



République Tunisienne
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Tunis El Manar
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis



Thèse de Doctorat
Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE
TUNIS
En GENIE HYDRAULIQUE

Par:

Maha HMISSI

Intitulée :

Développement et validation d'un modèle hydrodynamique d'un réacteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant : Evaluation de la répartition axiale des alcalinités

Soutenue le 10 Avril 2018 devant le Jury :

Président :	Mr. Maalel Khelifa	Professeur ENIT, (Tunis)
Rapporteurs :	Mr. Ben Cheikh Ridha Mr. Ghrabi Ahmed	Professeur ENIT, (Tunis) Professeur CERTE, (Tunis)
Examineur :	Mr. Chahed Jamel	Professeur ENIT, (Tunis)
Directeur de Thèse:	Mr. Shayeb Hédi	Professeur ENIT, (Tunis)
Co-Encadreur :	Mr. Harmand Jérôme	Directeur de Recherche à l'INRA, (France)

Thèse réalisée au Laboratoire de Modélisation Hydraulique et Environnement



DEDICACE

Je dédie ce travail à :

A mes très chers parents

A mes sœurs et mon frère

A mon mari

A mes beaux parents

A mes neveux

A toute ma famille

Remerciement

Arrivée au terme de la rédaction de ce mémoire, il m'est agréable de remercier tous ceux qui m'ont aidé à sa réalisation, qui m'ont soutenu financièrement ou moralement, qui m'ont donné conseil qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours...

Je tiens particulièrement à remercier les membres du Jury, Mr Ahmed GHRABI et Mr Ridha BEN CHEIKH, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux. Ma reconnaissance va également à Mr Jamel CHAHED pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie très sincèrement les directeurs qui m'ont accepté dans leurs laboratoires de recherche pour accomplir cette thèse: Mr Mahmoud MOUSSA directeur du laboratoire de modélisation en hydraulique et environnement. Merci pour son soutien, pour son appui, pour sa générosité et sa constante disponibilité. J'adresse mes sincères remerciements à Mr Alain RAPAPORT pour son accueil dans UMR MISTEA INRA de Montpellier.

Ma plus grande gratitude va à mon directeur de thèse qui m'a accordé sa confiance pour mener cette thèse, Mr Hédi SHAYEB pour ses qualités humaines et scientifiques.

Un grand merci à mon encadreur Mr Jérôme HARMAND directeur de recherche de LBE INRA Narbonne France pour avoir partagé son savoir-faire, pour son enthousiasme comme animateur de la science, ses conseils, sa disponibilité, sa confiance et pour les passionnantes discussions que nous avons eues. Je le remercie pour tous ses précieux conseils, sa générosité, sa disponibilité et le suivi dont il a fait preuve tout au long de cette thèse.

Ma gratitude la plus profonde au Professeur Victor Alcaraz GONZALEZ qui m'a accepté dans son Laboratoire de recherche, Département de génie chimique Université de Guadalajara, au Mexique. Je le remercie de son amitié durant le stage que je n'oublierai jamais. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour sa patience et ses précieux conseils.

Mes remerciements également vont également à mes amis qui sont toujours présents pour leur encouragement et soutien moral durant les années de ma thèse.

L'occasion m'est ici offerte de dire combien je suis redevable à mes chers parents, à mes beaux parents, à mon mari, à mes sœurs et mon frère, pour leur amour et leur soutien constant.

Résumé

Le but de cette thèse est le développement d'un modèle hydrodynamique pour la simulation du comportement de différentes variables dans un réacteur anaérobie à lit fixe.

Le modèle de digestion anaérobie ADM1, très complet et basé sur un modèle phénoménologique permettant de simuler les réacteurs anaérobies, peut présenter des difficultés dans la détermination de ses nombreux paramètres. La manipulation d'un grand nombre d'équations peut limiter l'analyse dynamique et la simulation du processus. Nous développons ici un modèle suffisamment complet pour rendre compte des principaux phénomènes intervenant dans le procédé pilote de digestion anaérobie en lit fixe. Pour cela, on s'est basé sur le modèle simple AM2 développé et validé par (Bernard et al., 2002) pour le développement du modèle hydrodynamique d'un réacteur anaérobie à lit fixe. L'idée était de faire une interconnexion de réacteurs parfaitement mélangés avec une recirculation entre la sortie et l'entrée. La validation du modèle hydrodynamique a été effectuée en utilisant des données expérimentales acquises sur une installation pilote de volume 445 L située à Guadalajara-Jalisco, au Mexique. Le modèle reproduit d'une manière satisfaisante le gradient des acides gras volatils, du pH et des bicarbonates. En revanche il est apparu incapable de prédire la répartition spatiale de l'alcalinité. Le modèle a donc été modifié en suivant les recommandations proposées par Hassam et al., 2015 pour améliorer le gradient de l'alcalinité. En procédant de la sorte, la répartition spatiale des espèces liées à l'alcalinité dans les réacteurs à lit fixe est étudiée et validée.

Mots clés : Modèle hydrodynamique, réacteur anaérobie à lit fixe, AM2, alcalinité.

