche ARKOMETHA®. Cette solution consiste à contrôler la concentration en ammoniac dissout dans le milieu de digestion par action sur la pression partielle en ammoniac gazeux dans le ciel du méthaniseur. Pour se faire, il est question d'injecter au sein du méthaniseur un débit de biogaz exempt d'ammoniac pour désorber une partie de l'ammoniac contenu dans le milieu de digestion et d'éviter ainsi le risque de dysfonctionnement.

L'objectif global de cette thèse a été d'étudier la faisabilité de la technique de désorption in-situ de l'ammoniac proposée par ARKOLIA Energies. Pour cela, un modèle de réacteur permettant de simuler le fonctionnement thermophile en voie sèche de l'ARKOMETHA® et la désorption in-situ de l'ammoniac a été réalisé. Ce modèle a notamment permis de simuler l'apparition de forts phénomènes d'inhibition à l'ammoniac lors de la digestion d'un substrat agricole azoté. L'étude et la simulation de la désorption de l'ammoniac a ainsi pu être appliquée à ce cas d'étude et la faisabilité de la technique de traitement de l'ammoniac proposée par ARKOLIA Énergies a pu être discutée.

Les principaux résultats et perspectives de ces travaux de thèse, en lien avec les différentes parties abordées dans ce manuscrit, sont détaillés ci-après.

En premier lieu, une étude bibliographique dresse l'état de l'art de la méthanisation agricole en France et en région Occitanie. Elle fait également état des connaissances actuelles des processus de digestion et des phénomènes d'inhibition à l'ammoniac pouvant intervenir lors de la digestion de substrats azotés. Dans cette partie, les techniques de séparation étudiées dans la littérature pour la gestion de l'ammoniac au sein des unités de méthanisation sont présentées et leur application aux procédés de digestion en voie sèche est discutée.

La deuxième partie de ces travaux est consacrée à la présentation et à l'étude du modèle biochimique mis en place pour cette thèse qui décrit les phénomènes majeurs régissant les processus de méthanisation en voie sèche (cinétiques microbiennes, cinétiques de transfert de matière, équilibres thermodynamiques). Ce modèle est une version simplifiée du modèle ADM1 et a été construit et proposé par les chercheurs du laboratoire DEEP de l'INSA de Lyon.

## Conclusion générale

---

La construction d'un modèle simplifié de l'ADM1 a notamment été motivé par la complexité analytique de caractérisation fine des milieux de digestion en voie sèche et la difficulté d'identifier les paramètres cinétiques du modèle indépendamment les uns des autres. Les hypothèses simplificatrices formulées sur la base de connaissance des systèmes de digestion en voie sèche du laboratoire DEEP conduisent alors à modèle biologique à deux étapes : une étape d'hydrolyse/acidogénèse, nommée DHA, au cours de laquelle les fractions facilement et difficilement dégradables de la matière particulaire de l'intrant sont converties en acétate, carbone inorganique, méthane et ammoniac ; puis une étape de méthanogénèse durant laquelle l'acétate est converti en méthane et carbone inorganique.

Dans ce modèle, l'effet d'inhibition de l'ammoniac libre sur la biomasse méthanogène est décrit par la fonction d'inhibition non-compétitive proposée dans l'ADM1. Cette fonction permet de calculer un facteur multiplicateur, variant entre 0 (inhibition totale) et 1 (aucune inhibition), qui impacte directement la vitesse de croissance des méthanogènes. Grâce à la définition de cas d'intrants agricoles types qu'il serait possible de retrouver en région Occitanie, réalisée par les bureaux d'études SOLAGRO (ANNEXE n°2), une étude d'analyse de sensibilité globale a été menée sur les paramètres cinétiques et de transfert du modèle afin d'estimer ceux qui ont le plus d'impact sur les sorties du modèle et qui, de ce fait requièrent un effort d'identification particulier. Cette étude a pour cela été basée sur des simulations de la digestion d'un intrant agricole type de la région Occitanie, composé majoritairement d'ensilage d'herbe, de menue de paille, de fumier bovin, de fiente de volaille et de lisiers porcin et bovin dans un méthaniseur assimilé à un réacteur parfaitement agité. L'analyse de sensibilité des paramètres du modèle est alors révélée que dans le cas où aucun phénomène d'inhibition à l'ammoniac est avéré, les paramètres cinétiques déterminant dans la description de la production de biogaz du méthaniseur sont les constantes de la cinétique d'hydrolyse. Cette étude de sensibilité souligne également l'importance de la calibration du coefficient de transfert global  $k_{La}$  dans la description du pH du milieu de digestion. Ce paramètre caractérise les cinétiques et les limitations aux transferts de matière liquide-gaz des composés solubles considérés dans ce modèle à savoir  $CH_4$ ,  $CO_2$  et  $NH_3$ . Les résultats de l'étude de sensibilité ont, en outre, permis de mettre en évidence la cohérence des réponses du modèle par rapport aux données bibliographiques décrivant l'hydrolyse comme étant l'étape cinétiquement limitante des procédés de digestion en voie sèche. Ils ont également montré l'importance de la calibration du paramètre de transfert  $k_{La}$  tant les limitations au transfert de matière peuvent advenir dans les milieux à forte teneur en matière sèche engendrant des sursaturations importantes d'acide ( $CO_2$ ) ou de composés inhibiteurs comme l'ammoniac.

Dans la continuité de ce deuxième chapitre, la capacité du modèle à simuler et à prévoir l'apparition de forts phénomènes d'inhibition à l'ammoniac durant la digestion de substrats azotés dans un méthaniseur ARKOMETHA® est vérifiée. Pour cela, il est choisi de représenter l'écoulement horizontal de type « piston » de la matière au sein du méthaniseur par une succession de 5 réacteurs agités continus de volumes identiques.

## Conclusion générale

---

La phase gaz du méthaniseur est quant à elle représentée par une succession de 5 zones homogènes chacune située au-dessus d'un RAC et échangeant de la matière seulement avec le RAC auquel elle est associée. La vérification de la capacité du modèle à décrire de fortes inhibitions à l'ammoniac est basée sur des simulations de la digestion de l'intrant n°1 en considérant la fonction d'inhibition proposée dans l'ADM1 et une fonction dite à seuils plus récemment développée par Astal et al. (2018). Cette dernière est caractérisée par deux concentrations seuils en ammoniac ( $K_{i_{min}}$  et  $K_{i_{max}}$ ) décrivant d'une part la concentration en  $NH_3$  à partir de laquelle l'activité méthanogène commence à être inhibée et d'autre part la concentration en  $NH_3$  au-delà de laquelle elle l'est totalement. Au regard de la multitude de données bibliographiques disponibles sur les valeurs de la constante de demi-saturation  $K_i$  (utile à la fonction d'inhibition non-compétitive) et des valeurs seuils  $K_{i_{min}}$  et  $K_{i_{max}}$ , différentes valeurs des constantes d'inhibition sont considérées dans cette étude. Ces dernières sont tirées des travaux de recherche de Capson-Tojo et al. (2020) et correspondent à des constantes identifiées sur des systèmes de digestion de substrats agricoles. Cette étude a finalement permis de dresser les conclusions suivantes :

- De par sa forme, la fonction d'inhibition non-compétitive ne permet pas de simuler d'effets significatifs d'inhibition à l'ammoniac et ce malgré la digestion d'un substrat fortement azoté ;
- L'intégration de la fonction d'inhibition à seuils dans le modèle biologique permet de simuler l'apparition d'une inhibition modérée à l'ammoniac libre et de constater les conséquences de ce phénomène déjà décrites dans la littérature : une accumulation croissante d'acétate le long du méthaniseur ; une diminution de la production globale de biogaz ; une dégradation du pourcentage de méthane dans le biogaz.
- La seule considération d'une fonction d'inhibition à l'ammoniac libre ne permet pas de simuler une inhibition totale des processus de digestion même sous de fortes concentrations en ammoniac total (de l'ordre de 13 à 15 gN.L<sup>-1</sup>) car la chute de pH résultant de l'inhibition de la méthanogenèse limite, du fait de l'équilibre du couple  $NH_4^+/NH_3$ , le niveau d'inhibition atteignable par la seule fonction d'inhibition à l'ammoniac libre.

A partir des travaux d'Astal et al. (2018), une fonction d'inhibition à seuils a également été intégrée au modèle biologique afin de décrire l'effet inhibiteur de l'ion  $NH_4^+$  sur la biomasse méthanogène et ce notamment à de faibles pH et/ou à de fortes concentrations en ammoniac total. Néanmoins, les seuils d'inhibition à l'ammonium sont peu décrits dans la littérature. L'étude de l'influence sur les sorties du modèle des constantes d'inhibitions seuils de cette fonction est donc menée. Au cours de cette étude, la simulation de la digestion de l'intrant n°1 est réalisée pour une valeur  $K_{i_{min},NH_4^+}$  fixée à 3 gN.L<sup>-1</sup> et une valeur  $K_{i_{max},NH_4^+}$  modifiée entre 6, 7, 8, 9 et 10 gN.L<sup>-1</sup>.

## Conclusion générale

---

Les résultats suivants sont obtenus :

- L'intégration de l'inhibition à l'ammonium dans le modèle permet de simuler un arrêt total des processus de digestion et d'observer un dysfonctionnement du méthaniseur qui résultent d'inhibitions à l'ammoniac libre et à l'ammonium ;
- Pour le substrat considéré, la définition de la valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  a un impact majeur sur la description des phénomènes d'inhibition totale.

La dernière partie de ces travaux de thèse se penche sur l'étude de la désorption in-situ de l'ammoniac mise en place au cours de la digestion de l'intrant n°1 dans un méthaniseur ARKOMETHA®. Afin de simuler le fonctionnement réel du méthaniseur, le recyclage de digestat brut normalement effectué dans le procédé réel ainsi que le mélange de la matière par la réinjection d'une fraction du biogaz produit sont pris en compte dans le modèle de réacteur. De plus, deux configurations de RAC en série sont considérées pour représenter le milieu de digestion de l'ARKOMETHA® : cinq RAC de volumes identiques décrivant un écoulement piston ; deux RAC de faibles volumes dédiés à une phase d'hydrolyse/acidogénèse (représentant chacun 11% du volume total du méthaniseur) suivis de deux RAC de plus grands volumes consacrés à la phase de méthanogénèse (représentant respectivement 25% et 53% du volume total). Par ailleurs, en raison de l'incertitude qui pèse sur la calibration du paramètre  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ , trois valeurs de constante d'inhibition sont considérés à savoir 6, 7 et 8 gN.L<sup>-1</sup>. Cela conduit à l'identification de scénarios (configuration de RAC en série, valeurs de taux de recyclage et de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ ) où l'inhibition à l'ammoniac induit l'inhibition totale des processus de digestion. L'étude du traitement in-situ de l'ammoniac de ces cas d'inhibition consiste alors à évaluer le débit minimal de biogaz ( $Q_{i, \min}$ ), exempt d'ammoniac, à injecter dans le milieu de digestion afin d'éviter l'inhibition totale des processus biologiques et garantir une production de bio-méthane raisonnable.

L'évolution des cinétiques de transfert de matière entre les phase liquide et gaz du méthaniseur induite par le traitement de l'ammoniac est pris en compte à travers une relation d'extrapolation du coefficient de transfert global  $k_{L,a}$  en fonction du débit de biogaz injecté  $Q_{i, \min}$ . Néanmoins, au regard du manque de données bibliographiques sur la calibration du coefficient de transfert global ( $k_{L,a}$ ) l'influence de ce paramètre sur l'efficacité de la désorption de l'ammoniac est discutée. Par ailleurs, les influences sur la désorption de l'ammoniac des paramètres opératoires que sont la composition du biogaz injecté (CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) et la zone du méthaniseur traitée sont également analysées.

Les résultats des diverses études réalisées dans ce chapitre ont permis d'apprécier la faisabilité de la solution de désorption de l'ammoniac et d'établir les conclusions suivantes :

- Le modèle développé montre qu'il est possible de désorber l'ammoniac in-situ dans le digesteur et d'éviter l'inhibition totale des processus de digestion ;
- Néanmoins, le débit de biogaz nécessaire à la désorption de l'ammoniac ( $Q_{i, \min}$ ) dépend grandement de la calibration des paramètres  $k_{L,a}$  et  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$ .

## Conclusion générale

---

- Bien que les résultats présentés dans ce chapitre sont propres à l'intrant et aux paramètres cinétique considérés dans le modèle, si la quantité d'ammoniac à retirer est importante (si la valeur de  $K_{i_{\max, \text{NH}_4^+}}$  est faible (6 et 7 gN.L<sup>-1</sup>)), alors la solution d'élimination de l'ammoniac peut requérir d'important débits de biogaz, biens supérieurs au débit normalement utilisé pour le mélange de la matière au sein de l'ARKOMETHA®. Ce dernier point peut remettre en question la viabilité économique du processus de désorption de l'ammoniac.
- Par ailleurs, il semblerait que le transfert liquide-gaz de l'ammoniac soit limité par le pH du milieu de digestion. Or, le pH des milieux de digestion des RAC du méthaniseur sont proches de la neutralité ce qui favorise la forme ionique de l'ammoniaque. De plus l'ammoniac présente une forte solubilité dans les milieux aqueux (constante de Henry) ce qui expliquerait également des débits  $Q_{l, \min}$  élevés.
- Les modifications des limitations au transfert de matière et de la valeur de  $k_{L,A}$  engendrées par l'injection de biogaz pour la désorption de l'ammoniac induit également un phénomène de désorption de CO<sub>2</sub> résultant en une hausse de pH dans la zone du méthaniseur traitée. En fonction de cette zone, l'augmentation de pH peut nettement aggraver le phénomène d'inhibition à l'ammoniac libre.
- D'un point de vu procédé, cette observation souligne que le niveau d'agitation de la matière dans le méthaniseur peut également avoir une influence sur les inhibitions à l'ammoniac. En effet, la limitation au transfert de matière, conditionnée par le débit de biogaz injecté dans le milieu de digestion et traduite par la valeur de  $k_{L,A}$ , a une incidence sur le pH et sur les concentrations en ion ammonium et en ammoniac libre.
- Pour l'intrant considéré, il a été montré que dans les configurations de réacteur n°1 et 2, les zones optimales de désorption de l'ammoniac sont respectivement le réacteur n°1 et n°3. De plus, il a été montré que l'influence sur l'évaluation du débit  $Q_{l, \min}$  de la composition en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> du gaz injecté pour la désorption de l'ammoniac est faible. Le biogaz épuré en ammoniac pourrait donc être directement injecté dans le milieu de digestion sans avoir à séparer le méthane du CO<sub>2</sub>.

Pour conclure, au cours du travail de doctorat présenté dans ce manuscrit un modèle de méthaniseur a été développé, permettant de décrire et prévoir les phénomènes d'inhibition à l'ammoniaque (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NH<sub>3</sub>), de s'approcher d'une représentation du fonctionnement réel de l'ARKOMETHA® et également de simuler le procédé de désorption in-situ de l'ammoniac.

Le modèle développé dans ces travaux pourrait également servir d'outil de dimensionnement d'un méthaniseur fonctionnant en voie sèche ou encore pour l'élaboration d'outils de contrôle et de supervision d'installations existantes. Des premières simulations ont été réalisées en ce sens et permettent de montrer qu'il serait intéressant de suivre l'évolution du pH et de la composition en CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse du méthaniseur afin de repérer d'éventuels phénomènes d'inhibition à l'ammoniac.

## Conclusion générale

---

Pour aller plus loin, il serait primordial de procéder à une phase d'identification paramétrique et de validation du modèle sur des données expérimentales. La méthode d'analyse de sensibilité global appliquée au modèle de réacteur a permis d'indiquer les paramètres donc la calibration précise est nécessaire afin que le modèle fournisse des réponses fiables.

Il serait également intéressant de pouvoir étudier expérimentalement l'effet des conditions d'agitations (débit d'injection de biogaz) et du taux de matière sèche sur les limitations au transfert de matière liquide-gaz et plus précisément sur la valeur du coefficient de transfert global  $k_{L,a}$ . Au regard de l'importance de ce paramètre dans la description des phénomènes d'inhibition à l'ammoniac il serait effectivement pertinent d'en considérer l'évolution le long du méthaniseur. Les mesures expérimentales de ce paramètre mais aussi des constantes d'inhibition à l'ammonium permettraient également d'évaluer plus justement la faisabilité de la solution de désorption in-situ de l'ammoniac pour un substrat donné.

D'autre part, quelques points d'amélioration du modèle biochimique pouvant servir à représenter plus finement les processus de digestion et à évaluer plus justement la quantité d'ammoniac présente dans le milieu de digestion ont été relevés :

- Mesurer expérimentalement les coefficients stœchiométriques de la formation de l'azote ammoniacal,  $\alpha_{1,N}$  et  $\alpha_{2,N}$ , à partir de la matière particulaire dégradable de substrats types (fumier ovin, caprin, porcine, etc) afin de quantifier plus précisément la biodégradabilité de l'azote organique et en conséquence d'être en mesure d'estimer plus justement la quantité d'ammoniac produite au cours de la dégradation de divers intrants ;
- Prendre en compte la force ionique du milieu de digestion dans le modèle afin de réduire l'incertitude quant à l'estimation de la concentration en ammoniac libre ( $\text{NH}_3$ ) dans les milieux de digestion ;
- Envisager l'implémentation de cinétiques microbiennes dépendantes du taux de matière sèche.

Enfin, le couplage entre le modèle de méthaniseur et un modèle de désorption ex-situ de l'ammoniac permettrait d'observer l'impact de ce mode de fonctionnement sur le fonctionnement global du procédé. Ce mode de traitement de l'ammoniac est plus adapté à la désorption de quantités conséquentes d'ammoniac car il permet de se placer dans des conditions favorables à la formation de l'ammoniac libre ( $\text{pH} > 9$  atteignable grâce à une perte d'alcalinité par désorption du  $\text{CO}_2$  ou grâce à un ajout de produits extérieurs) et à la désorption de cette espèce ( $T > 60^\circ\text{C}$ ). Ces conditions ne sont pas compatibles avec la désorption in-situ de l'ammoniac car elles dégraderaient l'activité de la biomasse.



# ANNEXES

---



## ANNEXE A :

## Équations des équilibres thermodynamiques acido-basiques et liquide-gaz

Cette annexe regroupe l'ensemble des équations de calcul des équilibres thermodynamiques utilisées dans le modèle de digestion.