Sommaire

Introduction générale	1
1. Chapitre.1 : Modélisation des Réacteurs Anaérobies... 4	4
1.1. Généralités	4
1.2. Processus de la digestion anaérobie.....	5
1.2.1. Historique de la digestion anaérobie	5
1.2.2. La dégradation anaérobie de substances organiques.....	5
1.2.3. Les paramètres influençant la digestion anaérobie.....	7
1.2.3.1. La température	7
1.2.3.2. pH et pouvoir Tampon.....	8
1.2.3.3. Alcalinité	9
1.2.3.4. Composés toxiques ou inhibant la digestion anaérobie.....	10
1.3. Modèle de la digestion anaérobie.....	11
1.3.1. Modèles cinétiques de digestion anaérobie	11
1.3.2. Modèles physico-chimiques de la méthanisation.....	12
1.3.2.1. Modèles à deux étapes (Modèle de Kiely <i>et al.</i> , 1997)	13
1.3.2.2. Modèles à trois étapes : Modèles de Simeonov (Simeonov <i>et al.</i> , 1996), Noykova (Noykova <i>et al.</i> , 2002) Modèle de Liu (Liu <i>et al.</i> , 2008).....	16
1.3.3. Modèle à quatre étapes	19
1.4. L'hydrolyse de la matière organique en digestion anaérobie	21
1.5. Modélisation des réacteurs de digestion anaérobie.....	22
1.5.1. Description des technologies UASB, EGSB et IC	22
1.5.2. Développement des modèles hydrodynamiques des réacteurs UASB.....	25
1.5.3. Développement des modèles hydrodynamiques des réacteurs EGSB	33
1.6. Modélisation des biofiltres anaérobies	35
1.6.1. Description du procédé des biofiltres anaérobies.....	35
1.6.2. Les modèles des Biofiltres Anaérobies	36
1.7. Modélisation mathématique des réacteurs anaérobies à lit fluidisé.....	40

1.7.1.	Description du processus anaérobie des réacteurs à lit fluidisé	40
1.7.2.	Modèles de réacteurs anaérobies à lit fluidisé.....	41
1.7.2.1.	Modèles de fluidisation des lits	43
1.7.2.2.	Mécanisme de la fluidisation.....	44
1.7.2.3.	Effet de la production de gaz sur l'hydrodynamique	45
1.7.2.4.	La cinétique et les sous modèles des AFBRs	46
1.7.2.5.	Les modèles de biofilm stratifié	48
1.8.	Conclusion	50
2. Chapitre.2 : Couplage du modèle cinétique de l'ADM1 avec le modèle piston avec dispersion axiale.....		51
2.1.	Introduction	51
2.2.	Le modèle ADM1	52
2.2.1.	Variables de l'ADM1	53
2.2.2.	Description des processus biochimiques.....	53
2.2.3.	Processus physico-chimiques et biochimiques	54
2.2.4.	Inhibitions.....	55
2.2.5.	pH et les relations acide-base	55
2.2.6.	Les transferts liquide-gaz	56
2.3.	Vérification de l'ADM1 par des données « benchmarquées ».....	56
2.4.	Mise au point du modèle de simulation.....	58
2.4.1.	Implémentation du modèle cinétique ADM1 couplé avec le modèle piston avec dispersion axiale.....	58
2.4.1.1.	Phase liquide.....	58
2.4.1.2.	Phase gazeuse	59
2.4.2.	Validation numérique du modèle de simulation : Comparaison entre un ADM1 dans un milieu réactionnel homogène et un ADM1 couplé intégré sous COMSOL : Benchmarking	60
2.4.2.1.	Nombre de Peclet.....	61
2.4.2.2.	La dilution.....	62
2.5.	Résultats de simulation par l'ADM1 couplé implémenté sous COMSOL Multiphysics.....	65
2.5.1.	Comparaison entre la production du biogaz d'un ADM1 couplé sous COMSOL pour $Pe = 10^{-5}$ et $Pe = 10$	65
2.6.	Validation du modèle de simulation par des données expérimentales	69

2.6.1. Etude de sensibilité.....	69
2.6.2. Calage du modèle de simulation (ADM1 cinétique couplé avec le modèle piston avec dispersion axiale)	73
2.7. Conclusion.....	76
3. Chapitre.3 : Évaluation de la répartition spatiale de l'alcalinité dans un réacteur anaérobie à lit fixe	78
3.1. Introduction	78
3.2. Matériels et méthodes	79
3.2.1. Conditions opératoires.....	79
3.2.2. Support de la biomasse.....	80
3.3. Instrumentation	84
3.3.1. Suivi du digesteur par des mesures en-ligne	84
3.3.2. Analyse de la phase liquide Titrimétrie : alcalinités, pH et acides gras volatils	85
3.3.3. Analyse de la phase gazeuse	86
3.4. Résultat et discussions.....	86
3.5. Le modèle AMOCO	95
3.5.1. L'équilibre chimique	97
3.5.1.1. Le Carbone Inorganique	97
3.5.1.2. Les Acides Gras Volatils	98
3.5.1.3. Bilan ionique.....	98
3.5.1.4. Les gaz.....	99
3.5.2. Equations du modèle	99
3.6. Modèle Hydrodynamique.....	101
3.7. Identification du modèle.....	103
3.7.1. Identification des paramètres du modèle à partir des résultats expérimentaux	103
3.7.2. Etude de sensibilité.....	106
3.8. Résultats et discussions.....	108
3.9. Modification de l'AM2 : Introduction de l'étape d'hydrolyse et de la libération de l'azote ammoniacal dans l'AM2	112
3.10. Conclusion	116
Conclusion générale.....	118
Perspectives	120

Références.....	121
Annexes.....	136
Annexe A.....	136
Annexe B.....	139
Annexe C	147
Annexe D	149