Équations des équilibres acido-basiques :

- Couple  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ , (Walsum, 2001) ; T en K :

$$\text{pK}_{a,\text{CO}_2} = \frac{2382,3}{T} - 8,153 + 0,02194 T \quad (76)$$

- Couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , (Emerson et al., 1975) ; T en K :

$$\text{pK}_{a,\text{NH}_4^+} = 0,09018 + \frac{2729,92}{T} \quad (77)$$

- Couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (Olofsson, 1984) ; T en K :

$$\text{pK}_{a,\text{SA}} = -45,2 + \frac{2205,6}{T} + 7,4696 \cdot \log(T) \quad (78)$$

- Couple  $\text{H}^+/\text{OH}^-$ , (Lide et al., 2004) ; T en K :

$$\text{pK}_{a,\text{H}_2\text{O}} = \frac{534506}{T^2} - \frac{640,94}{T} + 10,129 \quad (79)$$

Équations des équilibres liquide-gaz :

- Loi de Henry de  $\text{CH}_4$  : (Sander, 2015) ;  $\text{He}_{\text{CH}_4}$  en  $\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$  ; T en K :

$$\text{He}_{\text{CH}_4} = 1,4 \cdot 10^{-3} e^{1600\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)} \quad (80)$$

- Loi de Henry de  $\text{CO}_2$  : (CRC, 2015) ;  $\text{He}_{\text{CO}_2}$  en  $\text{mol}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$  ; T en °C :

$$\text{He}_{\text{CO}_2} = \frac{1}{-5,2 \cdot 10^{-3} T^3 + 0,8549 T^2 + 44,785 T + 1357,6} \quad (81)$$

- Loi de Henry de  $\text{NH}_3$  : (Edwards et al., 1978) ;  $\text{He}_{\text{NH}_3}$  en  $\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$  ; T en K :

$$\text{He}_{\text{NH}_3} = \frac{1}{e^{-\frac{8621,06}{T} - 25,67 \log(T) + 0,035388 T + 160,559}} \quad (82)$$

- Pression de vapeur saturante de l'eau (CRC, 2019) ;  $P_{\text{sat},\text{eau}}$  en atm ; T en °C :

$$P_{\text{sat},\text{eau}} = e^{-1,856 \cdot 10^{-4} T^2 + 6,838 \cdot 10^{-2} T - 5,058} \quad (83)$$

## ANNEXE B :

**Méthodologie du passage des caractéristiques d'un substrat aux variables d'entrée du modèle**

Le lot n°3 du projet OCCIMETHA porte sur l'évaluation du potentiel de ressources méthanisables d'origines agricoles en région Occitanie à moyen et long termes. Cette étude, effectuée par les bureaux Solagro, a permis de mettre en lumière l'existence de trois scénarii types de méthanisation qu'il serait possible de retrouver dans différents départements de la région. Un scénario se présente sous la forme d'un mélange de ressources (fumier bovin, lisier bovin, etc...) estimées en tonnes par an. Ce tonnage est converti en tonnes par jour afin de correspondre à un débit d'alimentation journalier. Par exemple pour le scénario n°1, le gisement estimé est de 18 330 t.an<sup>-1</sup> ce qui représente un débit journalier à méthaniser de 50,2 t.j<sup>-1</sup> (Tableau B-1). Le détail de la répartition des différentes ressources qui composent le substrat n°1 est visible sur la première colonne du Tableau B-1. Les colonnes restantes de ce tableau correspondent à des mesures effectuées par le laboratoire DEEP de l'INSA de Lyon sur des substrats analogues. Ces données servent à estimer les caractéristiques du substrat global. Il en est de même pour les scénarii 2 et 3 qui sont respectivement décrits par le Tableau B-2 et le Tableau B-3. Il peut être noté que dans le cas des scénarii n°1 et 2, de l'eau fraîche est rajoutée au substrat initial afin que l'intrant (substrat + eau) atteigne un TS de 30% en entrée du méthaniseur (TS maximum admissible dans un méthaniseur ARKOMETHA®). Enfin, les valeurs des constantes  $k_1$  et  $k_2$  présentées dans le Tableau B-4 sont fournies par le laboratoire DEEP et proviennent également d'une base de données de mesures expérimentales.

- Scénario n°1 : Gers : gisement de 18 330 t.an<sup>-1</sup> provenant de 10 exploitations agricoles.

**Tableau B-1: Compositions et caractéristiques du substrat n°1 défini par les bureaux SOLAGRO**

Substrat 1	Fraction brute (particulaire + soluble)						Fraction soluble			
	Débit (t.j <sup>-1</sup> )	TS <sup>1</sup> (%)	MV <sup>2</sup> (%)	BMP <sup>3</sup> (NL.kg <sub>MV</sub> <sup>-1</sup> )	DCO (g.kg <sup>-1</sup> )	NTK (mol.kg <sup>-1</sup> )	DCO (g.kg <sup>-1</sup> )	AGV (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mol.kg <sup>-1</sup> )	pH
Fumier bovin	6,3	25	81	203	310	0,36	30	5	0,00	8,0
Lisier bovin	0,6	9	80	222	108	0,26	19	2	0,06	8,0
Lisier porcin	2,2	5	69	261	51	0,64	10	1	0,21	8,0
Fiente volaille	4,4	58	73	286	680	2,49	61	11	1,24	8,0
Menue paille	8,2	89	91	248	1070	0,64	33	0	0,00	7,5
Ensilage herbe <sup>4</sup>	28,5	25	87	303	260	0,36	119	40	0,18	4,5
<b>Substrat</b>	<b>50,2</b>	<b>37</b>	<b>86</b>	<b>270</b>	<b>424</b>	<b>0,59</b>	<b>83</b>	<b>24</b>	<b>0,22</b>	<b>4,6</b>
<b>Eau fraîche</b>	<b>12,2</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>7,0</b>
<b>Intrant total</b>	<b>62,4</b>	<b>30</b>	<b>86</b>	<b>270</b>	<b>341</b>	<b>0,47</b>	<b>66</b>	<b>20</b>	<b>0,177</b>	<b>4,6</b>

<sup>1</sup>g<sub>MS</sub>.g<sup>-1</sup>

## ANNEXES

<sup>2</sup>Taux de matière volatile exprimé par gramme de matière sèche  $g_{MV}.g_{MS}^{-1}$

<sup>3</sup>Potentiel méthanogène

<sup>4</sup>CIVEs

- Scénario n°2 : Haute-Garonne : gisement de 13 920 t.an<sup>-1</sup> provenant de 9 exploitations agricoles.

**Tableau B-2 : Compositions et caractéristiques du substrat n°2 défini par les bureaux SOLAGRO**

Substrat 2	Fraction brute (particulaire + soluble)						Fraction soluble			
	Débit (t.j <sup>-1</sup> )	TS <sup>1</sup> (%)	MV <sup>2</sup> (%)	BMP <sup>3</sup> (NL.kg <sub>MV</sub> <sup>-1</sup> )	DCO (g.kg <sup>-1</sup> )	NTK (mol.kg <sup>-1</sup> )	DCO (g.kg <sup>-1</sup> )	AGV (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mol.kg <sup>-1</sup> )	pH
Fumier bovin	8,8	25	81	203	310	0,36	30	5	0,00	8,0
Lisier bovin	0,9	9	80	222	108	0,26	19	2	0,06	8,0
Fumier ovine	0,8	33	78	256	360	0,94	37	7	0,24	8,0
Menue paille	5,5	89	91	248	1070	0,64	33	0	0,00	7,5
Ensilage herbe	22,2	25	87	303	260	0,36	119	40	0,18	4,5
<b>Substrat</b>	<b>38,1</b>	<b>34</b>	<b>87</b>	<b>265</b>	<b>387</b>	<b>0,41</b>	<b>82</b>	<b>25</b>	<b>0,11</b>	<b>4,4</b>
Eau fraîche	5,1	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0
<b>Intrant total</b>	<b>43,2</b>	<b>30</b>	<b>87</b>	<b>265</b>	<b>342</b>	<b>0,36</b>	<b>73</b>	<b>22</b>	<b>0,10</b>	<b>4,6</b>

<sup>1</sup> $g_{MS}.g^{-1}$

<sup>2</sup>Taux de matière volatile exprimé par gramme de matière sèche  $g_{MV}.g_{MS}^{-1}$

<sup>3</sup>Potentiel méthanogène.

<sup>4</sup>CIVEs

- Scénario n°3 : Aveyron : gisement de 7 160 t.an<sup>-1</sup> provenant de 11 exploitations agricoles.

**Tableau B-3 : Compositions et caractéristiques du substrat n°3 défini par les bureaux SOLAGRO**

Substrat 3	Fraction brute (particulaire + soluble)						Fraction soluble			
	Débit (t.j <sup>-1</sup> )	TS <sup>1</sup> (%)	MV <sup>2</sup> (%)	BMP <sup>3</sup> (NL.kg <sub>MV</sub> <sup>-1</sup> )	DCO (g.kg <sup>-1</sup> )	NTK (mol.kg <sup>-1</sup> )	DCO (g.kg <sup>-1</sup> )	AGV (g <sub>DCO</sub> .kg <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mol.kg <sup>-1</sup> )	pH
Fumier bovin	7,1	25	81	203	310	0,36	30	5	0,00	8,0
Lisier bovin	0,7	9	80	222	108	0,26	19	2	0,06	8,0
Fumier ovine	4,1	33	78	256	360	0,94	37	7	0,24	8,0
Lisier porcin	6,8	5	69	261	51	0,36	10	1	0,21	8,0
Fumier caprin	0,8	45	80	269	540	0,96	51	9	0,00	8,0
<b>Substrat</b>	<b>19,6</b>	<b>20</b>	<b>79</b>	<b>232</b>	<b>232</b>	<b>0,50</b>	<b>25</b>	<b>4</b>	<b>0,13</b>	<b>8,0</b>

<sup>1</sup> $g_{MS}.g^{-1}$

<sup>2</sup>Taux de matière volatile exprimé par gramme de matière sèche  $g_{MV}.g_{MS}^{-1}$

<sup>3</sup>Potentiel méthanogène

**Tableau B-4 : Valeurs des constantes cinétiques d'hydrolyse et coefficients stœchiométriques de la formation d'ammoniac à partir de la matière particulaire de chaque ressource**

	$k_1$ ( $j^{-1}$ )	$k_2$ ( $j^{-1}$ )	$\alpha_{j,N}$ ( $\text{mol.g}_{\text{DCO}}^{-1}$ )
<b>Fumier bovin</b>	0,09	0,3	0,0012
<b>Lisier bovin</b>	0,09	0,3	0,0019
<b>Fumier ovine</b>	0,09	0,3	0,0020
<b>Lisier porcin</b>	0,09	0,3	0,0029
<b>Fiente volaille</b>	0,13	0,3	0,0019
<b>Fumier caprin</b>	0,09	0,3	0,0018
<b>Menue paille</b>	0,09	0,3	0,0006
<b>Ensilage herbe</b>	0,16	0,3	0,0009
<b>Substrat 1</b>	0,12	0,3	0,0009
<b>Substrat 2</b>	0,11	0,3	0,0008
<b>Substrat 3</b>	0,09	0,3	0,0017

La méthodologie de la transformation de la composition réel d'un intrant aux variables d'entrée du modèle ( $X_i$ ,  $X_d$ ,  $X_f$ ,  $X_{bha}$ ,  $X_{bm}$ ,  $S_i$ ,  $S_A$ ,  $S_{CH_4}$ ,  $S_{Cl}$ ,  $S_N$ ,  $S_{ions}$ ) est présentée à travers son application à l'intrant n°1 :

- Tout d'abord, il est admis que les concentrations en biomasses hydrolytique et méthanogène ainsi que la concentration en carbone inorganique soluble de l'intrant sont négligeables devant celles du milieu contenu dans méthaniseur. Soit  $X_{bha} = X_{bm} = 0 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$  et  $S_{Cl} = 0 \text{ mol}.\text{kg}^{-1}$ . La concentration en méthane dissout dans l'intrant est également supposée nulle, soit  $S_{CH_4} = 0 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ .
- La concentration en ammoniac de l'intrant est directement lue dans le Tableau B-1 :  $S_N = 0,177 \text{ mol}.\text{kg}^{-1}$ .
- Dans le modèle biologique, les acides gras volatils (AGV) sont assimilés à de l'acétate. Il est donc supposé que  $1 \text{ g}_{\text{DCO}}$  d'AGV est l'équivalent de  $1 \text{ g}_{\text{DCO}}$  d'acétate. Donc d'après le Tableau B-1,  $S_A = 20 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ .
- Dans ce travail, la quantité de DCO soluble qui n'est pas des AGV est assimilée à la fraction facilement dégradable de la matière particulaire ( $X_f$ ) comme s'il s'agissait de polymères simples solubles. Par ailleurs, il est admis que la biodégradabilité de la DCO de la matière organique soluble est de 80 %. (Moretti et al., 2020; Teixeira Franco et al., 2019). Ces hypothèses conduisent à une valeur de  $X_f = 33 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$  et une valeur de  $S_i = 13 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ .
- La concentration en matière particulaire difficilement dégradable ( $X_d$ ) du modèle biologique est quant à elle assimilée à la concentration de la matière particulaire

dégradable total du substrat. Cette dernière se calcule à partir de la mesure de BMP de l'intrant brut (Tableau B-1). Premièrement, connaissant le TS et le taux de matière volatile de l'intrant, le BMP est convertie en normaux litres par unité de masse d'intrant brut, soit 69,66 NL.kg<sup>-1</sup>. D'après la concentration en DCO de l'intrant brut (Tableau B-1), ce BMP est également égal à 0,204 NL.g<sub>DCO</sub><sup>-1</sup>. Or, théoriquement, la production maximale de méthane résultant de la dégradation totale d'un gramme de DCO est égale à 0,350 NL.g<sub>DCO</sub><sup>-1</sup> (Angelidaki and Sanders, 2004). En supposant qu'environ 7% de la DCO biodégradable est convertie en biomasse au cours des processus de digestion, la biodégradabilité de la matière organique dans le substrat brut peut être calculée comme suit :

$$\%_{\text{Biodégradabilité}} = \frac{0,204}{0,350*(1-0,07)} * 100 = 62,7\% \quad (84)$$

D'après l'équation ci-dessus, la concentration de matière organique biodégradable dans le substrat brut est donc égale à 214 g<sub>DCO</sub>.kg<sup>-1</sup>. Or, la concentration en matière organique soluble biodégradable étant égale à 53 g<sub>DCO</sub>.kg<sup>-1</sup>, cela signifie que la concentration en particulaire biodégradable totale est égale à  $X_d = 161 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$  et par conséquent  $X_l = 114 \text{ g}_{\text{DCO}}.\text{kg}^{-1}$ .

- Enfin la concentration globale d'anions et de cations du substrat ( $S_{\text{ions}}$ ) est calculée en résolvant l'équation d'électroneutralité appliquée au substrat sur la base de la connaissance du pH du substrat et des concentrations en acides et bases ( $S_N$ ,  $S_A$  et  $S_{Cl}$ ) qu'il contient.

## ANNEXE C :

Résultats des tests d'autocorrélation et de normalité des résidus effectués lors de l'étude de sensibilité du modèle biochimique intégré à un modèle d'un unique réacteur parfaitement mélangé

**Tableau C-1 : Valeurs des coefficients et des p-value des tests de Durbin-Watson et de Shapiro-Wilk effectués sur les résidus des régressions linéaires appliquées aux sorties du modèle suivantes : production de biogaz, pH et pourcentage de méthane dans le biogaz**

	Test de Durbin-Watson (autocorrélation des résidus si $p \leq 0,05$ )			Test de Shapiro-Wilk (résidus normalement distribués si $p \geq 0,05$ )		
	q <sub>G</sub>	pH	%CH <sub>4</sub>	q <sub>G</sub>	pH	%CH <sub>4</sub>
1	DW = 2,133 (p = 0,92)	DW = 1,888 (p = 0,65)	DW = 1,978 (p = 0,92)	W = 0,967 (p = 0,57)	W = 0,736 (p = 0,00)	W = 0,960 (p = 0,41)

Le test de Shapiro effectué sur l'équation du pH montre que les résidus ne suivent pas une distribution gaussienne. En ajoutant le terme carré d'un seul des deux paramètres sélectionnés ( $x_{kLa}^2$ ) dans l'équation de régression du pH (équation (51)) et en effectuant un nouveau test de Shapiro, il apparaît que les nouvelles valeurs de résidu suivent une distribution normale. Ceci confirme qu'il est possible d'interpréter les résultats de l'analyse de sensibilité du pH à partir de l'équation de régression linéaire (équation (51)) qui comporte les effets principaux de  $x_{k2}$  et  $x_{kLa}$ . A titre d'information, l'équation de régression intégrant  $x_{kLa}^2$  est la suivante :

$$pH = 6,98 - 0,04 x_{k2} + 0,33 x_{kLa} - 0,13 x_{kLa}^2 \quad (85)$$

Le résultat du Test de Shapiro effectué sur les résidus de la régression ci-dessus est le suivant : W = 0,934 et p = 0,11.

## ANNEXE D :

Influence de la fonction d'inhibition  $\text{NH}_3$  utilisée sur les sorties du modèle : résultats de simulations impliquant les valeurs de constantes d'inhibition ( $K_{i_{\min}}$ ,  $K_i$  et  $K_{i_{\max}}$ ) associés aux cluster n°4 et n°5 identifiés par Capson-Tojo et al., (2020).

**Tableau D-1 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d'inhibition non-compétitive pour un  $K_i = 0,458 \text{ gN.L}^{-1}$  (cluster n°4)**

	$S_N$ ( $\text{gN.kg}^{-1}$ )	pH	$S_A$ ( $\text{gDCO.kg}^{-1}$ )	$I_{\text{NH}_3}$	TS	$q_G$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	% $\text{CH}_4$	%Dégradation	
1	3,87	6,86	0,66	0,77	0,25	3 654	53,6	45	
2	4,71	7,20	0,10	0,57	0,22	1 850	51,6	67	
<b>RAC</b>	3	5,21	7,42	0,07	0,44	0,20	1 040	50,7	79
4	5,51	7,56	0,05	0,35	0,18	623	50,0	86	
5	5,70	7,67	0,04	0,30	0,17	396	49,4	91	
<b>Total</b>						7 564	52,2		

**Tableau D-2: Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d'inhibition à seuils pour un  $K_i = 0,458 \text{ gN.L}^{-1}$  (cluster n°4)**

	$S_N$ ( $\text{gN.kg}^{-1}$ )	pH	$S_A$ ( $\text{gDCO.kg}^{-1}$ )	$I_{\text{NH}_3}$	TS	$q_G$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	% $\text{CH}_4$	%Dégradation	
1	3,86	6,87	0,30	1,00	0,25	3 660	53,6	45	
2	4,71	7,20	0,07	0,77	0,22	1 844	51,5	67	
<b>RAC</b>	3	5,21	7,41	0,17	0,23	0,20	1 038	50,6	79
4	5,52	7,51	2,25	0,06	0,18	594	47,5	86	
5	5,72	7,53	5,10	0,03	0,17	353	43,9	89	
<b>Total</b>						7 490	51,7		

**Tableau D-3 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d'inhibition non-compétitive pour un  $K_i = 1,082 \text{ gN.L}^{-1}$  (cluster n°5)**

	$S_N$ ( $\text{gN.kg}^{-1}$ )	pH	$S_A$ ( $\text{gDCO.kg}^{-1}$ )	$I_{\text{NH}_3}$	TS	$q_G$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	% $\text{CH}_4$	%Dégradation	
1	3,87	6,87	0,41	0,88	0,25	3 658	53,6	45	
2	4,71	7,20	0,07	0,76	0,22	1 846	51,5	67	
<b>RAC</b>	3	5,21	7,42	0,04	0,64	0,20	1 040	50,7	79
4	5,51	7,57	0,03	0,56	0,18	623	50,0	86	
5	5,70	7,67	0,02	0,50	0,17	396	49,4	91	
<b>Total</b>						7 563	52,2		

**Tableau D-4 : Résultats de la simulation de la digestion du substrat 1 en intégrant la formule d'inhibition à seuils pour un  $K_i = 1,082 \text{ gN.L}^{-1}$  (cluster n°5)**

	$S_N$ ( $\text{gN.kg}^{-1}$ )	pH	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{DCO.kg}^{-1}}$ )	$I_{\text{NH}_3}$	TS	$q_G$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	%CH <sub>4</sub>	%Dégradation
1	3,86	6,87	0,30	1,00	0,25	3 660	53,6	45
2	4,71	7,20	0,05	1,00	0,22	1 845	51,5	67
<b>RAC</b> 3	5,21	7,42	0,03	0,90	0,20	1 040	50,7	79
4	5,51	7,57	0,02	0,71	0,18	623	50,0	86
5	5,70	7,67	0,02	0,52	0,17	396	49,4	91
<b>Total</b>						7 564	52,2	

Dans le cas d'une valeur de  $K_i$  égale à  $0,458 \text{ gN.L}^{-1}$ , lors de la simulation avec la fonction d'inhibition non compétitive, la concentration en acétate diminue le long des réacteurs (Tableau D-1) tandis que dans la simulation faisant appel à la fonction à seuil, il y a une légère accumulation d'acétate le long des réacteurs jusqu'à atteindre les  $2,25 \text{ g}_{\text{DCO.kg}^{-1}}$  et  $5,10 \text{ g}_{\text{DCO.kg}^{-1}}$  dans les RAC 4 et 5 (Tableau D-2). Il peut être noté que dans le cas de la fonction d'inhibition non-compétitive, malgré un coefficient d'inhibition qui atteint la valeur de 0,3 dans le RAC 5 il n'y a pas d'accumulation d'acétate (Tableau D-1). En réalité pour qu'il y ait une accumulation d'acétate au sein d'un réacteur il faut que les vitesses d'entrée et de production de l'acétate dans ce réacteur soient supérieures aux vitesses de consommations et de sortie. Or, la vitesse de l'étape de production d'acétate qu'est l'hydrolyse diminue le long des réacteurs. De plus, les RAC 2, 3, 4 et 5 sont alimentés en biomasse méthanogène ce qui améliore la vitesse de consommation de l'acétate. Il faut alors une forte inhibition pour constater une accumulation d'acétate dans les derniers réacteurs comme c'est le cas à l'issue de l'application de la fonction à seuil (Tableau D-2).