Liste des figures

Figure 1.1 . Schéma de la chaîne trophique des étapes de la fermentation (inspiré de Sinechal et al., (1979))	7
Figure 1.2 : Fractionnement de la DCO	20
Figure 1.3: Schéma d'un réacteur UASB.....	22
Figure 1.4: Schéma d'un réacteur EGSB	23
Figure 1.5 : Schéma d'un réacteur IC	24
Figure 1.6: Schéma fonctionnel proposé par Heertjes et al., (1978).....	25
Figure 1.7 : Schéma fonctionnel proposé par Heertjes et al. (1982).....	25
Figure 1.8 : Schéma fonctionnel proposé par Bolle et al. (1986a, b).....	26
Figure 1.9 : (a) Variation de la fraction α avec le paramètre de résistance à l'écoulement ; (b) Relation entre α et β	27
Figure 1.10 : Schéma fonctionnel proposé par: Wu et Hickey (1997), Singhal et al. (1998), Singh et al. (2006)	30
Figure 1.11: Schéma fonctionnel proposé par Zheng et al., 2012.....	35
Figure 1.12 : Schéma d'un biofiltre	35
Figure 1.13: Schémas fonctionnels proposés par a. Smith et al. (1996), b. Young and Young (1998), c. Escudié et al. (2005)	38
Figure 1.14 : Schéma d'un filtre anaérobie.....	40
Figure 1.15: Schéma d'un réacteur à lit fluidisé	41
Figure 1.16 : Volume fini dans un réacteur à lit fluidisé et les flux considérés (Schwartz et al., 1996).....	43
Figure 1.17 : Biofilm stratifié : L1, L2, couche acidogène et méthanogène respectivement... 49	
Figure 2.1: Processus de conversion dans la digestion anaérobie utilisés pour le modèle ADM1 (Batstone et al., 2000)	54
Figure 2.2: Comparaison entre ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB et un ADM1-couplé intégré sous COMSOL à la sortie ($z=L$): Résultats benchmarkés pour la DCO totale, AGVs, biomasse, SIN, q_{gaz} , % CH ₄ et S	62
Figure 2.3: Profil temporel d'un ADM1 couplé intégré sous COMSOL à la sortie ($z=L$)	64
Figure 2.4: Profil temporel de l'ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB	65
Figure 2.5: Comparaison entre la production de biogaz pour l'ADM1 couplé intégré sous COMSOL pour $Pe = 10-5$ et $Pe=10$	67
Figure 2.6: L'effet de l'augmentation de la dilution D , ($V=1400 \text{ m}^3$), sur la biomasse	68
Figure 2.7: Variation de la production de biogaz pour différentes longueurs de réacteur tel que $U/L=\text{cst}$	69
Figure 2.8: Analyse de sensibilité des paramètres du modèle, à la sortie, sur la DCO, Acétate, Propionate et le méthane	70
Figure 2.9: Analyse de sensibilité des paramètres du modèle sur la DCO, Acétate, Propionate et	71
Figure 2.10: Comparaison entre les simulations du modèle ADM1 couplé et les mesures :... 75	
Figure 3.1: Schéma (a) réacteur pilote pour le traitement des vinasses de tequila et son instrumentation(b) conditions opératoires.....	83
Figure 3.2: Support Cloisonyle ®	84
Figure 3.3: Disposition schématique du réacteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant utilisé pour le traitement des vinasses de tequila	85
Figure 3.4: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle du Rendement en méthane ($\text{m}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg}$ de DCO removed).....	87

Figure 3.5: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle de la composition de biogaz (%).....	87
Figure 3.6: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle du Production de biogaz (L/h).....	88
Figure 3.7: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle des AGVs pour l'Influent et l'Effluent (mg/L).....	89
Figure 3.8: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle du facteur de l'alcalinité (sans dimension).....	90
Figure 3.9: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle de bicarbonate pour l'Influent et l'Effluent (mEq/L).....	90
Figure 3.10: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant des AGVs (mg / L).....	92
Figure 3.11: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant du pH (sans dimension).....	93
Figure 3.12: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant de l'alcalinité totale AT (mEq / L).....	93
Figure 3.13: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant de l'alcalinité partielle AP (mEq / L) et du bicarbonate	94
Figure 3.14: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant du facteur d'alcalinité (sans dimension).....	94
Figure 3.15: Schéma du processus biochimique de la digestion anaérobie à 2 phases.....	96
Figure 3.16: Structure des compartiments dans le modèle proposé.....	102
Figure 3.17: Sensibilité du modèle par rapport à ses paramètres. Les variations de l'indice de sensibilité des AGVs et du bicarbonate sont présentées par rapport à la déviation du paramètre considéré.....	107
Figure 3.18: Comparaison des concentrations mesurées et prédites des AGVs (mg/L).....	109
Figure 3.19: Comparaison des valeurs mesurées et prédites du pH (sans dimension).....	110
Figure 3.20: Comparaison des concentrations mesurées et prédites du bicarbonate (mEq/L)	111
Figure 3.21: Comparaison des concentrations mesurées et prédites de l'alcalinité (mEq/L)	112
Figure 3.22 : Comparaison des concentrations mesurées et prédites du bicarbonate après les modifications du modèle	115
Figure 3.23: Comparaison des concentrations mesurées et prédites de l'alcalinité (mEq/L) après les modifications du modèle	115
Figure 3.24: Comparaison des valeurs mesurées et prédites du pH (sans dimension) après les modifications du modèle	116

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Modélisation de la digestion anaérobie avec l'ADM1, implémentation des ODEs de l'ADM1. Résultats de l'ADM1 benchmarké en régime permanent, introduit dans Matlab et Scilab.....	57
Tableau 2-2 : Les paramètres du modèle utilisés pour l'analyse de la sensibilité et les résultats de l'estimation des paramètres.....	72
Tableau 3-1: Caractéristiques physico-chimiques de vinasse de tequila	79
Tableau 3-2: Unités gérées par l'Anasense	86
Tableau 3-3: Estimations des paramètres cinétiques et des coefficients de rendement	105

Nomenclature

Abréviations

ABFs	Anaerobic Biofilters
ADM1	Anaerobic Digestion Model No. 1
AFBRs	Anaerobic Fluidized Bed Reactor
AM2	Anaerobic Model No. 2
AMOCO	Advanced Monitoring and Control of anaerobic digestion
CFD	Computational Fluids Dynamic
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
DTS	Distribution du temps de séjour
EGSB	Expanded Granular Sludge Blanket
IC	Internal Circulation
IWA	International Water Association
ODE 45	Ordinary Differential Equation 45
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket

Lettres latines

<i>AGV</i>	acides gras volatils	mg.L^{-1}
<i>AI</i>	alcalinité intermédiaire	mEq.L^{-1}
<i>AP</i>	alcalinité partielle	mEq.L^{-1}
<i>AT</i>	alcalinité totale	mEq.L^{-1}
<i>C</i>	concentration totale en carbone inorganique	mmol.L^{-1}
<i>C_{in}</i>	concentration entrante en carbone inorganique	mmol.L^{-1}
<i>D</i>	taux de dilution	jours^{-1}
<i>d</i>	Coefficient de dispersion	$\text{m}^2.\text{jours}^{-1}$
<i>DCO</i>	Demande chimique en oxygène	mg.L^{-1}
HCO_3^-	Concentration du bicarbonate	mol.L^{-1}
<i>k₁</i>	rendement de la dégradation du substrat	g.g^{-1} de biomasse acidogène
<i>k₂</i>	rendement de production des AGV	mmol.g^{-1} de biomasse acidogène
<i>k₃</i>	rendement de dégradation des AGV	mmol.L^{-1} de biomasse méthanogène
<i>k₄</i>	rendement de production de CO ₂	
<i>k₅</i>	rendement de production de CO ₂	
<i>k₆</i>	rendement de production de	

CH4

K_b	constante d'acidité des bicarbonates	jours ⁻¹
k_d	constante de désintégration	jours ⁻¹
K_H	constante de Henry	mmol.L ⁻¹ .atm ⁻¹
K_{hyd}	constante d'hydrolyse	jours ⁻¹
K_{I2}	constante d'inhibition	mmol.L ⁻¹
K_{La}	coefficient de transfert volumique gaz/liquide dans AM2	L.jours ⁻¹ .L ⁻¹ de réacteur
K_{s1}	constante de demi-saturation	g.L ⁻¹
K_{s2}	constante de demi-saturation	mmol.L ⁻¹
L	longueur du réacteur	m
NH_3	Concentration de l'ammoniac libre	mol.L ⁻¹
NH_4^+	Concentration d'ammonium	mol.L ⁻¹
N_{bac}	Teneur en azote des bactéries	(kmoleN(kgCOD) ⁻¹)
N_{S1}	Teneur en azote du substrat S1	(kmoleN(kgCOD) ⁻¹)
P_c	pression partielle de CO2	atm
Pe	Nombre de pecelet	

P_T	pression totale	atm
q_c	débit volumique de CO2	mmol.L ⁻¹ .jours ⁻¹ .L ⁻¹ de réacteur
q_M	débit volumique de CH4	mmol.L ⁻¹ .jours ⁻¹ .L ⁻¹ de réacteur
Q_{in}	débit d'alimentation	m ³ .jours ⁻¹
Q_r	débit de recirculation	g.L ⁻¹
S_I	concentration en substrat dans le réacteur	g.L ⁻¹
S_{Iin}	concentration entrante en substrat	mmol.L ⁻¹
S_2	concentration en AGV dans le réacteur	g.L ⁻¹
S_{2in}	concentration entrante en AGV	KgDCO.m ⁻³
S_{su}	polysaccharide	KgDCO.m ⁻³
S_{aa}	acide aminé	KgDCO.m ⁻³
S_{fa}	acide gras	KgDCO.m ⁻³
S_{va}	valerate total	KgDCO.m ⁻³
S_{bu}	butyrique total	KgDCO.m ⁻³
S_{pro}	propionate total	KgDCO.m ⁻³
S_{ac}	acétate total	KgDCO.m ⁻³
S_{h2}	gaz d'hydrogène	KgDCO.m ⁻³
S_{ch4}	gaz du méthane	KgDCO.m ⁻³

S_{IC}	carbone Inorganique	KgDCO.m^{-3}
S_{IN}	azote inorganique	KgDCO.m^{-3}
S_I	inertes soluble	KgDCO.m^{-3}
TRH	Temps de Rétention Hydraulique	jours
U	la vitesse d'écoulement ascendant	m.jour^{-1}
V	volume du réacteur	m^3
V_m	volume molaire spécifique	$\text{dm}^3 \text{g}^{-1} \text{DCO(mol)}$
X_1	concentration de la population acidogène	g.L^{-1}
X_2	concentration de la population méthanogène	g.L^{-1}
X_T	substrat particulaire	g DCO.m^{-3}
Z	alcalinité total dans le réacteur	mmol.L^{-1}
Z_{in}	alcalinité entrante dans le réacteur	mmol.L^{-1}