D'après le Tableau D-3 et le Tableau D-4s, lorsque  $K_i$  est égale à  $0,077 \text{ mol.L}^{-1}$ , la digestion du substrat n°1 ne présente aucune problématique d'inhibition à l'ammoniac quelle que soit la formule d'inhibition utilisée.



## ANNEXE E :

### **Analyse de sensibilité globale des paramètres du modèle de réacteur dans une configuration de 5 RAC en série de volumes égaux et intégrant les fonctions d'inhibitions à seuils de l'ammoniac libre et de l'ammonium.**

Le modèle de réacteur compte au total 14 paramètres à étudier. Les niveaux correspondant aux valeurs prises par ces paramètres lors de l'étude de sensibilité sont présentés dans le Tableau III-8. Ainsi, l'application de la méthode de construction de la matrice d'expériences développée par Phoa et Lin (2015) conduit à une matrice X comportant 29 simulations à réaliser (Tableau E-1). Ces simulations sont basées sur la digestion de l'intrant n°1 dans un méthaniseur de 2000 m<sup>3</sup> (taux de remplissage de 80%) dont le mode d'écoulement est représenté par une succession de 5 RAC de volumes identiques. A l'issue de ces simulations les valeurs de production de biogaz ( $q_G$ ), de pH et de pourcentage de méthane dans le biogaz (%CH<sub>4</sub>) pour chacun des réacteurs sont discutées. Enfin, l'analyse statistique des résultats par régression linéaire multiple permet d'évaluer les paramètres dont les variations influent significativement les sorties du modèle précédemment citées.

**Tableau E-1 : Matrice des simulations obtenue pour 14 paramètres variables résultant de l'application de la méthode de construction de plan DSD de Phoa et Lin, 2015**

Simulation	Niveaux des paramètres cinétiques et de transfert ( $x_{i,j}$ )													
	$X_{k1}$	$X_{k2}$	$X_{k,max}$	$X_{k5}$	$X_{k7}$	$X_{k8}$	$X_{k,a}$	$X_{pH_{LL},Xbha}$	$X_{pH_{UL},Xbha}$	$X_{pH_{LL},Xbm}$	$X_{pH_{UL},Xbm}$	$X_{k_i}$	$X_{k_i, min, NH4+}$	$X_{k_i, max, NH4+}$
1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	0	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
3	1	1	0	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1
4	1	1	1	0	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
5	1	1	-1	1	0	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
6	1	1	-1	-1	1	0	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
7	1	1	-1	-1	-1	1	0	1	-1	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1	-1	1	0	-1	1	1	-1	1	-1
9	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	0	-1	1	1	1	-1
10	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	0	-1	1	1	1
11	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	0	-1	1	1
12	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	0	-1	1
13	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	0	-1
14	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	0
15	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
16	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
17	-1	-1	0	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1
18	-1	-1	-1	0	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
19	-1	-1	1	-1	0	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1
20	-1	-1	1	1	-1	0	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
21	-1	-1	1	1	1	-1	0	-1	1	1	-1	-1	1	-1
22	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0	1	-1	-1	1	-1	1
23	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	0	1	-1	-1	-1	1
24	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	0	1	-1	-1	-1
25	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	0	1	-1	-1
26	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	0	1	-1
27	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	0	1
28	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	0
29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Tableau E-2 : Valeurs des réponses du modèle associées à la matrice d'expérience X : débits de biogaz, pourcentage de méthane dans le biogaz et le pH de chaque RAC**

Simulation	q <sub>G</sub> (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )					pH					%CH <sub>4</sub> (%)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	3682	1866	1025	602	377	6,71	7,06	7,30	7,47	7,60	53,7	51,7	50,9	50,1	49,3
2	187	148	115	94	79	4,45	4,37	4,32	4,28	4,26	51,8	50,2	50,0	50,0	50,0
3	151	157	135	115	98	4,44	4,36	4,30	4,27	4,24	51,8	50,5	50,2	50,0	50,0
4	2903	1990	1044	483	224	6,06	6,19	5,86	5,32	5,09	53,7	51,1	43,8	41,7	44,3
5	484	429	324	244	190	4,25	4,16	4,12	4,09	4,07	50,6	50,2	50,1	50,0	50,0
6	608	409	286	216	172	4,25	4,16	4,12	4,10	4,08	50,6	50,1	50,0	50,0	50,0
7	218	181	144	119	102	4,43	4,33	4,28	4,25	4,22	51,5	50,2	50,0	50,0	50,0
8	3371	1386	769	542	407	6,73	7,11	7,17	7,17	7,16	53,8	51,5	46,2	45,2	45,6
9	1570	960	625	470	391	6,23	6,47	6,67	6,80	6,89	55,4	53,5	52,3	51,7	51,5
10	1577	960	611	440	350	6,23	6,47	6,68	6,83	6,93	55,5	53,4	52,3	51,7	51,4
11	2053	800	494	401	362	6,84	7,19	7,27	7,27	7,26	55,1	51,7	48,3	47,1	47,4
12	2033	778	496	404	357	6,85	7,20	7,35	7,42	7,47	55,3	51,6	50,8	50,8	50,8
13	95	96	79	63	51	4,50	4,43	4,39	4,36	4,34	52,7	50,9	50,3	50,1	50,0
14	342	193	121	90	75	4,36	4,29	4,25	4,23	4,21	51,0	50,1	50,0	50,0	50,0
15	229	201	150	113	90	4,38	4,30	4,26	4,23	4,21	51,2	50,4	50,1	50,0	50,0
16	280	290	250	209	177	4,35	4,24	4,19	4,15	4,13	51,0	50,3	50,1	50,0	50,0
17	1297	498	346	286	256	6,97	7,26	7,34	7,35	7,34	57,2	51,7	49,8	48,1	47,6
18	1433	581	384	300	249	6,91	7,24	7,36	7,43	7,48	56,3	52,7	50,9	50,7	50,6
19	1666	871	639	511	427	6,90	7,15	7,27	7,36	7,43	56,0	51,9	51,1	50,9	50,8
20	1270	952	705	534	418	6,28	6,46	6,61	6,75	6,86	56,1	53,6	52,4	51,8	51,5
21	1581	890	649	516	423	6,71	6,96	7,10	7,20	7,25	56,1	52,4	51,4	51,0	49,7
22	1268	966	743	593	493	6,29	6,45	6,59	6,71	6,81	56,2	53,6	52,3	51,8	51,5
23	147	131	112	98	88	4,48	4,40	4,34	4,30	4,27	52,3	50,3	50,0	50,0	50,0
24	489	381	292	233	189	4,29	4,19	4,14	4,11	4,09	50,7	50,1	50,0	50,0	50,0
25	392	390	323	260	210	4,29	4,18	4,13	4,10	4,08	50,7	50,2	50,1	50,0	50,0
26	123	136	124	110	98	4,47	4,38	4,33	4,29	4,26	52,1	50,6	50,2	50,1	50,0
27	2794	1372	817	547	398	6,77	7,09	7,30	7,43	7,52	54,3	51,7	50,9	50,5	50,2
28	2439	2009	1384	875	532	6,11	6,29	6,51	6,73	6,94	54,2	52,5	52,0	51,6	51,1
29	2809	1551	950	636	453	6,56	6,87	7,09	7,25	7,37	54,2	52,1	51,3	50,8	50,4

## 1- Production de biogaz

Sur l'ensemble des résultats un phénomène d'inhibition totale, se produisant dès le RAC 1, apparaît lors de 13 simulations sur 29 (Tableau E-2). Cela donne lieu à d'importantes étendues de résultats puisque les valeurs minimales et maximales des débits de biogaz des réacteurs 1 à 5 sont respectivement de 95 et 3682 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>, 96 et 2009 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>, 79 et 1384 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>, 63 et 875 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>, 51 et 532 Nm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>. Les débits de biogaz obtenus lors des simulations peuvent globalement être divisés entre une plage de valeur correspondant à un système fonctionnant sans inhibition totale et une plage de valeur qui rend compte de l'inhibition total du fonctionnement du méthaniseur.

**Tableau E-3 : Paramètres ayant un effet significatif sur les productions de biogaz des différents RAC : valeurs des coefficients (effets principaux) et valeurs-p correspondantes**

$q_G$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	Effets principaux des paramètres						
	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_{k_1}$	$\hat{\beta}_{\mu_{max}}$	$\hat{\beta}_{k_L a}$	$\hat{\beta}_{pH_{UL,Xbha}}$	$\hat{\beta}_{K_{i,min,NH_4^+}}$	$\hat{\beta}_{K_{i,max,NH_4^+}}$
1	1293 (p < 0,001)		681 (p < 0,001)	282 (p = 0,068)		312 (p = 0,045)	354 (p = 0,024)
2	744 (p < 0,001)		376 (p < 0,001)		157 (p = 0,060)	177 (p = 0,035)	149 (p = 0,073)
3	487 (p < 0,001)		219 (p < 0,001)		99 (p = 0,042)	98 (p = 0,046)	87 (p = 0,074)
4	349 (p < 0,001)	-53 (p = 0,067)	134 (p < 0,001)		59 (p = 0,044)	55 (p = 0,062)	60 (p = 0,041)
5	267 (p < 0,001)	-42 (p = 0,071)	87 (p < 0,001)				44 (p = 0,063)

Il est rappelé que la sensibilité du modèle aux paramètres est significative pour  $p < 0,05$ . Aussi, les tests de Durbin-Watson et de Shapiro-Wilk révèlent que pour l'ensemble des régressions linéaires multiples, les résidus ne sont pas autocorrélés et suivent une loi normale (Tableau E-6).

Le Tableau E-3 montre que les paramètres ayant le plus d'influence sur les prédictions des productions de biogaz des différents réacteurs sont  $\mu_{max}$ ,  $K_{i,min,NH_4^+}$  ainsi que  $K_{i,max,NH_4^+}$ . Ces paramètres servent à définir la cinétique de méthanogenèse et l'effet d'inhibition à l'ammonium qui apparaît alors comme étant l'inhibition responsable du déclenchement de l'inhibition total des processus de méthanisation de l'intrant n°1. Il semble également que la valeur du  $k_L a$  ait une influence sur la production de biogaz du premier réacteur de par son influence sur le pH qui peut limiter la vitesse de méthanogenèse. Le paramètre  $pH_{UL,Xbha}$  semble également avoir un effet sur les débits de biogaz émanant des RAC 2, 3 et 4 (Tableau E-3). Ce paramètre a en réalité une influence sur les productions de biogaz quand il n'y a pas d'inhibition totale, soit lorsque les pH des milieux tendent vers des pH de plus en plus basiques.

## 2- pH

Le Tableau E-4 présente l'ensemble des paramètres dont les variations ont un effet significatif sur les valeurs du pH des milieux des différents réacteurs. Les valeurs de pH observées sur les 29 simulations varient entre 4,25 et 6,97 pour le RAC 1, 4,16 et 7,26 pour le RAC 2, 4,12 et 7,36 pour le RAC 3, 4,09 et 7,47 le RAC 4 et entre 4,07 et 7,60 pour le RAC 5. Les tests de Durbin-Watson et de Shapiro-Wilk ont été réalisés sur l'ensemble des régressions et indique que les résidus sont normalement distribués et qu'ils ne sont pas auto corrélés (Tableau E-4).

**Tableau E-4 : Paramètres ayant un effet significatif sur les valeurs de pH des différents RAC : valeurs des coefficients (effets principaux) et valeurs-p correspondantes**

pH	Effets principaux des paramètres					
	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_{k_2}$	$\hat{\beta}_{\mu_{\max}}$	$\hat{\beta}_{k_{La}}$	$\hat{\beta}_{K_{i_{\min}, \text{NH}_4^+}}$	$\hat{\beta}_{K_{i_{\max}, \text{NH}_4^+}}$
1	5,59 (p < 0,001)	-0,47 (p = 0,002)	0,64 (p < 0,001)	0,33 (p = 0,023)	0,31 (p = 0,036)	0,36 (p = 0,016)
2	5,70 (p < 0,001)	-0,54 (p = 0,003)	0,74 (p < 0,001)	0,40 (p = 0,020)	0,35 (p = 0,036)	0,43 (p = 0,013)
3	5,75 (p < 0,001)	-0,59 (p = 0,002)	0,79 (p < 0,001)	0,42 (p = 0,020)	0,37 (p = 0,036)	0,48 (p = 0,009)
4	5,77 (p < 0,001)	-0,63 (p < 0,001)	0,82 (p < 0,001)	0,44 (p = 0,012)	0,37 (p = 0,030)	0,52 (p = 0,004)
5	5,79 (p < 0,001)	-0,65 (p < 0,001)	0,85 (p < 0,001)	0,44 (p = 0,015)	0,38 (p = 0,032)	0,54 (p = 0,003)

Les paramètres significatifs pour la prédiction du pH des différents milieux de digestion sont la constante d'hydrolyse  $k_2$ , le coefficient de transfert global  $k_{La}$  ainsi que les constantes liées à la cinétique de méthanogenèse  $\mu_{\max}$ ,  $K_{i_{\min}, \text{NH}_4^+}$  et  $K_{i_{\max}, \text{NH}_4^+}$ . En effet, une augmentation de la constante d'hydrolyse  $k_2$  engendre une plus grande concentration en ammoniac dans le premier réacteur, lieu où l'inhibition totale apparaît. D'autre part, une diminution des valeurs de  $\mu_{\max}$ ,  $K_{i_{\min}, \text{NH}_4^+}$  et  $K_{i_{\max}, \text{NH}_4^+}$  augmentent la sensibilité de la biomasse méthanogène à des phénomènes d'inhibition à l'ion ammonium. Enfin, la dépendance du pH à la valeur du  $k_{La}$  réside dans le niveau de sursaturation en  $\text{CO}_2$  des milieux de digestion défini par la valeur du coefficient de transfert global.

Il peut être noté que l'impact de  $k_2$  sur l'apparition du phénomène d'inhibition totale est présent lors de l'analyse des valeurs de pH alors qu'il n'était pas visible lors de l'étude des productions de biogaz. En réalité, une augmentation du niveau de  $k_2$  pourrait soit engendrer une augmentation de  $q_G$  soit elle pourrait participer à la genèse de l'inhibition à l'ammonium et donc avoir pour conséquence une chute de la production. Ces deux effets sur  $q_G$  pourraient se compenser et n'apparaîtraient donc pas dans la première étude.

### 3- Pourcentage de méthane dans le biogaz

L'analyse statistique des pourcentages de méthane contenu dans le biogaz sortant des différents réacteurs conduit au Tableau E-5. Les extremums des %CH<sub>4</sub> correspondant aux RAC 1 à 5 sont respectivement égaux à 50,58% et 57,21%, 50,06% et 53,63%, 43,83% et 52,35%, 41,75% et 51,78%, 44,26% et 51,54%. En outre, la particularité de cette sortie du modèle est que lorsque le régime permanent d'inhibition total est atteint, le pourcentage de méthane est de 50% (Tableau E-2). Les tests de Durbin-Watson et de Shapiro-Wilk indiquent que l'équation de régression linéaire correspondant au RAC 4 (Tableau E-5) était la seule pour laquelle les résidus ne suivent pas une loi normale (Tableau E-6) et ce même en rajoutant les effets quadratiques des coefficients de régression de l'équation. Les résultats statistiques correspondant au RAC 4 ne peuvent donc pas être analysés.

**Tableau E-5: Paramètres ayant un effet significatif sur les pourcentages de méthane dans les courants de biogaz issus des RAC : valeurs des coefficients (effets principaux) et valeurs-p correspondantes**

%CH <sub>4</sub>	Effets principaux des paramètres								
	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_{k_1}$	$\hat{\beta}_{k_2}$	$\hat{\beta}_{\mu_{\max}}$	$\hat{\beta}_{k_8}$	$\hat{\beta}_{\text{pH}_{\text{UL,Xbm}}}$	$\hat{\beta}_{K_{i,\text{min,NH}_4^+}}$	$\hat{\beta}_{K_{i,\text{max,NH}_4^+}}$	$\hat{\beta}_{K_i}$
1	53,49 (p < 0,001)	-0,55 (p = 0,028)	-1,31 (p < 0,001)	0,97 (p < 0,001)			0,50 (p = 0,045)	0,51 (p = 0,041)	
2	51,40 (p < 0,001)		-0,64 (p < 0,001)	0,55 (p = 0,003)				0,32 (p = 0,063)	
3	50,27 (p < 0,001)	-0,65 (p = 0,017)	-0,68 (p = 0,013)		0,57 (p = 0,033)	-0,53 (p = 0,044)			0,64 (p = 0,017)
4	49,86 (p < 0,001)	-0,69 (p = 0,036)	-0,64 (p = 0,052)		0,64 (p = 0,051)	-0,70 (p = 0,033)			0,80 (p = 0,017)
5	49,79 (p < 0,001)	-0,47 (p = 0,071)	-0,48 (p = 0,063)		0,50 (p = 0,053)	-0,57 (p = 0,030)			0,69 (p = 0,010)

Il apparaît que les paramètres ayant un impact significatif sur la prédiction du %CH<sub>4</sub> correspondant aux RAC 1 et 2 sont les coefficients  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\mu_{\max}$ ,  $K_{i,\text{min,NH}_4^+}$  et  $K_{i,\text{max,NH}_4^+}$ . Les effets négatifs de  $k_1$  et  $k_2$  sont dus au fait qu'une augmentation des cinétiques d'hydrolyse engendre une plus forte production de biogaz mais également un plus faible pH résultant en une désorption plus importante de CO<sub>2</sub>. Aussi, l'impact supérieur de  $k_2$  est dû à l'inhibition à l'ammonium qui peut advenir suite à une augmentation du niveau du coefficient et ainsi causer une diminution du %CH<sub>4</sub>. Les effets des paramètres relatifs à la méthanogenèse se justifient également par la possible apparition de cette inhibition à l'issue d'une modification des niveaux de  $\mu_{\max}$ ,  $K_{i,\text{min,NH}_4^+}$  et  $K_{i,\text{max,NH}_4^+}$ .