Lettres grecques

α	facteur d'alcalinité
μ_1	taux de croissance de la population acidogène jours ⁻¹
μ_{1max}	taux de croissance maximal de la population acidogène jours ⁻¹
μ_2	taux de croissance de la population méthanogène jours ⁻¹
μ_{2max}	taux de croissance maximal de la population méthanogène jours ⁻¹
α	pourcentage de la biomasse dans la phase liquide
δ	indice de sensibilité

Introduction générale

Le développement de l'industrie biotechnologique est lié à une demande croissante pour la pharmacologie, l'agroalimentaire avec des applications plus récentes dans l'environnement durable, comme par exemple le traitement d'effluents. Pour une gestion plus durable des déchets, les traitements biologiques sont parmi les solutions possibles, en particulier la digestion anaérobie.

La digestion anaérobie ou la méthanisation est le processus biologique de dégradation de la matière organique par des microorganismes en absence d'oxygène (anaérobie). Cette dégradation aboutit à la production de biogaz, mélange gazeux composé d'environ 60% à 70% de méthane, dénommé biométhane qui peut être valorisé, après épuration, en tant qu'énergie renouvelable, sous différentes formes (biocarburant, chaleur, électricité). Son utilisation présente de nombreux avantages et son implémentation dans les industries, est déjà relativement importante (Moletta 1989). Elle présente de nombreux avantages par rapport aux procédés de traitement aérobie : faible production de boues, consommation d'énergie plus faible pour le fonctionnement, production de biogaz valorisable etc...

La concentration des acides gras volatils (AGVs) a été proposée pour la surveillance et le contrôle et des digesteurs anaérobies (Edeline, 1997). En effet, si le pH est élevé, les digesteurs peuvent travailler avec des concentrations élevées d'AGVs, jusqu'à plusieurs g/l. Mais dans ce cas, l'efficacité du traitement sera faible. L'utilisation de l'alcalinité du bicarbonate est un autre paramètre très important pour garantir la stabilité du processus car il diminue lorsque les AGVs s'accumulent. Il devrait être d'au moins 1000 mg CaCO₃ / l pour garantir un bon fonctionnement de l'installation. L'alcalinité est définie comme le pouvoir tampon du système, qui est en fait fonction des acides et des bases faibles, des fortes concentrations d'ions et, bien sûr, du pH. En fait, l'ensemble de l'équilibre physico-chimique (les phénomènes physiques et les réactions chimiques, comme les réactions acido-basiques) doit être pris en compte. Par conséquent, le suivi et le contrôle de l'alcalinité sont plus importants que le pH ou les AGVs pour garantir la stabilité opérationnelle du processus.

La majorité des bioréacteurs anaérobies est basé sur des procédés granulaires dans lesquels les microorganismes sont structurés en granules. Cette granulation confère une rétention importante de la biomasse permettant ainsi d'améliorer l'efficacité de traitement. Il existe plusieurs approches pour la modélisation de l'hydrodynamique de ces réacteurs anaérobies. Dans le cas des réacteurs à lit fixe, l'hydrodynamique a été décrite avec de nombreux modèles mathématiques. Ces modèles traitent l'hydrodynamique à l'intérieur du réacteur. Cependant,

ces modèles ne considèrent que les phénomènes théoriques de diffusion et de transport, mais pas les interactions entre l'hydrodynamique, les cinétiques biologiques et les phénomènes physicochimiques concernant l'alcalinité.

Différents modèles ont été développés pour décrire le processus de la digestion anaérobie. Les premiers modèles proposés dans les années 60 ne considéraient qu'une seule population microbienne. Par la suite, ces modèles ont été améliorés et détaillés dans le but de décrire au mieux la complexité du processus.

La complexité des modèles dynamiques de bioprocédés reflète la complexité des procédés eux-mêmes. Ces modèles contiennent un nombre important de paramètres auxquels il faut attribuer une valeur numérique soit sur base de données expérimentales, soit sur base d'une connaissance a priori de leur valeur. L'estimation des paramètres dépend essentiellement de la quantité et la qualité de données qui sont mises à la disposition de la procédure de calibration (ou d'identification) des paramètres du modèle. Un autre problème apparaît dans l'identification des paramètres du modèle : les modèles dynamiques des bioprocédés sont essentiellement non linéaires. Ainsi, les paramètres du modèle peuvent être fortement corrélés entre eux. L'identification des paramètres du modèle s'avère être une tâche essentielle.

Les modèles complexes tels que l'ADM1 présentent des difficultés dans l'estimation des nombreux paramètres du modèle et nécessitent la manipulation d'un grand nombre d'équations qui peut limiter l'applicabilité pour la simulation, l'analyse dynamique et le contrôle. Pour cela, on a besoin de modèles « simples » qui décrivent d'une manière appropriée les dynamiques des variables.

Dans le cadre de cette thèse, nous développons un modèle hydrodynamique mais qui reste relativement « simple » pour rendre compte des principaux phénomènes intervenant dans le procédé pilote de digestion anaérobie en lit fixe et que nous avons utilisé pour nos expériences. Autrement dit, nous nous intéressons au développement d'un modèle hydrodynamique d'un réacteur anaérobie à lit fixe.