Ensuite, les effets de  $\mu_{\max}$ ,  $K_{i,\text{min,NH}_4^+}$  et  $K_{i,\text{max,NH}_4^+}$  sur les %CH<sub>4</sub> des RAC 3 et 5 n'apparaissent plus comme étant significatifs car le %CH<sub>4</sub> le long du méthaniseur se rapproche de 50% même lorsqu'il n'y a pas d'inhibition de la méthanogenèse. En revanche, il apparaît que le niveau du paramètre  $K_i$  a un impact significatif sur le %CH<sub>4</sub> des RAC 3 et 5.

Ce paramètre a un impact direct sur le niveau d'inhibition à l'ammoniac libre des méthanogènes qui intervient majoritairement dans ces réacteurs où les pH sont les plus élevés. Il apparaît également que les paramètres  $k_8$  et  $pH_{UL,X_{bm}}$  ont un effet significatif sur le %CH<sub>4</sub> des RAC 3 et 5. Enfin il est important de souligner que les effets principaux estimés globalement sur chaque série de valeur de pourcentage de méthane restent biaisés du fait du seuil de 50% atteint sur les réacteurs touchés par l'inhibition totale de la digestion.

### Résultats des tests d'autocorrélation et de normalité des résidus effectués lors de l'étude de sensibilité du modèle amélioré

**Tableau E-6 : Valeurs des coefficients et des p-value des tests de Durbin-Watson et de Shapiro-Wilk effectués sur les résidus des régressions linéaires appliquées aux sorties du modèle suivantes : production de biogaz, pH et pourcentage de méthane dans le biogaz de chacun des RAC**

RAC	Test de Durbin-Watson (autocorrélation des résidus si $p \leq 0,05$ )			Test de Shapiro-Wilk (résidus normalement distribués si $p \geq 0,05$ )		
	q <sub>G</sub>	pH	%CH <sub>4</sub>	q <sub>G</sub>	pH	%CH <sub>4</sub>
1	DW = 2,251 (p = 0,51)	DW = 1,859 (p = 0,57)	DW = 1,727 (p = 0,24)	W = 0,976 (p = 0,72)	W = 0,989 (p = 0,99)	W = 0,964 (p = 0,41)
2	DW = 1,815 (p = 0,63)	DW = 1,897 (p = 0,64)	DW = 1,811 (p = 0,45)	W = 0,956 (p = 0,27)	W = 0,988 (p = 0,98)	W = 0,954 (p = 0,23)
3	DW = 1,554 (p = 0,24)	DW = 1,849 (p = 0,55)	DW = 2,079 (p = 0,98)	W = 0,962 (p = 0,36)	W = 0,986 (p = 0,95)	W = 0,936 (p = 0,08)
4	DW = 1,621 (p = 0,22)	DW = 1,892 (p = 0,47)	DW = 2,191 (p = 0,79)	W = 0,963 (p = 0,38)	W = 0,958 (p = 0,29)	<b>W = 0,87</b> <b>(p &lt; 0,01)</b>
5	DW = 1,546 (p = 0,13)	DW = 1,835 (p = 0,38)	DW = 2,184 (p = 0,80)	W = 0,949 (p = 0,17)	W = 0,947 (p = 0,15)	W = 0,935 (p = 0,07)

Le test de normalité des résidus effectué sur les pourcentages de méthane (%CH<sub>4</sub>) correspondant au RAC 4 révèle que les résidus entre régression linéaire et les données des simulations ne suivent pas une loi normale. Or cette condition est nécessaire à l'application de la méthode d'analyse statistique de régression linéaire multiple.

L'équation de régression linéaire correspondant à cette sortie est la suivante :

$$\%CH_4 = 49,86 - 0,69 x_{k_1} - 0,64 x_{k_2} + 0,64 x_{k_8} - 0,70 x_{pH_{UL,X_{bm}}} + 0,8 x_{K_i}$$

De plus il est apparu qu'aucun ajout d'effet quadratique des paramètres apparaissant dans l'équation de régression ne permet de satisfaire la condition de normalité des résidus. L'analyse statistique des %CH<sub>4</sub> correspondant au RAC 4 n'est donc pas faisable.

## ANNEXE F :

Étude de la désorption de l'ammoniac des scénarios d'inhibition identifiés dans le cadre de la configuration de RAC en série n°1 : Débits minimaux d'injection, coefficients de transferts et débits de méthane associés

Tableau F-1 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 0,5$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$

	$T_R = 0,5$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	46 000	56 000	119 000	103 000	93 000	3 907
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	575	700	1 488	1 288	1163	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 782	3 677	3 845	3 837	3 838	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	43 000	53 000	69 000	61 000	57 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	538	663	863	763	713	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 758	3 666	3 810	3 792	3 707	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	53 000	65 000	239 000	205 000	184 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	663	813	2 988	2 563	2 300	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 810	3 693	3 871	3 865	3 865	



**Tableau F-2 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 1$  et  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 1$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	46 000	60 000	56 000	52 000	52 000	3 824
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	575	750	700	650	650	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 722	3 647	3 743	3 739	3 730	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	41 000	54 000	41 000	27 000	24 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	513	675	513	338	300	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 705	3 730	3 714	3 663	3 627	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	55 000	72 000	99 000	90 000	84 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	688	900	1 238	1 125	1 050	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 741	3 661	3 771	3 770	3 778	

**Tableau F-3 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 2$  et  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 2$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	39 000	44 000	39 000	36 000	36 000	3 727
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	488	550	488	450	450	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 630	3 646	3 640	3 623	3 610	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	34 000	33 000	20 000	18 000	16 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	425	413	250	225	200	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 626	3 617	3 582	3 522	3 551	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	51 000	57 000	52 000	48 000	47 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	638	713	650	600	588	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 650	3 663	3 666	3 667	3 676	

**Tableau F-4 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 5$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 5$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	31 000	31 000	29 000	28 000	26 000	3 614
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	388	388	363	350	325	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 514	3 517	3 502	3 489	3 501	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	20 000	18 000	17 000	16 000	14 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	250	225	213	200	175	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 490	3 463	3 425	3 402	3 462	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	42 000	42 000	41 000	40 000	39 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	525	525	513	500	488	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 534	3 541	3 542	3 545	3 555	

**Tableau F-5 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 0,5$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 0,5$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	20 000	32 000	40 000	37 000	39 000	3 907
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	250	400	500	462,5	487,5	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 741	3 655	3 814	3 804	3 767	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	18 000	30 000	31 000	21 000	20 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	225	375	388	263	250	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 717	3 638	3 791	3 715	3 668	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	240 00	37 000	59 000	54 000	50 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	300	463	738	675	625	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 778	3 683	3 840	3 839	3 846	

**Tableau F-6 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 1$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 1$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	16 000	29 000	24 000	24 000	26 000	3 824
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	200	363	300	300	325	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	3 663	3 725	3 712	3 682	3 665	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	14 000	25 000	15 000	13 000	12 000	
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	175	313	188	163	150	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	3 643	3 708	3 667	3 594	3 610	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	21 000	33 000	28 000	27 000	27 000	
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	263	413	350	338	338	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	3 700	3 743	3 742	3 741	3 744	

**Tableau F-7 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 2$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

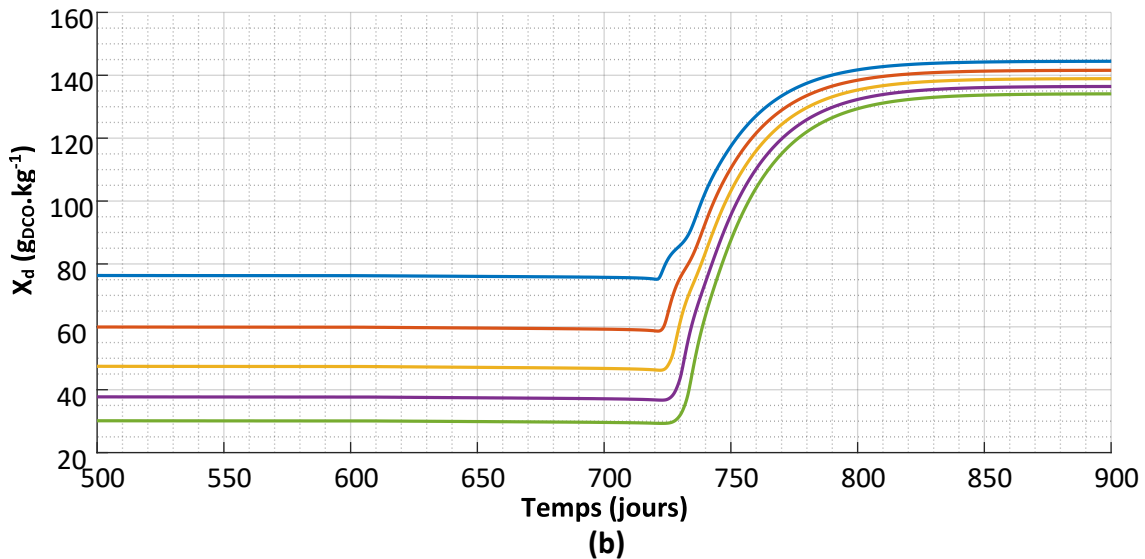
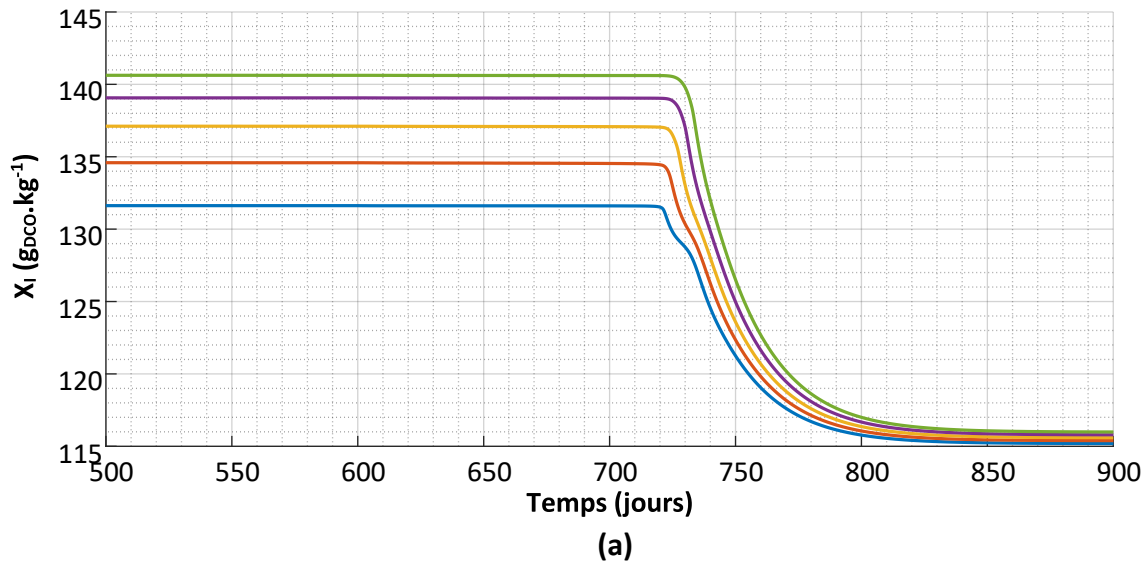
	$T_R = 2$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	11 000	16 000	15 000	15 000	14 000	3 727
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	138	200	188	188	175	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	3 556	3 588	3 574	3 558	3 564	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	12 000	14 000	10 000	9 000	7 000	
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	150	175	125	113	88	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	3 559	3 593	3 540	3 489	3 531	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	13 000	17 000	17 000	16 000	15 000	
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	163	213	213	200	188	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ )	3 576	3 595	3 613	3 604	3 606	

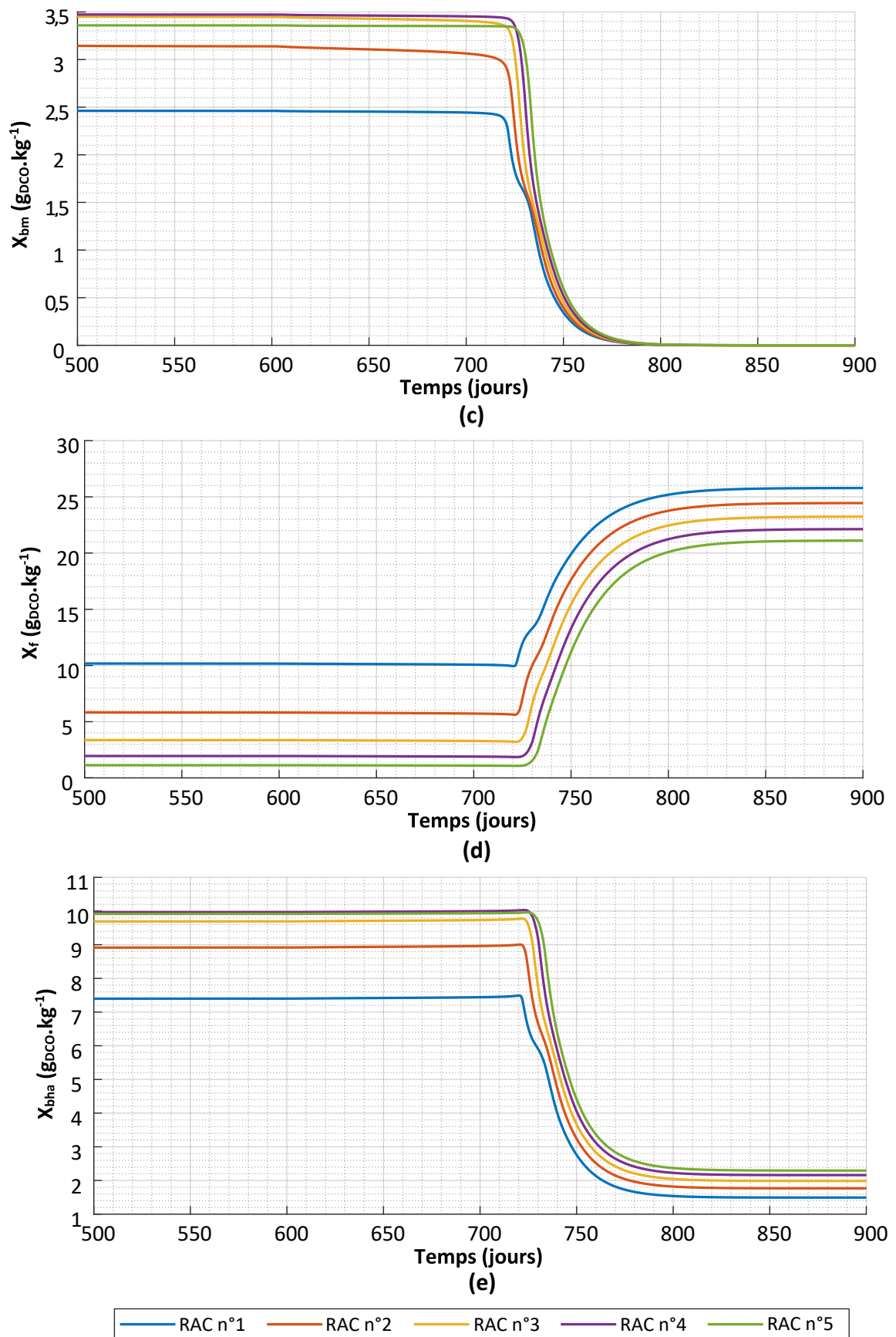
**Tableau F-8 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{l,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 5$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 5$						$q_{CH_4,max}$
	RAC						
	1	2	3	4	5		
$G_{CO_2,l,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	8 000	10 000	11 000	11 000	9 000	3 614
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	100	125	138	138	113	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 410	3 429	3 431	3 432	3 445	
$G_{CO_2,l,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	9 000	9 000	9 000	8 000	6 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	113	113	113	100	75	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 430	3 422	3 401	3 410	3 428	
$G_{CO_2,l,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{l,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	9 000	10 000	11 000	11 000	10 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	113	125	138	138	125	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 437	3 438	3 454	3 460	3 470	

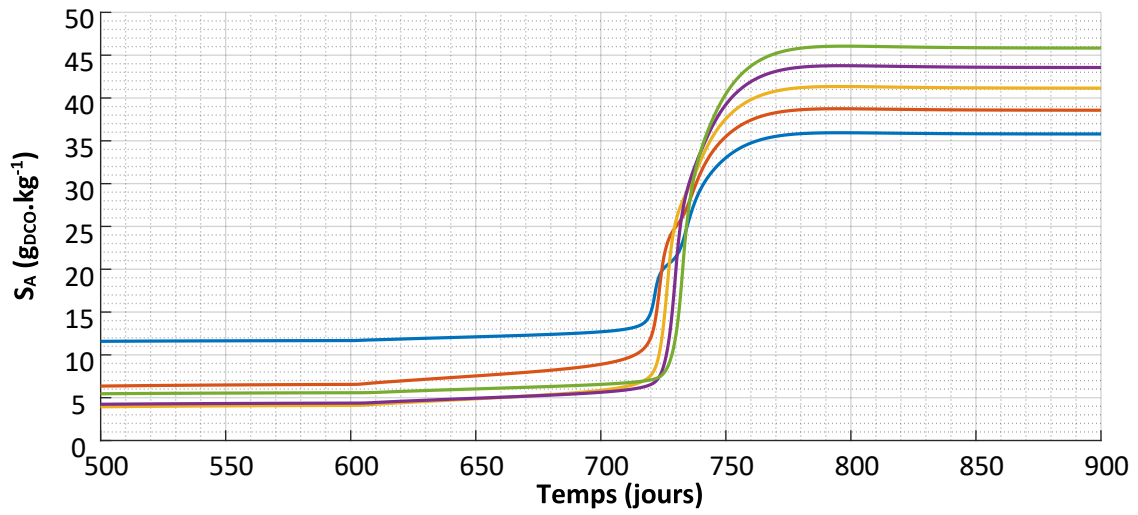
## ANNEXE G :

Évolutions dynamiques des sorties du modèle en fonction du temps lors de la simulation de l'apparition de phénomènes d'inhibition résultants d'une diminution du débit  $Q_{i,\min}$  d'un cas d'inhibition donné ( $X_i, X_f, X_d, X_{bha}, X_{bm}, S_A, S_{NH_3}, S_{NH_4^+}, S_{Cl}, S_{CH_4}, S_i, P_{CH_4}, P_{CO_2}, P_{NH_3}, \%CH_4, \%CO_2, \%NH_3, TS, q_{CH_4}$ )

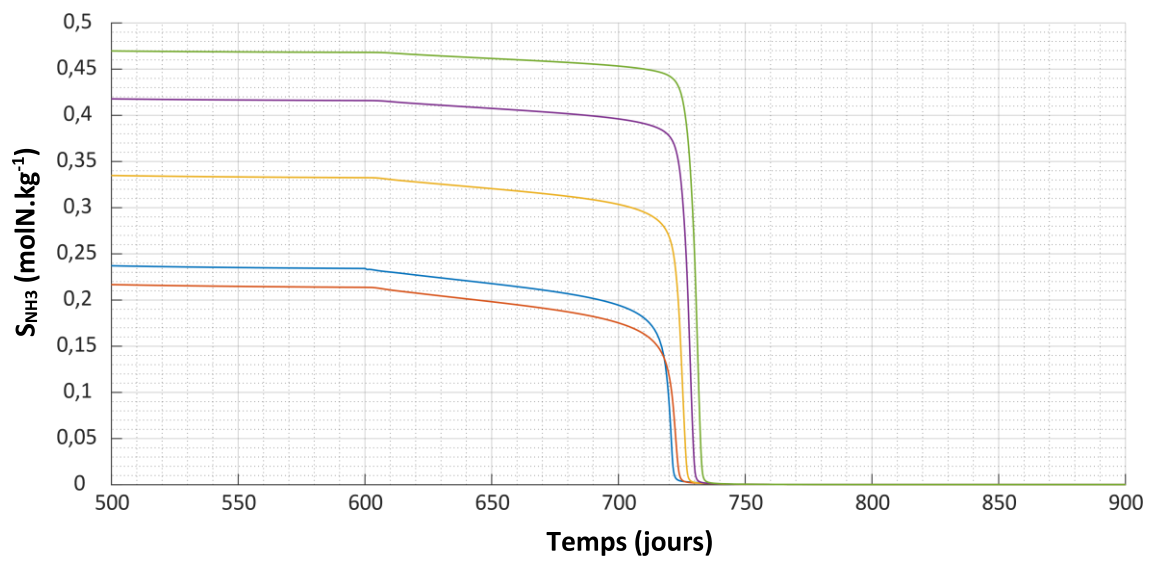




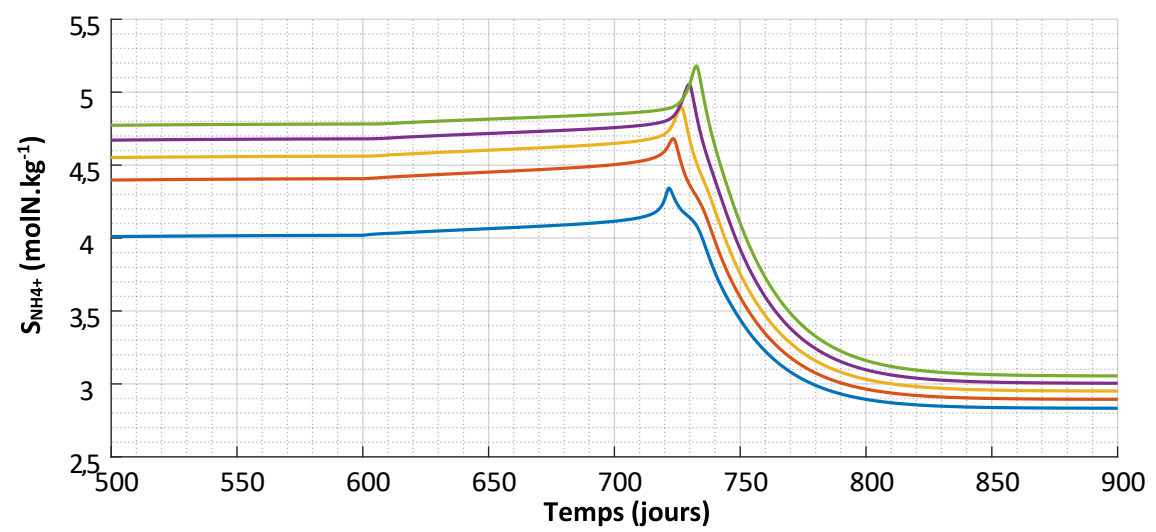
**Figure G-1 : Évolutions des concentrations en matières particulaires : (a) Inerte; (b) Difficilement dégradable; (c) Facilement dégradable; (d) Biomasse méthanogène; (e) Biomasse hydrolytique**



(a)



(b)



(c)

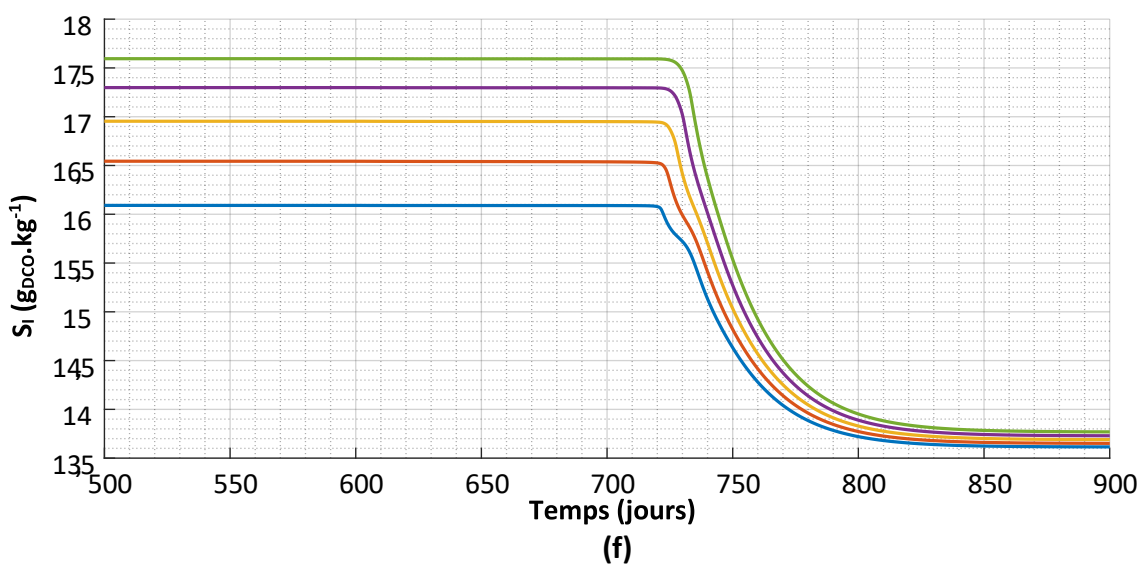
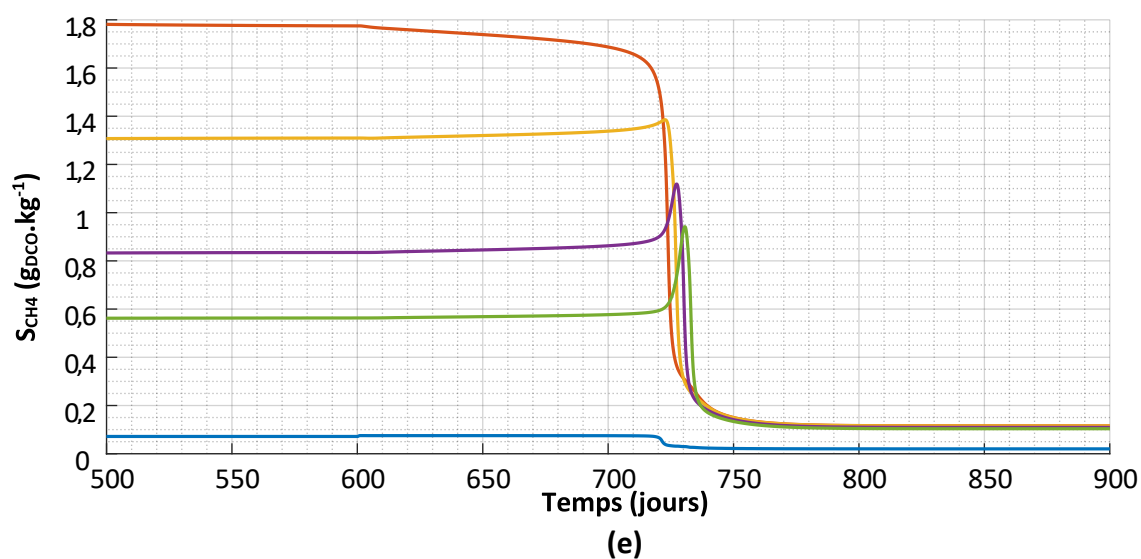
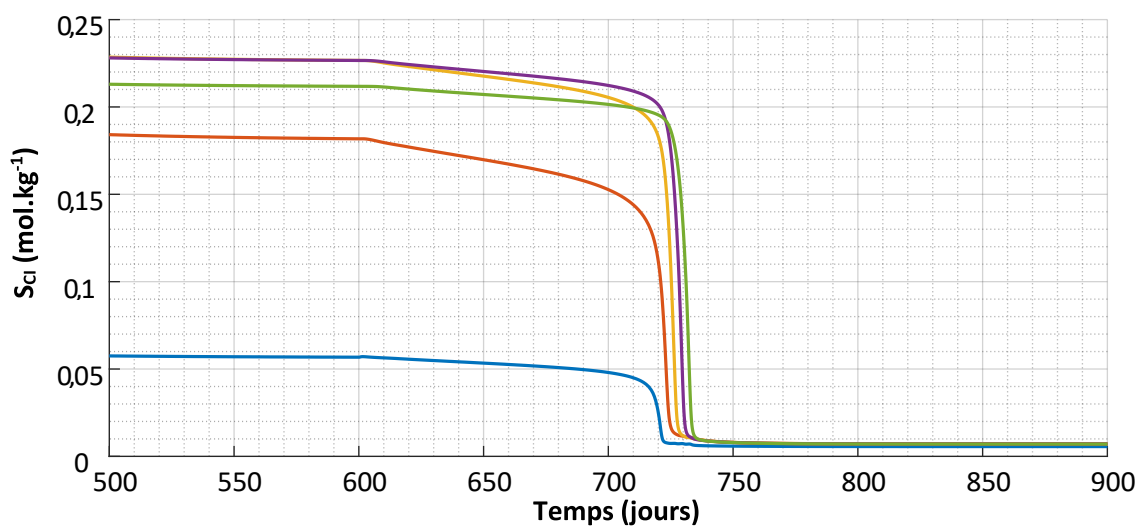
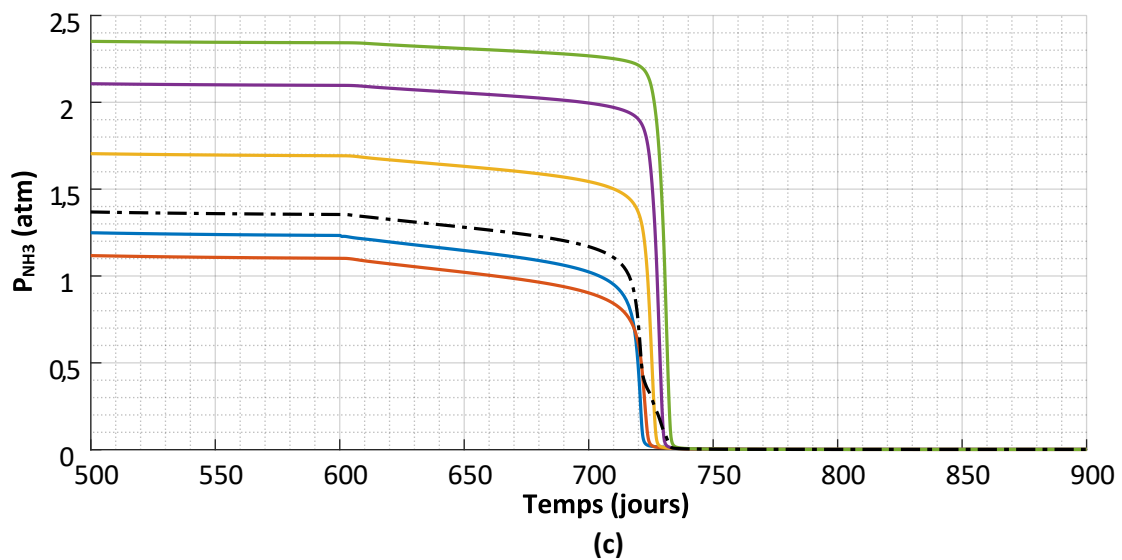
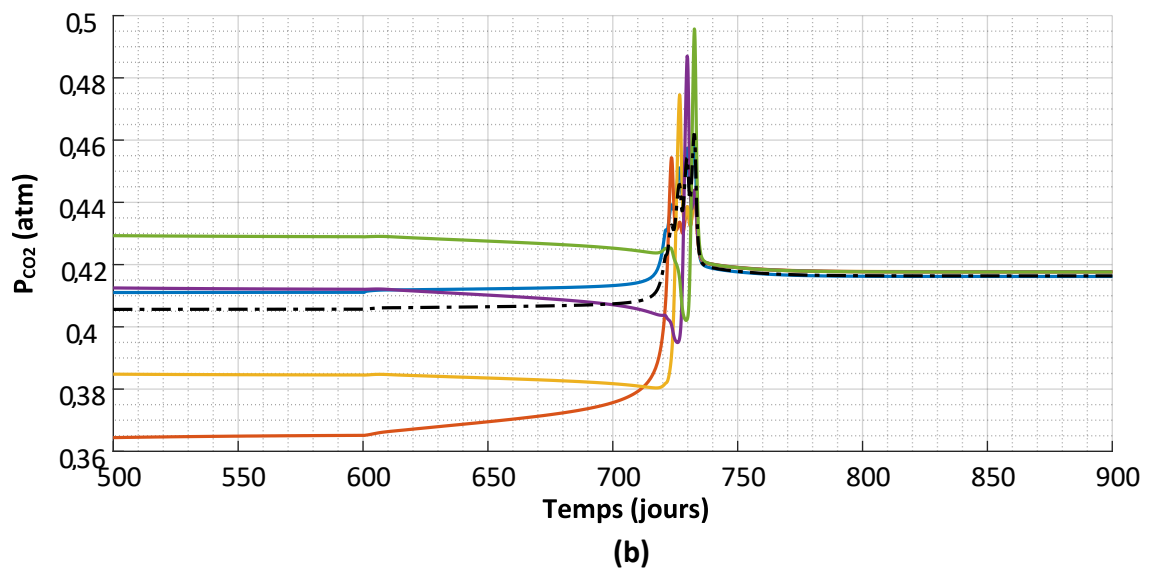
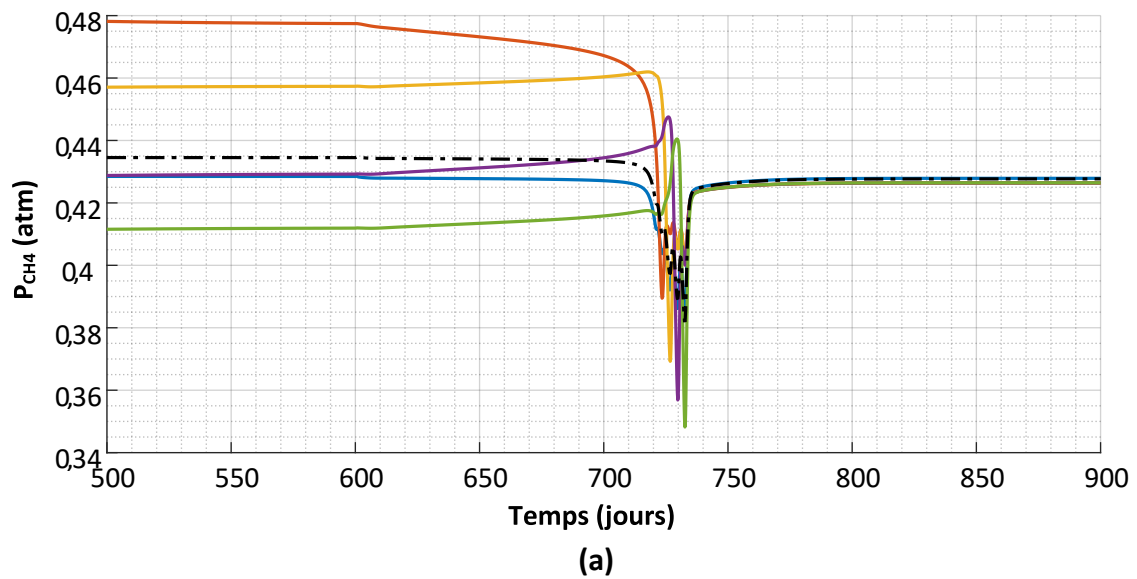
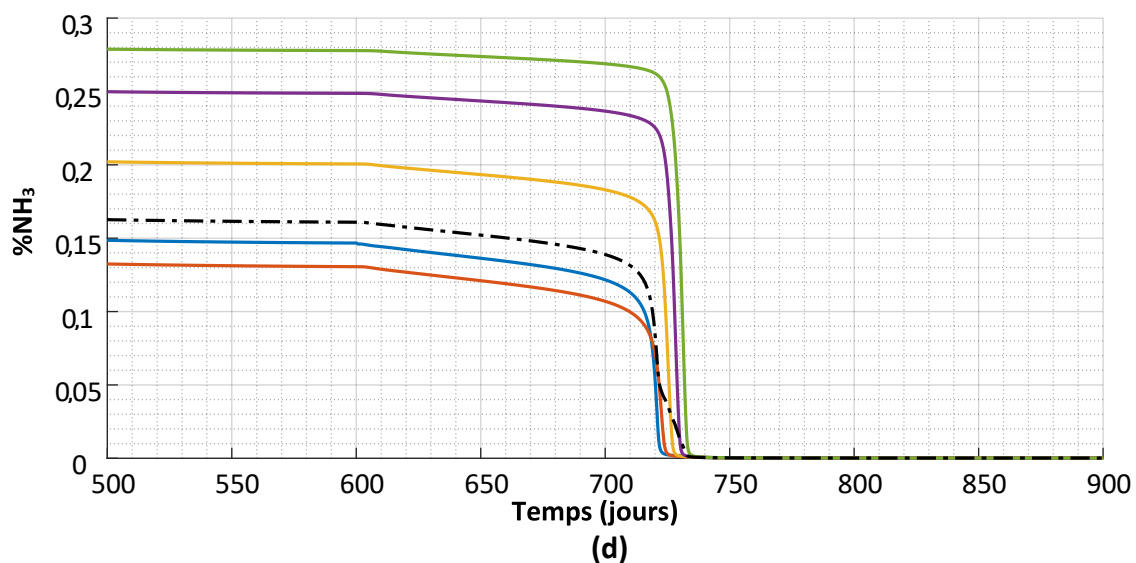
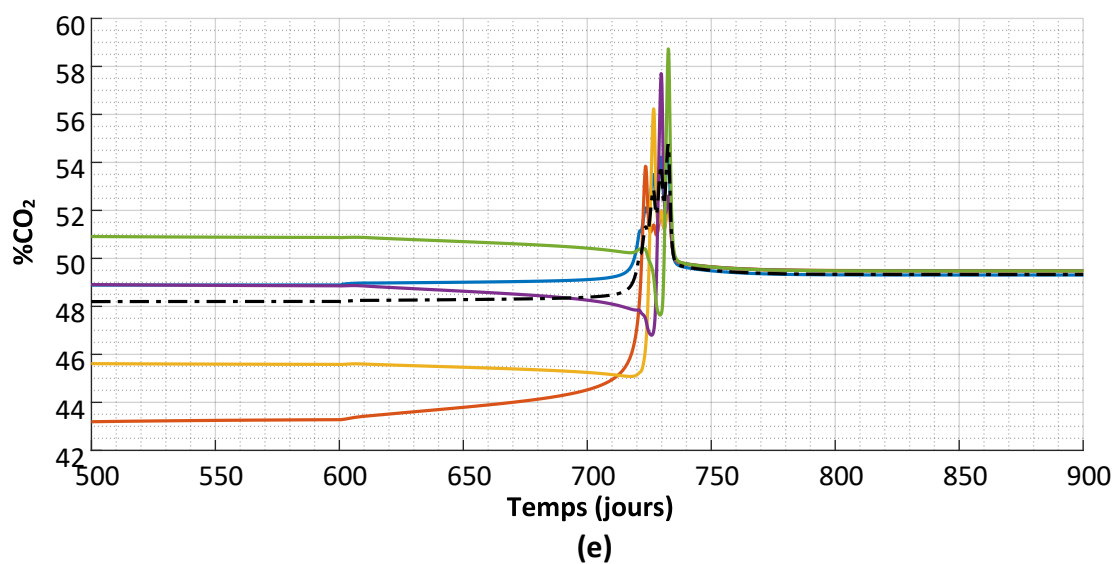
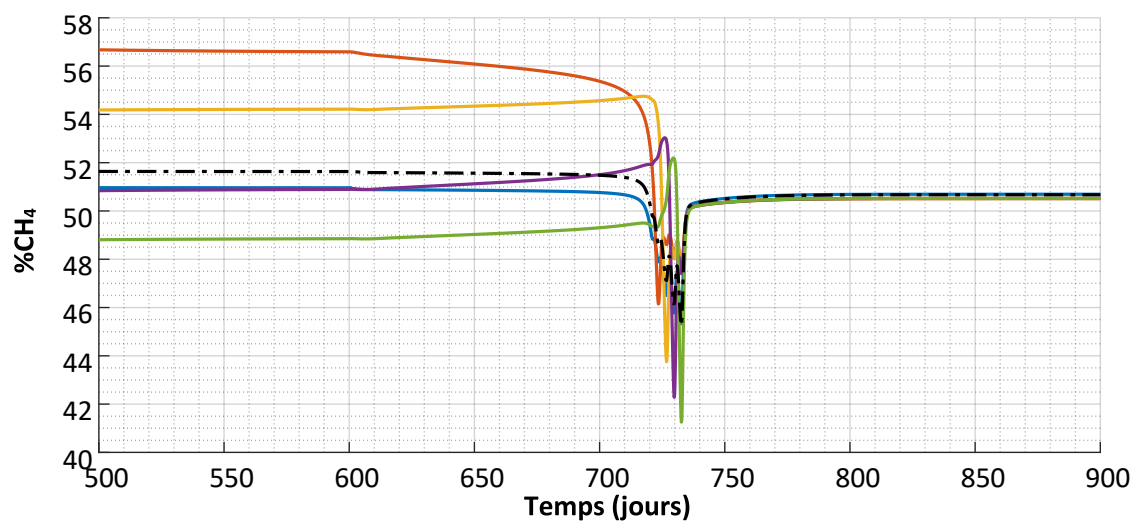