Ce mémoire de thèse est composé de trois chapitres organisés comme suit :

Une synthèse bibliographique dans laquelle nous avons abordé la modélisation hydrodynamique des réacteurs anaérobies. Une synthèse des différentes approches de modélisation est réalisée ainsi qu'une revue des études du couplage hydrodynamique et réactions biologiques. Nous avons aussi examiné les études expérimentales menées sur les réacteurs anaérobies.

Le chapitre II est dédié au couplage du modèle cinétique ADM1 et du modèle piston avec dispersion axiale. Le modèle couplé a été intégré par la suite sous COMSOL Multiphysics.

Dans ce chapitre on a présenté une procédure en deux étapes pour valider les simulations de l'ADM1 couplé intégré sous le logiciel COMSOL Multiphysics sur la base de situations dans lesquelles les solutions de l'ADM1 couplé doivent être proches des simulations de l'ADM1, supposé simuler le comportement du système en milieu réactionnel homogène, dans des conditions où ils doivent être équivalents. Une fois le modèle couplé validé numériquement, nous présentons quelques résultats préliminaires de l'ADM1 couplé implémenté sous COMSOL Multiphysics. Enfin, un calage manuel est réalisé en utilisant des résultats de travaux effectués par Tartakovsky *et al.*, 2008. Une bonne concordance entre les profils simulés et mesurés des AGVs et de la Demande Chimique de l'Oxygène (DCO) est obtenue. Cependant, cette concordance ne garantit pas que le modèle soit identifiable c-à-d on obtient toujours les mêmes optimaux à partir de conditions initiales différentes sur les paramètres.

L'acquisition des données expérimentales est l'objet du troisième chapitre. Les expériences rapportées ont été réalisées avec des vinasses de tequila brutes obtenues à partir d'une usine de tequila située à Guadalajara-Jalisco, au Mexique. Dans ce chapitre la répartition spatiale des espèces liées à l'alcalinité (phénomènes physicochimiques) dans les réacteurs à lit fixe est étudiée. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée au modèle réduit *AM2* développé et validé par (Bernard *et al.*, 2002) : C'est un modèle suffisamment complet pour rendre compte des principaux phénomènes intervenant dans le procédé pilote de digestion anaérobie en lit fixe. Dans ce chapitre nous développons un modèle hydrodynamique et on utilise le modèle cinétique *AM2* pour les simulations. Le modèle développé est une interconnexion de deux réacteurs parfaitement mélangés avec une recirculation. Les simulations mettent en évidence l'existence d'un gradient de concentration pour les différentes variables : les acides gras volatils, le pH et le bicarbonate. Toutefois, l'alcalinité ne présente pas de répartition axiale car elle est considérée comme une espèce inactive dans l'*AM2* original. Par conséquent nous introduisons l'étape d'hydrolyse et la libération de l'azote ammoniacal pour la rendre active. La validation du modèle a été effectuée par des données expérimentales : le modèle hydrodynamique reproduit de manière satisfaisante les mesures effectuées.

A la fin de nos travaux, une conclusion générale propose une synthèse du travail et qui nous permet d'esquisser quelques perspectives.

Chapitre.1 : Modélisation des Réacteurs Anaérobies

1.1. Généralités

Les procédés de fermentation peuvent être classés en trois types :

- La fermentation discontinue ou le procédé batch
- La fermentation discontinue alimentée ou le procédé fed-batch
- La culture anaérobie continue.

Nous reviendrons plus en détails sur ces différentes catégories dans le chapitre II.

Selon Levenspiel 1996, en génie des procédés, la notion de réacteurs parfaits définit deux types de systèmes :

- Réacteur continu parfaitement mélangé (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR, ou chemostat)
- Réacteur tubulaire avec un écoulement de type piston

La combinaison des modèles de ces deux types de réacteurs permet de modéliser la plupart des systèmes complexes, par exemple les cascades de réacteurs ou les réacteurs avec recyclage. Ces modèles sont toutefois construits sur un certain nombre d'hypothèses: le mélange d'un flux entrant d'un réacteur CSTR est considéré comme complet et instantané avec le milieu réactionnel et dans un réacteur tubulaire, l'écoulement est défini comme piston (pas de rétro-mélange).

L'hydrodynamique a, sur les performances du réacteur, une influence toute aussi importante que la cinétique des transformations qui s'y opèrent (Villermaux, 1993). Lorsque la biomasse est fixée, on peut tenter de rendre compte de cette hétérogénéité par l'utilisation d'un modèle de type « réacteur piston ».

Pour étudier la sensibilité des processus anaérobies à diverses conditions opérationnelles et pour optimiser la conception des réacteurs anaérobie, plusieurs modèles de prédiction de la performance, basés sur les expressions des cinétiques réactionnelles ont été proposés. Dans certains cas, ces modèles ont été couplés avec un modèle hydrodynamique.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents modèles mathématiques du procédé de digestion anaérobie mettant l'accent sur les caractéristiques hydrodynamiques des différents

réacteurs. Nous allons ainsi évoquer les modèles appliqués à la description du fonctionnement des réacteurs UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), les réacteurs EGSB (Expanded Granular Sludge Blanket), les réacteurs IC (Internal Circulation), les réacteurs AFBRs (Anaerobic Fluidized Bed) ou encore les réacteurs ABFs (Anaerobic Biofilters).