Figure G-2 : Évolutions des concentrations en matières solubles : (a) Acétate; (b) Ammoniac libre; (c) Ammonium; (d) Carbone inorganique; (e) Méthane ; (f) Inerte

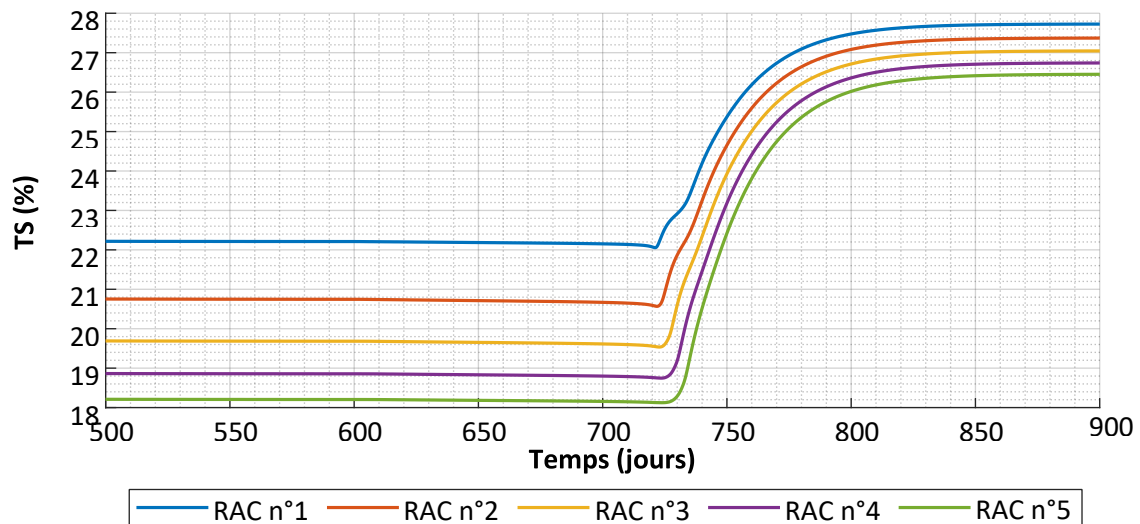




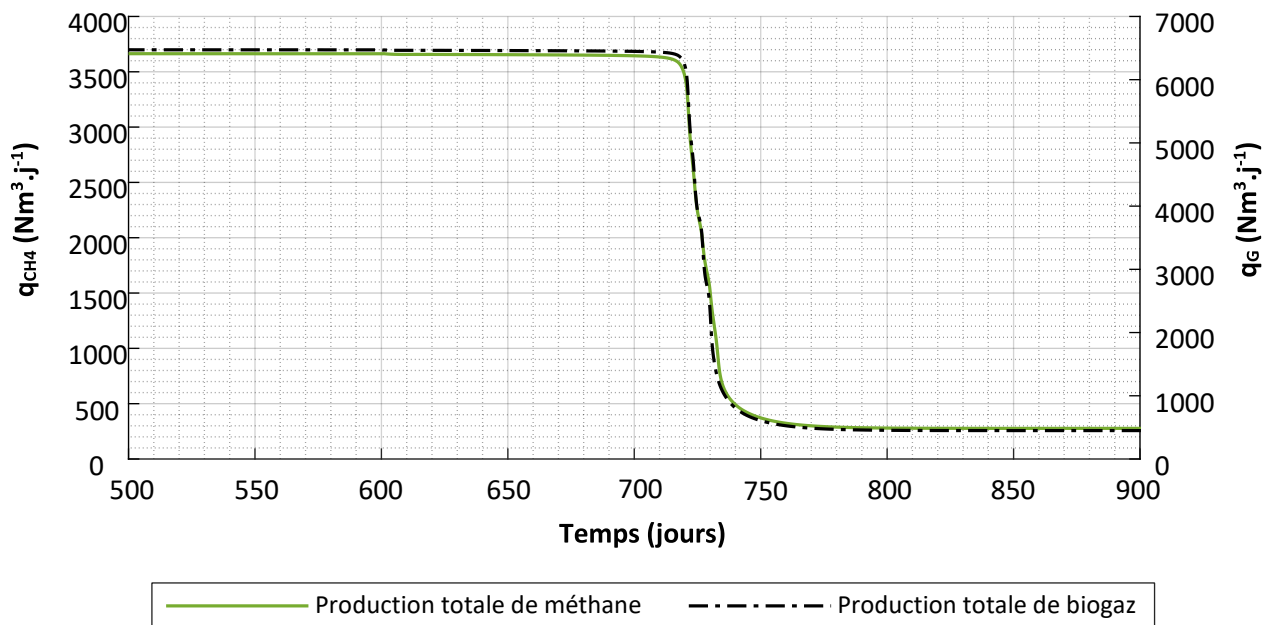


— RAC n°1 — RAC n°2 — RAC n°3 — RAC n°4 — RAC n°5 - - - Production totale

**Figure G-3 : Évolutions des compositions gazeuses : (a) Pression partielle de  $\text{CH}_4$ ; (b) Pression partielle de  $\text{CO}_2$ ; (c) Pression partielle de  $\text{NH}_3$ ; (d) Pourcentage en  $\text{CH}_4$ ; (e) Pourcentage en  $\text{CO}_2$ ; (f) Pourcentage  $\text{NH}_3$**



**Figure G-4 : Évolution du taux de matière sèche**



**Figure G-5 : Évolutions des productions totales de méthane et de biogaz**

## ANNEXE H :

Étude du traitement des cas d'inhibition associés à la configuration de RAC en série n°1, une valeur de  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  avec un biogaz de composition (en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$ ) égale à la composition du biogaz total sortant du méthaniseur.

**Tableau H-1 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,35	2,60	3,46	6,76	0,07	1489	1,00	0,74	0,67	0,49
2	7,18	3,49	3,97	0,65	0,23	1018	1,00	0,91	0,39	0,35
3	7,31	3,70	4,32	0,43	0,24	622	1,00	0,66	0,29	0,19
4	7,41	3,64	4,57	1,11	0,24	399	0,99	0,39	0,25	0,10
5	7,46	3,42	4,74	2,65	0,22	254	0,99	0,25	0,22	0,06
Total						3782				

**Tableau H-2 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	4,92	1,15	3,36	20,98	0,02	183	0,08	1,00	0,51	0,04
2	7,36	2,84	3,43	6,59	0,07	1600	1,00	0,74	0,70	0,51
3	7,21	3,63	3,90	0,35	0,22	946	1,00	0,89	0,44	0,39
4	7,33	3,77	4,23	0,24	0,24	570	1,00	0,65	0,35	0,23
5	7,43	3,68	4,45	0,51	0,24	378	0,99	0,36	0,31	0,11
Total						3677				

**Tableau H-3 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,78	2,82	3,44	3,39	0,18	1563	0,94	1,00	0,56	0,53
2	7,15	3,52	3,94	0,34	0,23	988	1,00	0,94	0,40	0,37
3	7,58	3,69	2,72	0,06	0,12	588	0,97	0,57	1,00	0,55
4	7,25	3,68	2,96	0,03	0,15	405	1,00	0,97	0,95	0,92
5	7,33	3,52	3,13	0,02	0,16	301	1,00	0,89	0,92	0,82
Total						3845				

## ANNEXES

**Tableau H-4 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	$S_A$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$q_{CH_4}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$I_{pH}$	$I_{NH_3}$	$I_{NH_4^+}$	$I_{Global}$
1	6,79	2,83	3,44	3,16	0,18	1571	0,94	1,00	0,56	0,53
2	7,15	3,52	3,94	0,33	0,23	983	1,00	0,94	0,40	0,37
3	7,31	3,70	4,28	0,32	0,24	595	1,00	0,67	0,31	0,21
4	7,61	3,66	2,95	0,06	0,13	404	0,96	0,41	0,99	0,39
5	7,36	3,51	3,12	0,02	0,16	284	1,00	0,85	0,93	0,79
Total						3837				

**Tableau H-5 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°5 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	$S_A$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$q_{CH_4}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$I_{pH}$	$I_{NH_3}$	$I_{NH_4^+}$	$I_{Global}$
1	6,80	2,83	3,44	3,13	0,18	1568	0,94	1,00	0,56	0,53
2	7,15	3,52	3,94	0,33	0,23	983	1,00	0,94	0,40	0,37
3	7,31	3,70	4,28	0,32	0,24	595	1,00	0,67	0,31	0,21
4	7,42	3,63	4,52	0,81	0,24	389	0,99	0,37	0,28	0,10
5	7,64	3,50	3,12	0,07	0,14	302	0,96	0,30	0,98	0,29
Total						3838				

**Tableau H-6 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	$S_A$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$q_{CH_4}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$I_{pH}$	$I_{NH_3}$	$I_{NH_4^+}$	$I_{Global}$
1	7,39	2,61	3,89	7,80	0,08	937	0,99	0,56	0,49	0,27
2	7,14	3,04	4,11	4,29	0,18	913	1,00	0,93	0,32	0,30
3	7,26	3,30	4,30	1,94	0,22	790	1,00	0,77	0,29	0,22
4	7,34	3,40	4,44	1,27	0,23	572	1,00	0,57	0,27	0,15
5	7,40	3,40	4,56	1,45	0,23	420	0,99	0,42	0,25	0,10
Total						3630				

## ANNEXES

**Tableau H-7 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	$S_A$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$q_{CH_4}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$I_{pH}$	$I_{NH_3}$	$I_{NH_4^+}$	$I_{Global}$
1	6,86	2,72	3,95	6,05	0,16	977	0,96	1,00	0,33	0,32
2	7,50	2,95	3,83	5,78	0,10	835	0,98	0,34	0,60	0,20
3	7,33	3,33	4,00	0,92	0,21	824	1,00	0,70	0,45	0,31
4	7,35	3,42	4,15	0,26	0,23	577	1,00	0,62	0,40	0,25
5	7,40	3,43	4,27	0,25	0,23	433	0,99	0,49	0,37	0,18
Total						3646				

**Tableau H-8 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	$S_A$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$q_{CH_4}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$I_{pH}$	$I_{NH_3}$	$I_{NH_4^+}$	$I_{Global}$
1	6,95	2,80	3,87	3,79	0,19	1099	0,97	1,00	0,39	0,38
2	7,18	3,18	4,09	1,04	0,23	965	1,00	0,90	0,34	0,31
3	7,61	3,16	3,88	3,62	0,13	498	0,96	0,13	0,65	0,08
4	7,41	3,38	4,02	0,57	0,21	617	0,99	0,53	0,48	0,25
5	7,40	3,40	4,14	0,21	0,22	459	0,99	0,51	0,44	0,22
Total						3640				

**Tableau H-9 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_N$ (gN.kg <sup>-1</sup> )	$S_A$ (g <sub>Dco</sub> .kg <sup>-1</sup> )	$S_{Cl}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$q_{CH_4}$ (Nm <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	$I_{pH}$	$I_{NH_3}$	$I_{NH_4^+}$	$I_{Global}$
1	6,90	2,75	3,88	5,07	0,17	1071	0,97	1,00	0,37	0,36
2	7,16	3,16	4,11	1,67	0,22	1000	1,00	0,92	0,33	0,31
3	7,28	3,35	4,28	0,69	0,24	710	1,00	0,72	0,30	0,22
4	7,64	3,25	4,04	3,57	0,14	348	0,96	0,08	0,60	0,05
5	7,46	3,37	4,15	1,21	0,20	494	0,99	0,38	0,45	0,17
Total						3623				

## ANNEXES

**Tableau H-10 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°5 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,85	2,70	3,85	6,29	0,15	1044	0,96	1,00	0,39	0,37
2	7,15	3,16	4,07	2,01	0,21	1046	1,00	0,93	0,35	0,32
3	7,28	3,36	4,25	0,65	0,24	734	1,00	0,73	0,32	0,23
4	7,36	3,42	4,39	0,57	0,24	524	1,00	0,55	0,29	0,16
5	7,66	3,28	4,11	3,21	0,15	263	0,95	0,05	0,60	0,03
Total						3610				

**Tableau H-11 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,52	2,77	4,05	6,04	0,11	624	0,98	0,24	0,49	0,12
2	7,24	2,95	4,15	4,47	0,17	742	1,00	0,81	0,34	0,28
3	7,24	3,10	4,24	2,94	0,20	817	1,00	0,80	0,31	0,25
4	7,29	3,22	4,32	1,86	0,22	726	1,00	0,71	0,30	0,21
5	7,34	3,28	4,39	1,29	0,23	605	1,00	0,60	0,29	0,17
Total						3514				

**Tableau H-12 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,11	2,94	4,07	2,27	0,21	916	0,99	0,96	0,34	0,32
2	7,60	2,93	4,02	4,29	0,13	579	0,97	0,12	0,56	0,07
3	7,35	3,08	4,10	2,68	0,19	672	1,00	0,62	0,41	0,25
4	7,33	3,21	4,18	1,23	0,22	734	1,00	0,65	0,37	0,24
5	7,35	3,27	4,25	0,60	0,23	616	1,00	0,59	0,35	0,21
Total						3517				

## ANNEXES

**Tableau H-13 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,09	2,92	4,06	2,81	0,20	935	0,99	0,97	0,34	0,33
2	7,20	3,09	4,16	1,47	0,23	896	1,00	0,87	0,32	0,28
3	7,64	3,04	4,10	3,62	0,14	482	0,96	0,07	0,56	0,04
4	7,40	3,14	4,17	2,61	0,19	553	0,99	0,50	0,40	0,20
5	7,37	3,24	4,24	1,41	0,21	636	1,00	0,56	0,36	0,20
Total						3502				

**Tableau H-14 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,08	2,88	4,05	3,66	0,19	921	0,99	0,98	0,34	0,33
2	7,19	3,06	4,15	2,00	0,22	926	1,00	0,89	0,33	0,29
3	7,26	3,19	4,24	1,03	0,23	786	1,00	0,77	0,32	0,24
4	7,66	3,12	4,16	3,13	0,15	401	0,95	0,04	0,55	0,02
5	7,44	3,18	4,22	2,60	0,19	455	0,99	0,39	0,40	0,16
Total						3489				

**Tableau H-15 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°5 du cas d'inhibition : configuration n°1 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,13	2,85	4,08	4,23	0,18	824	1,00	0,95	0,34	0,32
2	7,18	3,03	4,18	2,69	0,21	894	1,00	0,89	0,32	0,28
3	7,25	3,16	4,27	1,60	0,23	792	1,00	0,78	0,30	0,23
4	7,31	3,24	4,35	1,06	0,23	658	1,00	0,66	0,29	0,19
5	7,68	3,16	4,26	3,07	0,16	332	0,95	0,03	0,52	0,01
Total						3501				



## ANNEXE I :

Étude de la désorption de l'ammoniac des scénarios d'inhibition identifiés dans le cadre de la configuration de RAC en série n°2 : Débits minimaux d'injection, coefficients de transferts et débits de méthane associés

Tableau I-1 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 0,5$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$

	$T_R = 0,5$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	74 000	92 000	50 000	118 000	3 810
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	1 758	2 185	475	561	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	3740	3 664	3 518	3 521	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	63 000	79 000	48 000	323 000	
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	1 496	1 876	456	1 534	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	3 718	3 653	3 498	3 430	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	107 000	138 000	56 000	232 000	
	$k_L a_n$ ( $\text{j}^{-1}$ )	2541	3278	532	1 102	
	$q_{CH_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	3 760	3 680	3 540	3 586	

**Tableau I-2 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 1$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 1$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	59 000	81 000	55 000	61 000	3 743
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1 401	1 924	523	290	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 669	3 637	3 535	3 499	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	47 000	65 000	51 000	79 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1 116	1 544	485	375	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 649	3 624	3 512	3 536	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	87 000	116 000	64 000	106 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	2 066	2 755	608	504	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 691	3 652	3 557	3 583	

**Tableau I-3 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 2$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 2$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	42 000	48 000	45 000	44 000	3 667
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	998	1 140	428	209	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 583	3 561	3 583	3 535	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	33 000	35 000	38 000	52 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	784	831	361	247	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 583	3 583	3 551	3 430	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	62 000	71 000	54 000	48 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1473	1686	513	228	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 604	3 615	3 607	3 618	

**Tableau I-4 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 5$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 5$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	30 000	30 000	34 000	36 000	3 580
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	713	713	323	171	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 491	3 492	3 476	3 434	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	17 000	17 000	21 000	64 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	404	404	200	304	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 461	3 462	3 417	3 369	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	45 000	45 000	43 000	41 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1 069	1 069	409	195	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 511	3 513	3 509	3 415	

**Tableau I-5 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 0,5$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 0,5$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	53 000	73 000	25 000	42 000	3 810
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1 259	1 734	238	200	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 725	3 660	3 479	3 452	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	44 000	61 000	24 000	43 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1 045	1 449	228	204	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 695	3 647	3 457	3 430	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	74 000	102 000	28 000	54 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1 758	2 423	266	257	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 752	3 676	3 520	3 564	

**Tableau I-6 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 1$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 1$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	29 000	48 000	28 000	35 000	3 743
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	689	1 140	266	166	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 635	3 635	3 484	3 429	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	23 000	37 000	26 000	69 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	546	879	247	328	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 603	3 603	3 456	3 526	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	44 000	69 000	33 000	34 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	1 045	1 639	314	162	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 669	3 656	3 550	3 575	

**Tableau I-7 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 2$  et  $K_{i,max,NH_4^+} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 2$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	14 000	17 000	20 000	24 000	3 667
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	333	404	190	114	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 517	3 530	3 513	3 477	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	13 000	14 000	19 000	34 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	309	333	181	162	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 511	3 506	3 472	3 303	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	19 000	22 000	20 000	19 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	451	523	190	90	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 548	3 560	3 540	3 544	

**Tableau I-8 : Débits minimaux d'injection ( $Q_{i,min}$ ), coefficients de transferts ( $k_L a_n$ ) et débits de méthane associés au cas d'inhibition  $T_R = 5$  et  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 7 \text{ gN.L}^{-1}$**

	$T_R = 5$					$q_{CH_4,max}$
	RAC					
	1	2	3	4		
$G_{CO_2,I,n} = G_{CO_2,Biogaz}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	8 000	9 000	11 000	17 000	3 580
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	190	214	105	81	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 396	3 404	3 366	3 380	
$G_{CO_2,I,n} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	7 000	8 000	12 000	16 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	166	190	114	76	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 393	3 415	3 358	3 324	
$G_{CO_2,I,n} = 0,037 \text{ mol.L}^{-1}$	$Q_{i,min}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	10 000	11 000	12 000	13 000	
	$k_L a_n$ ( $j^{-1}$ )	238	261	114	62	
	$q_{CH_4}$ ( $Nm^3.j^{-1}$ )	3 416	3 424	3 414	3 417	

## ANNEXE J :

Étude du traitement des cas d'inhibition associés à la configuration de RAC en série n°2, une valeur de  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  avec un biogaz de composition (en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$ ) égale à la composition du biogaz total sortant du méthaniseur.