1.2. Processus de la digestion anaérobie

1.2.1. Historique de la digestion anaérobie

Dans les régions rurales de la Chine et de l'Inde, des constructions de réacteurs simples ont été utilisées depuis longtemps pour traiter le fumier et les déchets agricoles afin de récupérer de l'énergie pour la cuisine et l'éclairage (Gijzen, 2002). Avec le développement de systèmes à haut débit dans la période allant des années 1950 à 1980, la technologie était appliquée aux effluents agro-industriels. La digestion anaérobie des déchets liquides est la plus souvent rencontrée à l'échelle industrielle. Les déchets liquides proviennent de différents secteurs comme les collectivités (station d'épuration), les industries agroalimentaires (laiterie, sucrerie, brasserie, distillerie), les déchets de fermes (déjections animales comme les lisiers, les purins), les déchets des abattoirs (lavage, sang).

1.2.2. La dégradation anaérobie de substances organiques

La digestion anaérobie est la décomposition de matière organique en absence d'oxygène, par l'action de microorganismes anaérobies. Les micro-organismes métabolisent la matière organique en absence d'oxygène et produisent un biogaz composé essentiellement de méthane (CH₄) et de gaz carbonique (CO₂).

Les constituants des molécules organiques passent par de nombreux intermédiaires dont les transformations sont généralement regroupées en trois phases : hydrolyse et acidogénèse, acétogénèse, méthanogénèse (Figure.1.1).

Chaque étape est développée par une population bactérienne différente, à savoir, les hydrolitiques, les acidogènes, les acétogènes et les méthanogènes. En biotechnologie, ces micro-organismes sont aussi appelés "biomasses".

- **La désintégration et l'hydrolyse**

La désintégration et l'hydrolyse sont des processus biologiques extracellulaires. Ils permettent, via une action enzymatique, la conversion des molécules complexes en leurs monomères utilisables par la biomasse. La désintégration convertit le substrat particulaire composite en inertes, carbohydrates particuliers, protéines et lipides. L'hydrolyse convertit les

macromolécules (carbohydrates particuliers, protéines et lipides) en monomères (sucres simples (MS), acides aminés (AA) et en acides gras longues chaînes (LCFA)). La phase d'hydrolyse permet donc de casser les polymères en monomères à travers deux phénomènes physico-chimique et biochimique à savoir respectivement : une solubilisation (cassure des liaisons à faibles énergies) et une hydrolyse enzymatique (cassure des liaisons à fortes énergies).

Ces deux processus sont représentés par des cinétiques du premier ordre (Vavilin et al., 1996).

- **L'acidogénèse**

L'acidogénèse ou fermentation consiste en une dégradation des composés produits par l'étape de l'hydrolyse, par l'action de bactéries acidogènes et fermentatives. Elle conduit à la formation d'un mélange de composés : acides organiques, acides gras volatils (AGV), alcools, hydrogène, dioxyde de carbone, ammonium,...etc. Le temps de multiplication des bactéries qui est très court rend l'acidogénèse l'étape la plus rapide.

- **L'acétogénèse**

L'étape d'acétogénèse permet la transformation des acides, issus de la phase d'acidogène en précurseurs directs du méthane :

- ✓ L'ion acétate CH_3COO^-
- ✓ Le dioxyde de carbone et l'hydrogène

C'est l'étape d'acétogénèse qui conduit à la production d'acétate et d'hydrogène. Cependant, la production d'hydrogène doit être maintenue à un niveau de faible concentration afin de garder la réaction thermodynamiquement possible. L'hydrogène est utilisé par la biomasse méthanogène. Il existe différents types de bactéries responsables de cette étape :

- ✓ **Les bactéries acétogènes non syntrophes**

L'acétate est le principal produit de la fermentation. Les formes « homo acétogènes » ne produisent essentiellement que de l'acétate. Les « hétéro acétogènes » forment en plus de l'acétate, du butyrate et d'autres composés.

- ✓ **Les bactéries acétogènes syntrophes**

Les bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène (OHPA) ce sont des bactéries syntrophiques : Elles sont capables de produire de l'acétate et le dihydrogène H_2 à partir des métabolites réduits issus de l'acidogénèse tels que le propionate et le butyrate

L' H_2 produit est systématiquement transféré vers des bactéries utilisatrices de H_2 , ce processus de transfert évitant toute inhibition par accumulation de H_2 de l'acétogénèse. Ces associations obligatoires entre une bactérie acétogène et une bactérie méthanogène utilisatrice de H_2 sont appelées associations syntrophiques.

- **La méthanogénèse**

Le modèle considère deux voies de méthanogénèse différentes : l'une à partir de l'hydrogène, l'autre à partir de l'acétate. Deux biomasses différentes sont aussi considérées.