**Tableau J-1 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,32	2,29	2,97	5,36	0,06	1 048	1,00	0,89	0,88	0,78
2	7,00	3,10	3,33	0,44	0,20	740	0,98	1,00	0,66	0,65
3	7,20	3,65	3,91	0,17	0,23	1 042	1,00	0,91	0,44	0,39
4	7,45	3,42	4,44	0,59	0,23	910	0,99	0,33	0,33	0,11
Total						3 740				

**Tableau J-2 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	5,01	1,14	3,19	18,04	0,02	120	0,10	1,00	0,60	0,06
2	7,30	2,49	2,90	5,25	0,06	1 159	1,00	0,91	0,91	0,83
3	7,12	3,53	3,57	0,17	0,21	1 297	1,00	0,98	0,58	0,57
4	7,40	3,50	4,19	0,18	0,23	1 089	0,99	0,51	0,41	0,21
Total						3 664				

**Tableau J-3 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	5,01	1,15	3,25	18,42	0,02	122	0,10	1,00	0,57	0,06
2	4,86	1,10	3,35	22,14	0,01	92	0,08	1,00	0,52	0,04
3	7,37	2,97	3,58	6,98	0,08	1 858	1,00	0,69	0,63	0,43
4	7,37	3,53	4,34	0,84	0,23	1 446	1,00	0,52	0,32	0,17
Total						3 518				

## ANNEXES

**Tableau J-4 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 0,5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	4,86	1,17	2,71	16,66	0,02	98	0,08	1,00	0,88	0,07
2	4,76	1,13	2,79	19,48	0,02	86	0,06	1,00	0,85	0,05
3	6,86	3,14	3,64	3,15	0,19	1 933	0,96	1,00	0,47	0,45
4	7,25	3,57	2,83	0,03	0,14	1 470	1,00	0,98	0,98	0,95
Total						3 586				

**Tableau J-5 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,38	2,45	3,76	7,60	0,08	582	1,00	0,62	0,54	0,34
2	6,99	2,72	3,90	6,15	0,14	507	0,98	1,00	0,38	0,37
3	7,19	3,20	4,17	2,06	0,22	1 225	1,00	0,88	0,31	0,28
4	7,37	3,32	4,51	1,54	0,23	1 269	1,00	0,49	0,26	0,13
Total						3 583				

**Tableau J-6 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,66	2,42	3,89	8,16	0,13	459	0,90	1,00	0,33	0,30
2	7,41	2,67	3,74	7,11	0,08	605	0,99	0,57	0,58	0,33
3	7,26	3,23	4,01	1,08	0,21	1 221	1,00	0,82	0,41	0,34
4	7,38	3,35	4,34	0,48	0,24	1 276	1,00	0,50	0,33	0,16
Total						3 561				

## ANNEXES

**Tableau J-7 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,71	2,50	3,76	6,92	0,14	529	0,92	1,00	0,40	0,37
2	6,86	2,74	3,92	6,11	0,15	573	0,96	1,00	0,35	0,34
3	7,52	3,03	3,82	5,44	0,11	1 041	0,98	0,31	0,62	0,19
4	7,40	3,37	4,16	0,49	0,22	1 440	0,99	0,51	0,42	0,22
Total						3 583				

**Tableau J-8 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 2$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	6,59	2,43	3,61	8,29	0,11	530	0,88	1,00	0,47	0,41
2	6,82	2,74	3,76	6,24	0,14	639	0,95	1,00	0,43	0,40
3	7,20	3,29	4,04	0,86	0,23	1 321	1,00	0,88	0,38	0,33
4	7,61	3,22	3,93	3,59	0,13	1 045	0,96	0,13	0,65	0,08
Total						3 535				

**Tableau J-9 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°1 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max,NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,55	2,70	3,99	5,43	0,12	378	0,98	0,20	0,53	0,11
2	7,28	2,80	4,04	4,72	0,15	353	1,00	0,77	0,39	0,30
3	7,23	3,04	4,17	2,66	0,20	1 134	1,00	0,83	0,33	0,28
4	7,33	3,22	4,37	1,24	0,23	1 626	1,00	0,62	0,29	0,18
Total						3 491				



## ANNEXES

**Tableau J-10 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°2 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,02	2,79	4,08	3,77	0,20	445	0,99	0,99	0,31	0,31
2	7,57	2,80	4,00	4,92	0,12	421	0,97	0,16	0,55	0,08
3	7,29	3,02	4,12	2,84	0,19	990	1,00	0,73	0,37	0,27
4	7,34	3,22	4,32	1,08	0,23	1 637	1,00	0,60	0,32	0,19
Total						3 492				

**Tableau J-11 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°3 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,04	2,81	3,94	3,18	0,19	498	0,99	0,99	0,38	0,37
2	7,11	2,93	4,01	2,14	0,21	546	0,99	0,96	0,37	0,35
3	7,59	2,93	3,97	4,31	0,13	776	0,97	0,15	0,58	0,08
4	7,37	3,21	4,16	1,06	0,21	1 658	1,00	0,56	0,40	0,22
Total						3 476				

**Tableau J-12 : Résultats en régime permanent de la simulation du traitement du RAC n°4 du cas d'inhibition : configuration n°2 ;  $K_{i_{max, NH_4^+}} = 6 \text{ gN.L}^{-1}$  ;  $T_R = 5$ .**

N° RAC	pH	$X_{bm}$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_N$ ( $\text{gN}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_A$ ( $\text{g}_{\text{Dco}}.\text{kg}^{-1}$ )	$S_{Cl}$ ( $\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	$q_{\text{CH}_4}$ ( $\text{Nm}^3.\text{j}^{-1}$ )	$I_{\text{pH}}$	$I_{\text{NH}_3}$	$I_{\text{NH}_4^+}$	$I_{\text{Global}}$
1	7,01	2,71	3,87	5,67	0,14	440	0,98	1,00	0,41	0,40
2	7,05	2,86	3,93	4,27	0,17	563	0,99	0,99	0,39	0,38
3	7,21	3,14	4,07	1,33	0,22	1 311	1,00	0,87	0,37	0,33
4	7,59	3,08	4,07	4,37	0,13	1 121	0,97	0,13	0,55	0,07
Total						3 434				

# Bibliographie

- 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. *Bioresource Technology* 111, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.174>
- Abouelenien, F., Fujiwara, W., Namba, Y., Kosseva, M., Nishio, N., Nakashimada, Y., 2010. Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. *Bioresource Technology* 101, 6368–6373. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.071>
- ADEME, 2017. Méthanisation feuille de route stratégique, ADEME
- ADEME, Observ'ER, 2021. Chiffres clés du parc d'unités de méthanisation en France au 1er janvier 2021, ADEME
- Akyol, Ç., Ince, O., Bozan, M., Ozbayram, E.G., Ince, B., 2019. Biological pretreatment with *Trametes versicolor* to enhance methane production from lignocellulosic biomass: A metagenomic approach. *Industrial Crops and Products* 140, 111659. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111659>
- Almeida Streitwieser, D., 2017. Comparison of the anaerobic digestion at the mesophilic and thermophilic temperature regime of organic wastes from the agribusiness. *Bioresource Technology* 241, 985–992. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.006>
- André, L., Paus, A., Ribeiro, T., 2018. Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles. *Bioresource Technology* 247, 1027–1037. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.003>
- Andriamanohiarisoamanana, F.J., Matsunami, N., Yamashiro, T., Iwasaki, M., Ihara, I., Umetsu, K., 2017. High-solids anaerobic mono-digestion of riverbank grass under thermophilic conditions. *Journal of Environmental Sciences* 52, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.005>
- Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Research* 28, 727–731. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90153-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90153-8)
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J.L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J.B., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology* 59, 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Angelidaki, I., Sanders, W., 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3, 117–129. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- Astals, S., Peces, M., Batstone, D.J., Jensen, P.D., Tait, S., 2018. Characterising and modelling free ammonia and ammonium inhibition in anaerobic systems. *Water Research* 143, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.021>
- Bareha, Y., Girault, R., Guezel, S., Chaker, J., Trémier, A., 2019. Modeling the fate of organic nitrogen during anaerobic digestion: Development of a bioaccessibility based ADM1. *Water Research* 154, 298–315. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.011>
- Bareha, Y., Girault, R., Jimenez, J., Trémier, A., 2018. Characterization and prediction of organic nitrogen biodegradability during anaerobic digestion: A bioaccessibility approach.

- Bioresource Technology 263, 425–436.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.085>
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, WTM., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1), International Water Association Scientific and Technical Report n°13. ed. IWA Publishing, London, UK.
- Bayrakdar, A., Sürmeli, R.Ö., Çalli, B., 2017. Dry anaerobic digestion of chicken manure coupled with membrane separation of ammonia. *Bioresource Technology* 244, 816–823. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.047>
- Benabdallah El Hadj, T., Astals, S., Galí, A., Mace, S., Mata-Álvarez, J., 2009a. Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW. *Water Science and Technology* 59, 1153–1158. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.100>
- Benabdallah El Hadj, T., Astals, S., Galí, A., Mace, S., Mata-Álvarez, J., 2009b. Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW. *Water Science and Technology* 59, 1153–1158. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.100>
- Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R., Buffière, P., 2015. Towards optimization of the total solid content in high-solid (dry) municipal solid waste digestion. *Chemical Engineering Journal* 273, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.048>
- 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. *Bioresource Technology* 147, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.027>
- Bensmann, A., Hanke-Rauschenbach, R., Sundmacher, K., 2013. Reactor configurations for biogas plants – a model based analysis. *Chemical Engineering Science* 104, 413–426. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.09.025>
- Bi, S., Qiao, W., Xiong, L., Mahdy, A., Wandera, S.M., Yin, D., Dong, R., 2020. Improved high solid anaerobic digestion of chicken manure by moderate in situ ammonia stripping and its relation to metabolic pathway. *Renewable Energy* 146, 2380–2389. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.093>
- Bollon, J., 2012. Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche: essais expérimentaux et modélisation. INSA de Lyon.
- Bollon, J., Benbelkacem, H., Gourdon, R., Buffière, P., 2013. Measurement of diffusion coefficients in dry anaerobic digestion media. *Chemical Engineering Science* 89, 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.11.036>
- 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. *Biochemical Engineering Journal* 56, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.06.011>
- Borja, R., Sánchez, E., Weiland, P., 1996. Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Process Biochemistry* 31, 477–483. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(95\)00099-2](https://doi.org/10.1016/0032-9592(95)00099-2)
- Boutoute, A., Di Miceli Raimondi, N., Guilet, R., Cabassud, M., Amodeo, C., Benbelkacem, H., Buffiere, P., Teixeira Franco, R., Hattou, S., 2021. Development of a Sensitivity Analysis method to highlight key parameters of a dry Anaerobic Digestion reactor model. *Biochemical Engineering Journal* 173, 108085. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108085>

- Budiyono, 2010. The Influence of Total Solid Contents on Biogas Yield from Cattle Manure Using Rumen Fluid Inoculum. *Energy Research Journal* 1, 6–11. <https://doi.org/10.3844/erjsp.2010.6.11>
- Buffière, P., Doms, M., Hattou, S., Benbelkacem, H., 2018a. The hydrolytic stage in high solids temperature phased anaerobic digestion improves the downstream methane production rate. *Bioresource Technology* 259, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.037>
- Buffière, P., Doms, M., Hattou, S., Benbelkacem, H., 2018b. The hydrolytic stage in high solids temperature phased anaerobic digestion improves the downstream methane production rate. *Bioresource Technology* 259, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.037>
- Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R., Cenkowski, S., 2000. High Solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure. *Journal of Agricultural Engineering Research* 76, 51–60. <https://doi.org/10.1006/jaer.2000.0529>
- Capson-Tojo, G., Moscoviz, R., Astals, S., Robles, Á., Steyer, J.-P., 2020. Unraveling the literature chaos around free ammonia inhibition in anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 117, 109487. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109487>
- Carotenuto, C., Guarino, G., Morrone, B., Minale, M., 2016. Temperature and pH effect on methane production from buffalo manure anaerobic Digestion. *IJHT* 34, S425–S429. <https://doi.org/10.18280/ijht.34S233>
- Cavinato, C., Fatone, F., Bolzonella, D., Pavan, P., 2010. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresource Technology* 101, 545–550. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.043>
- Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., 2012. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 1462–1476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>
- Chen, H., Wang, W., Xue, L., Chen, C., Liu, G., Zhang, R., 2016. Effects of Ammonia on Anaerobic Digestion of Food Waste: Process Performance and Microbial Community. *Energy & Fuels* 30, 5749–5757. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00715>
- Chen, J.L., Ortiz, R., Steele, T.W.J., Stuckey, D.C., 2014. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances* 32, 1523–1534. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.10.005>
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Chiumenti, A., da Borso, F., Limina, S., 2018. Dry anaerobic digestion of cow manure and agricultural products in a full-scale plant: Efficiency and comparison with wet fermentation. *Waste Management* 71, 704–710. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.046>
- Clark, R.H., Speece, R.E., 1971. The pH tolerance of anaerobic digestion. In: *Proceedings of the 5th international conference on water pollution research* 27/1-27/14.
- CRC, 2019. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data, 100th edition 2019-2020*. ed. CRC Press, Boca Raton (Fla.) New York (N.Y.).

- Dareioti, M.A., Vavouraki, A.I., Kornaros, M., 2014. Effect of pH on the anaerobic acidogenesis of agroindustrial wastewaters for maximization of bio-hydrogen production: A lab-scale evaluation using batch tests. *Bioresource Technology* 162, 218–227. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.149>
- Dong, X., Tollner, E.W., 2003. Evaluation of Anammox and denitrification during anaerobic digestion of poultry manure. *Bioresource Technology* 7.
- Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C.A., Wouwer, A.V., 2011. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. *Water Research* 45, 5347–5364. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.059>
- 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. *Bioresource Technology* 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: Le procédé Arkométha. Université de Lyon.
- Dooms, M., Benbelkacem, H., Buffière, P., 2018. High solid temperature phased anaerobic digestion from agricultural wastes: Putting several reactors in sequence. *Biochemical Engineering Journal* 130, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.11.011>
- Dumont, S., De Pas, T., 2011. Intérêts et limites de la méthanisation en phase sèche, SIMA 2011.
- Edwards, T.J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, J.M., 1978. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal* 24, 966–976. <https://doi.org/10.1002/aic.690240605>
- Emerson, K., Russo, R.C., Lund, R.E., Thurston, R.V., 1975. Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 32, 2379–2383. <https://doi.org/10.1139/f75-274>
- EPA, 2001. METHOD 1684. Total, Fixed, and Volatile Solids in Water, Solids, and Biosolids,. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC.
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., d'Antonio, G., 2008. Mathematical modelling of disintegration-limited co-digestion of OFMSW and sewage sludge. *Water Science and Technology* 58, 1513–1519. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.509>
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., Pirozzi, F., 2011. Modelling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor. *Process Biochemistry* 46, 557–565. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.10.010>
- Feng, L., Perschke, Y.M.L., Fontaine, D., Ward, A.J., Eriksen, J., Sørensen, P., Møller, H.B., 2019. Co-ensiling of cover crops and barley straw for biogas production. *Renewable Energy* 142, 677–683. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.138>
- Gallert, C., Bauer, S., Winter, J., 1998. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Applied Microbiology and Biotechnology* 50, 495–501. <https://doi.org/10.1007/s002530051326>
- Garcia, M.L., Angenent, L.T., 2009. Interaction between temperature and ammonia in mesophilic digesters for animal waste treatment. *Water Research* 43, 2373–2382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.036>
- García-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.-P., Escudié, R., 2011. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chemical Engineering Journal* 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., Escudé, R., 2011. Rapid measurement of the yield stress of anaerobically-digested solid waste using slump tests. *Waste Management* 31, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.013>
- Ge, H., Jensen, P.D., Batstone, D.J., 2011. Relative kinetics of anaerobic digestion under thermophilic and mesophilic conditions. *Water Science and Technology* 64, 848–853. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.571>
- Giuliano, A., Bolzonella, D., Pavan, P., Cavinato, C., Cecchi, F., 2013. Co-digestion of livestock effluents, energy crops and agro-waste: Feeding and process optimization in mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology* 128, 612–618. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.002>
- Golkowska, K., Sibisi-Beierlein, N., Greger, M., 2012. Kinetic Considerations on Thermophilic Digestion of Maize Silage at Different Feeding Modes. *Chemie Ingenieur Technik* 84, 1551–1558. <https://doi.org/10.1002/cite.201100242>
- Gourdon, R., 2002. Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables (No. RECORD 00-0118/1A). Laboratoire LAEPSI, INSA de Lyon, Laboratoire LAEPSI, INSA de Lyon.
- GRDF, 2021. Panorama du gaz renouvelable en 2020 (Infographie). GRDF, GRTgaz, SER, SPEGNN, Téréga.
- Haut Conseil pour le CLIMAT, 2020. Rapport annuel du haut conseil pour le climat.
- Haut Conseil pour le CLIMAT, 2019. Rapport annuel Neutralité Carbonne.
- He, M., Sun, Y., Zou, D., Yuan, H., Zhu, B., Li, X., Pang, Y., 2012. Influence of Temperature on Hydrolysis Acidification of Food Waste. *Procedia Environmental Sciences* 16, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.012>
- 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. *Bioresource Technology Reports* 15, 100686. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100686>
- Hojeij, A., Jossic, L., Hattou, S., Magnin, A., Blésès, D., 2019. Gas injection in a yield stress fluid. *AIChE Journal* 66, 12. <https://doi.org/10.1002/aic.16878>
- Huang, H., He, L., Zhang, Z., Lei, Z., Liu, R., Zheng, W., 2019. Enhanced biogasification from ammonia-rich swine manure pretreated by ammonia fermentation and air stripping. *International Biodeterioration & Biodegradation* 140, 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.03.014>
- IFIP Institut du porc, 2017. GESTION ET TRAITEMENT DES DIGESTATS ISSUS DE METHANISATION [WWW Document]. URL <http://www.pardessuslahaie.net/uploads/sites/1627575250f0a44ea6f95a7c4d721785f6ab79dc.pdf> (accessed 9.3.19).
- Janesch, E., Pereira, J., Neubauer, P., Junne, S., 2021. Phase Separation in Anaerobic Digestion: A Potential for Easier Process Combination? *Frontiers in Chemical Engineering* 3. <https://doi.org/10.3389/fceng.2021.711971>
- Jiang, Y., McAdam, E., Zhang, Y., Heaven, S., Banks, C., Longhurst, P., 2019. Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review. *Journal of Water Process Engineering* 32, 100899. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100899>
- Jones, B., Nachtsheim, C.J., 2011. A Class of Three-Level Designs for Definitive Screening in the Presence of Second-Order Effects. *Journal of Quality Technology* 43, 1–15. <https://doi.org/10.1080/00224065.2011.11917841>

- Jung, J.-Y., Lee, S.-M., Shin, P.-K., Chung, Y.-C., 2000. Effect of pH on phase separated anaerobic digestion. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 5, 456–459. <https://doi.org/10.1007/BF02931947>
- K. Pandey, P., L. Soupir, M., 2012. Impacts of Temperatures on Biogas Production in Dairy Manure Anaerobic Digestion. *IJET* 4, 629–631. <https://doi.org/10.7763/IJET.2012.V4.448>
- Khan, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Liu, Y., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Deng, L.J., Wang, J., Wu, Y., 2016. Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 219, 738–748. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.073>
- Kim, M., Gomec, C.Y., Ahn, Y., Speece, R.E., 2003. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environmental Technology* 24, 1183–1190. <https://doi.org/10.1080/09593330309385659>
- Klocke, M., Mähnert, P., Mundt, K., Souidi, K., Linke, B., 2007. Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate. *Systematic and Applied Microbiology* 30, 139–151. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2006.03.007>
- 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. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 174–195. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>
- Kuenen, J.G., 2008. Anammox bacteria: from discovery to application. *Nat Rev Microbiol* 6, 320–326. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1857>
- Kumanowska, E., Uruñuela Saldaña, M., Zielonka, S., Oechsner, H., 2017. Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-value on process parameters and process efficiency. *Bioresource Technology* 245, 876–883. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.011>
- Lay, J.-J., Li, Y.-Y., Noike, T., 1998. The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes. *Water Environment Research* 70, 1075–1082. <https://doi.org/10.2175/106143098X123426>
- Le Hyaric, R., Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Escudié, R., Buffière, P., 2012. Influence of moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic municipal solid waste digestate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 1032–1035. <https://doi.org/10.1002/jctb.2722>
- Lescarmontier, L., Matthews, R., Pen Point, S., Bhai Rumjaun, A., Guilyardi, E., Schlupmann, J., Wilgenbus, D., 2019. Rapport spécial du GIEC réchauffement à 1.5°C, Office for climate education.
- Li, W., Khalid, H., Zhu, Z., Zhang, R., Liu, G., Chen, C., Thorin, E., 2018. Methane production through anaerobic digestion: Participation and digestion characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin. *Applied Energy* 226, 1219–1228. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.05.055>
- Li, Y., Zhang, R., He, Y., Liu, X., Chen, C., Liu, G., 2014. Thermophilic Solid-State Anaerobic Digestion of Alkaline-Pretreated Corn Stover. *Energy & Fuels* 28, 3759–3765. <https://doi.org/10.1021/ef5005495>
- Lin, L., Wan, C., Liu, X., Lee, D.-J., Lei, Z., Zhang, Y., Tay, J.H., 2013. Effect of initial pH on mesophilic hydrolysis and acidification of swine manure. *Bioresource Technology* 136, 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.106>

- 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. *Environmental Technology* 36, 870–880. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.965226>
- Liu, X., Lee, C., Kim, J.Y., 2020. Thermal hydrolysis pre-treatment combined with anaerobic digestion for energy recovery from organic wastes. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 22, 1370–1381. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01025-2>
- Lohani, S.P., Havukainen, J., 2018. Anaerobic Digestion: Factors Affecting Anaerobic Digestion Process, in: Varjani, S.J., Gnansounou, E., Gurunathan, B., Pant, D., Zakaria, Z.A. (Eds.), *Waste Bioremediation*. Springer Singapore, Singapore, pp. 343–359. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7413-4\\_18](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7413-4_18)
- López, I., Benzo, M., Passeggi, M., Borzacconi, L., 2020. A simple kinetic model applied to anaerobic digestion of cow manure. *Environmental Technology* 1–12. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1732473>
- Ma, J., Frear, C., Wang, Z., Yu, L., Zhao, Q., Li, X., Chen, S., 2013. A simple methodology for rate-limiting step determination for anaerobic digestion of complex substrates and effect of microbial community ratio. *Bioresource Technology* 134, 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.014>
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G., 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 540–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- McVoitte, W.P.A., Clark, O.G., 2019. The effects of temperature and duration of thermal pretreatment on the solid-state anaerobic digestion of dairy cow manure. *Heliyon* 5, e02140. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02140>
- Membere, E., Sallis, P., 2018. Effect of temperature on kinetics of biogas production from macroalgae. *Bioresource Technology* 263, 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.023>
- Ministère de la transition écologique solidaire, 2017. Plan Climat,. Ministère de la transition écologique solidaire.
- Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt, 2013. Le Plan Énergie Méthanisation Autonomie Azote,. Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt.
- Moletta, R., 2015. La méthanisation. Lavoisier, Paris.
- Momayez, F., Karimi, K., Taherzadeh, M.J., 2019. Energy recovery from industrial crop wastes by dry anaerobic digestion: A review. *Industrial Crops and Products* 129, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.051>
- Moretti, P., Morais de Araujo, J., Borges de Castilhos, A., Buffière, P., Gourdon, R., Bayard, R., 2020. Characterization of municipal biowaste categories for their capacity to be converted into a feedstock aqueous slurry to produce methane by anaerobic digestion. *Science of The Total Environment* 716, 137084. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137084>
- Moset, V., Al-zohairi, N., Møller, H.B., 2015. The impact of inoculum source, inoculum to substrate ratio and sample preservation on methane potential from different substrates. *Biomass and Bioenergy* 83, 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.10.018>
- Nguyen, D.D., Jeon, B.-H., Jeung, J.H., Rene, E.R., Banu, J.R., Ravindran, B., Vu, C.M., Ngo, H.H., Guo, W., Chang, S.W., 2019. Thermophilic anaerobic digestion of model organic



- wastes: Evaluation of biomethane production and multiple kinetic models analysis. *Bioresource Technology* 280, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.033>
- Olofsson, G., 1984. Temperature dependence of the heat-capacity change for the dissociation of acetic acid and of propionic acid in water. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 16, 39–44. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90073-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90073-9)
- Ortakci, S., Yesil, H., Tugtas, A.E., 2019. Ammonia removal from chicken manure digestate through vapor pressure membrane contactor (VPMC) and phytoremediation. *Waste Management* 85, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.033>
- Parawira, W., 2012. Enzyme research and applications in biotechnological intensification of biogas production. *Critical Reviews in Biotechnology* 32, 172–186. <https://doi.org/10.3109/07388551.2011.595384>
- Park, Y.-J., Tsuno, H., Hidaka, T., Cheon, J.-H., 2008. Evaluation of operational parameters in thermophilic acid fermentation of kitchen waste. *J Mater Cycles Waste Manag* 10, 46–52. <https://doi.org/10.1007/s10163-007-0184-y>
- Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Harmand, J., Steyer, J.-P., Trably, E., Escudié, R., Esposito, G., 2019a. Assessing practical identifiability during calibration and cross-validation of a structured model for high-solids anaerobic digestion. *Water Research* 164, 114932. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114932>
- Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Steyer, J.-P., Trably, E., Escudié, R., Esposito, G., 2019b. Modelling non-ideal bio-physical-chemical effects on high-solids anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Journal of Environmental Management* 238, 408–419. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.014>
- Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Steyer, J.-P., Trably, E., Escudié, R., Esposito, G., 2018. High-solids anaerobic digestion model for homogenized reactors. *Water Research* 142, 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.016>
- Patel, V., Pandit, S., Chandrasekhar, K., 2017. Basics of Methanogenesis in Anaerobic Digester, in: Kalia, V.C. (Ed.), *Microbial Applications Vol.2*. Springer International Publishing, Cham, pp. 291–314. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-52669-0\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-52669-0_16)
- Pauss, A., Andre, G., Perrier, M., Guiot, S.R., 1990. Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. *APPL. ENVIRON. MICROBIOL.* 56, 9.
- Pedizzi, C., Lema, J.M., Carballa, M., 2017. Enhancing thermophilic co-digestion of nitrogen-rich substrates by air side-stream stripping. *Bioresource Technology* 241, 397–405. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.113>
- Phoa, F.K.H., Lin, D.K.J., 2015. A systematic approach for the construction of definitive screening designs. *STAT SINICA* 25. <https://doi.org/10.5705/ss.2013.311>
- Pommier, S., Chenu, D., Quintard, M., Lefebvre, X., 2007. A logistic model for the prediction of the influence of water on the solid waste methanization in landfills. *Biotechnology and Bioengineering* 97, 473–482. <https://doi.org/10.1002/bit.21241>
- Rajagopal, R., Massé, D.I., Singh, G., 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology* 143, 632–641. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.030>
- Rubio, J.A., Garcia-Morales, J.L., Romero, L.I., Fernandez-Morales, F.J., 2020. Modelization of anaerobic processes during co-digestion of slowly biodegradable substrates. *Chemosphere* 250, 126222. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126222>

- Ruile, S., Schmitz, S., Mönch-Tegeder, M., Oechsner, H., 2015. Degradation efficiency of agricultural biogas plants – A full-scale study. *Bioresource Technology* 178, 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.053>
- Ruys, V., 2016. Rhéologie des résidus agricoles pour un procédé multi-étapes de méthanisation en voie sèche. Grenoble Alpes.
- Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Sanders, W.T.M., 2001. Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates.
- Sanders, W.T.M., Geerink, M., Zeeman, G., Lettinga, G., 2000. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology* 41, 17–24. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0051>
- Schroyen, M., Vervaeren, H., Raes, K., Van Hulle, S.W.H., 2018. Modelling and simulation of anaerobic digestion of various lignocellulosic substrates in batch reactors: Influence of lignin content and phenolic compounds II. *Biochemical Engineering Journal* 134, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.03.017>
- Serna-Maza, A., Heaven, S., Banks, C.J., 2017. *In situ* biogas stripping of ammonia from a digester using a gas mixing system. *Environmental Technology* 38, 3216–3224. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1291761>
- Shi, X., Zuo, J., Zhang, M., Wang, Y., Yu, H., Li, B., 2019. Enhanced biogas production and in situ ammonia recovery from food waste using a gas-membrane absorption anaerobic reactor. *Bioresource Technology* 292, 121864. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121864>
- SOLAGRO, INDDIGO, 2013. Estimations des gisements et potentiels de substrats utilisable en méthanisation,. ADEME.
- Sprott, G.D., Patel, G.B., 1986. Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *Systematic and Applied Microbiology* 7, 358–363. [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(86\)80034-0](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(86)80034-0)
- Srisowmeya, G., Chakravarthy, M., Nandhini Devi, G., 2020. Critical considerations in two-stage anaerobic digestion of food waste – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119, 109587. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109587>
- Staunton, E.T., Aitken, M.D., 2015. Coupling Nitrogen Removal and Anaerobic Digestion for Energy Recovery from Swine Waste: 2 Nitritation/Anammox. *Environmental Engineering Science* 32, 750–760. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0063>
- Sun, C., Liu, F., Song, Z., Wang, J., Li, Y., Pan, Y., Sheng, T., Li, L., 2019. Feasibility of dry anaerobic digestion of beer lees for methane production and biochar enhanced performance at mesophilic and thermophilic temperature. *Bioresource Technology* 276, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.105>
- Sung, S., Liu, T., 2003a. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere* 53, 43–52. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00434-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00434-X)
- Sung, S., Liu, T., 2003b. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere* 53, 43–52. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00434-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00434-X)
- Suryawanshi, P.C., Chaudhari, A.B., Kothari, R.M., 2010. Thermophilic anaerobic digestion: the best option for waste treatment. *Critical Reviews in Biotechnology* 30, 31–40. <https://doi.org/10.3109/07388550903330505>
- Teixeira Franco, R., Coarita, H., Bayard, R., Buffière, P., 2019. An improved procedure to assess the organic biodegradability and the biomethane potential of organic wastes for

- anaerobic digestion. *Waste Manag Res* 37, 746–754.  
<https://doi.org/10.1177/0734242X19851201>
- Thual, J., 2017. Chiffres clés du parc d'unités de méthanisation à la ferme et centralisées en service au 1er janvier 2017. ADEME 11.
- Tian, H., Karachalios, P., Angelidaki, I., Fotidis, I.A., 2018. A proposed mechanism for the ammonia-LCFA synergetic co-inhibition effect on anaerobic digestion process. *Chemical Engineering Journal* 349, 574–580.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.083>
- TRUONG-MEYER, X.-M., 2009. Modélisation en génie des procédés. *Technique de l'Ingénieur J1021 V1*.
- Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Frear, C., Chen, S., 2008. Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal. *Journal of Environmental Management* 8.
- Van Hulle, S.W.H., Vesvikar, M., Poutiainen, H., Nopens, I., 2014. Importance of scale and hydrodynamics for modeling anaerobic digester performance. *Chemical Engineering Journal* 255, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.041>
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X., 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management* 28, 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.028>
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Ya., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology* 56, 229–237.  
[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00034-X)
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., 1995. MODELLING OF GAS PRESSURE EFFECTS ON ANAEROBIC DIGESTION. *Bioresource Technology* 52, 25–32.
- Veeken, A., Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology* 6.
- Voelklein, M.A., Rusmanis, D., Murphy, J.D., 2016. Increased loading rates and specific methane yields facilitated by digesting grass silage at thermophilic rather than mesophilic temperatures. *Bioresource Technology* 216, 486–493.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.109>
- Walsum, G.P.V., 2001. Severity function describing the hydrolysis of xylan using carbonic acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 91, 13.
- Wang, Q., Liang, Y., Zhao, P., Li, Q.X., Guo, S., Chen, C., 2016. Potential and optimization of two-phase anaerobic digestion of oil refinery waste activated sludge and microbial community study. *Sci Rep* 6, 38245. <https://doi.org/10.1038/srep38245>
- Wang, W., Ren, X., Yang, K., Hu, Z., Yuan, S., 2017. Inhibition of ammonia on anaerobic digestion of synthetic coal gasification wastewater and recovery using struvite precipitation. *Journal of Hazardous Materials* 340, 152–159.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.002>
- Wang, X., Gabauer, W., Li, Z., Ortner, M., Fuchs, W., 2018. Improving exploitation of chicken manure via two-stage anaerobic digestion with an intermediate membrane contactor to extract ammonia. *Bioresource Technology* 268, 811–814.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.027>
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99, 7928–7940.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>

- Wasserman, L., 2004. All of Statistics: A Concise Course in Statistical Inference, Springer Texts in Statistics. Springer New York, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21736-9>
- Weinrich, S., Nelles, M., 2015. Critical comparison of different model structures for the applied simulation of the anaerobic digestion of agricultural energy crops. *Bioresource Technology* 7.
- Whitman, W.G., 1923. The two film theory of gas absorption. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 5, 429–433. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7)
- Wittmann, C., 1995. Growth inhibition by ammonia and use of a pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophenicum*. *Appl Microbiol Biotechnol* 44, 519–525.
- Yao, Y., Yu, L., Ghogare, R., Dunsmoor, A., Davaritouchaee, M., Chen, S., 2017a. Simultaneous ammonia stripping and anaerobic digestion for efficient thermophilic conversion of dairy manure at high solids concentration. *Energy* 141, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.086>
- Yao, Y., Yu, L., Ghogare, R., Dunsmoor, A., Davaritouchaee, M., Chen, S., 2017b. Simultaneous ammonia stripping and anaerobic digestion for efficient thermophilic conversion of dairy manure at high solids concentration. *Energy* 141, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.086>
- Yenigün, O., Demirel, B., 2013. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry* 48, 901–911. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>
- Yuan, H., Zhu, N., 2016. Progress in inhibition mechanisms and process control of intermediates and by-products in sewage sludge anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.261>
- Zaher, U., Chen, S., 2006. Interfacing the IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) With Manure and Solid Waste Characteristics. *proc water environ fed* 2006, 3162–3175. <https://doi.org/10.2175/193864706783751726>
- Zeshan, Karthikeyan, Obuli.P., Visvanathan, C., 2012. Effect of C/N ratio and ammonia-N accumulation in a pilot-scale thermophilic dry anaerobic digester. *Bioresource Technology* 113, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.028>
- Zhang, C., Yuan, Q., Lu, Y., 2014. Inhibitory effects of ammonia on methanogen *mcrA* transcripts in anaerobic digester sludge. *FEMS Microbiology Ecology* 87, 368–377. <https://doi.org/10.1111/1574-6941.12229>
- Zhang, Y., Li, H., Cheng, Y., Liu, C., 2016. Influence of solids concentration on diffusion behavior in sewage sludge and its digestate. *Chemical Engineering Science* 152, 674–677. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.06.058>
- Zhao, X., Li, L., Wu, D., Xiao, T., Ma, Y., Peng, X., 2019. Modified Anaerobic Digestion Model No. 1 for modeling methane production from food waste in batch and semi-continuous anaerobic digestions. *Bioresource Technology* 271, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.091>



# **Modélisation d'un réacteur de méthanisation en voie sèche et étude du traitement in-situ de l'ammoniac**

La méthanisation est un processus permettant de produire du biogaz à partir de la dégradation biologique de déchets organiques. Les micro-organismes responsables de ce processus peuvent être inhibés par de fortes concentrations en ammoniac produit lors de la dégradation de résidus riches en azote. La faisabilité d'une solution de traitement de l'ammoniac au sein des méthaniseurs visant à éviter ce phénomène a été étudiée. Elle consiste en l'injection d'un gaz pauvre en ammoniac directement dans le milieu de digestion afin de désorber une fraction de l'ammoniac qu'il contient. Un modèle mathématique a été développé afin de simuler le procédé et la digestion de substrats agricoles, d'observer l'apparition des phénomènes d'inhibitions et de simuler le traitement de l'ammoniac. Il est montré qu'il est possible d'éviter l'inhibition à l'ammoniac grâce à l'extraction in situ, cependant cette solution nécessiterait de forts débits d'injection pouvant restreindre sa faisabilité industrielle.

Mots clés : Digestion anaérobie - Inhibition à l'ammoniac - Modélisation - Désorption de l'ammoniac

---

## **Modeling of a dry anaerobic digestion reactor and study of the in-situ treatment of ammonia**

Anaerobic digestion is known as an alternative way to treat and to recycle organic wastes while producing biogas. The microorganisms responsible for this process can be inhibited by high ammonia concentrations produced during the degradation of some nitrogen-rich livestock residues. Therefore, this work aims to study the feasibility of an ammonia treatment technique in an anaerobic digester to avoid this phenomenon. This solution consists in injecting a gas free of ammonia directly into the digestion medium in order to desorb a fraction of the ammonia it contains. A mathematical model was created to simulate the process and the digestion of agricultural substrates, to observe the appearance of inhibition phenomena and to simulate the treatment of ammonia. Finally, it has been shown that it is possible to avoid ammonia inhibition by means of ammonia in situ extraction. Nevertheless, this solution requires high injection rates, which may question its industrial feasibility.

Keywords : Anaerobic digestion - Ammonia inhibition - Modelling - Ammonia desorption