- Les méthanogènes *hydrogénotrophes* : La réduction du dioxyde de carbone ou de l'acide formique par l'hydrogène se fait selon la réaction suivante :



- Les méthanogènes *acétoclastes* : Le méthane est produit à partir de l'acétate, de méthylamine et de méthanol. Les espèces *Methanosaeta* utilisent seulement l'acétate pour produire le méthane selon la réaction suivante :

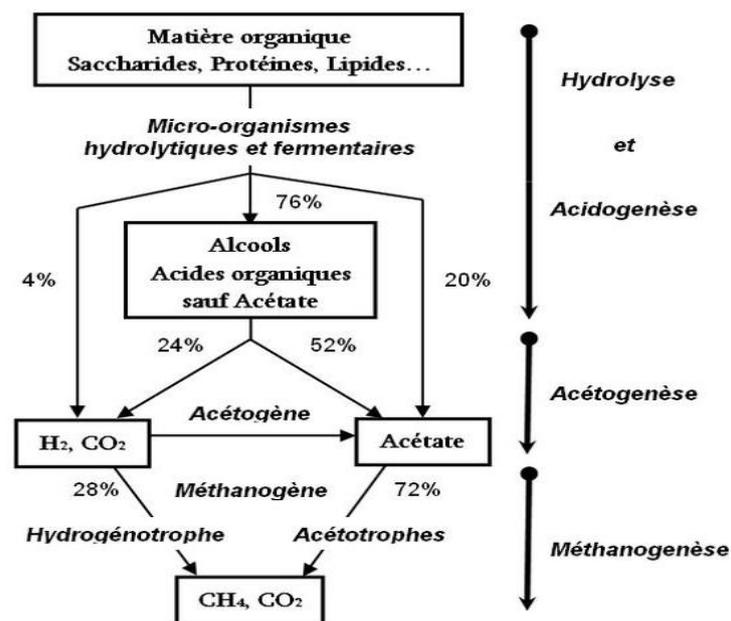


Figure 1.1 . Schéma de la chaîne trophique des étapes de la fermentation (inspiré de Sinechal et al., (1979))

1.2.3. Les paramètres influençant la digestion anaérobie

1.2.3.1. La température

La température constitue un facteur d'influence important pour la digestion anaérobie. La digestion anaérobie peut être appliquée dans une large plage de température, en psychophilie (< 20 °C), en mésophilie (25-40 °C), en thermophilie (45-60 °C), et même en conditions

« hyper thermophiles » (>60 °C). La température peut affecter les réactions biochimiques au travers des cinétiques bactériennes. La température a un effet direct sur l'activité des microorganismes pendant les phases d'hydrolyse et de méthanogénèse. L'augmentation de la température durant la phase d'hydrolyse, augmente la solubilisation des composés organiques qui deviennent plus accessibles aux microorganismes. En plus, les taux chimiques et biologiques augmentent par conséquent la réaction d'hydrolyse accélère (El-Mashad et al., 2004). Par conséquent, le réacteur peut fonctionner avec un plus faible Temps de Rétention Hydraulique (TRH) (Derbal et al., 2010). En ce qui concerne la méthanogénèse, les deux modes (mésophile et thermophile) ont comme valeurs optimales 35° et 55°C respectivement, sont favorables pour le développement des microorganismes (Pohland, 1992). Néanmoins, la température élevée peut agir négativement sur le processus. La haute température diminue de l'ammoniaque, par conséquent la fraction d'ammoniaque libre (NH_3) qui est un inhibiteur des microorganismes augmente. En plus, l'augmentation de la température augmente le pK_a des AGV, augmente ainsi sa fraction non dissociée (Chynoweth et al., 1994)

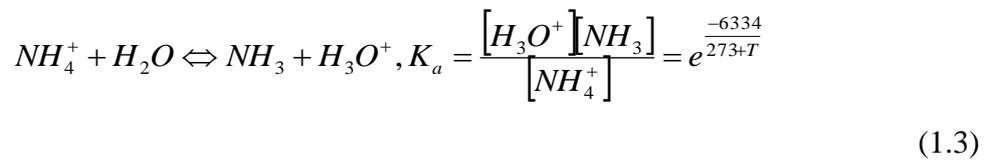
1.2.3.2. pH et pouvoir Tampon

Le niveau de pH a un effet sur l'activité enzymatique des micro-organismes, puisque chaque enzyme est en activité seulement dans une gamme spécifique de pH, et il a son activité maximale à un pH optimal (Ahring et al., 1994). La digestion anaérobie se déroule de façon optimale au voisinage de la neutralité ($\text{pH } 7.2 \pm 0.5$). Une baisse de pH augmente la teneur en Acide gras Volatil (AGV) non ionisés et peut donc entraîner des phénomènes d'inhibition de la croissance des microorganismes. Ces formes non ionisées, diffusent facilement au travers des parois cellulaires, causant des chutes de pH interne des bactéries (Van Lier, et al., 1993).

Le pouvoir tampon, ou la résistance de la solution au changement de pH, est également important pour la stabilité du processus. Dans la gamme optimale pour la méthanisation le bicarbonate (HCO_3^-) est la principale molécule qui agit sur l'effet tampon Equation 1.4 (Capri et Marrais 1975). Les concentrations qui varient de 2,5 à 5 g/L de bicarbonate assurent un bon effet tampon. En cas où la méthanogénèse est inhibée, l'accumulation des AGVs va entraîner une diminution des bicarbonates dissous (HCO_3^-) et une libération du gaz carbonique. Cependant, on peut observer la chute de « l'alcalinité due aux bicarbonates » avant que la variation du pH soit sensible (Morau 2006).

Le pH affecte la croissance des microorganismes par le biais des équilibres ammoniac-ammonium. Une augmentation de pH entraîne une augmentation de la concentration de l'ammoniac libre (NH_3) dans le milieu déclaré comme inhibitrice (Borja et al., 1996). Cet

effet inhibiteur dépend donc du pH et de la température (Alexis MOTTET 2009) suivant l'équilibre :



1.2.3.3. Alcalinité

L'alcalinité due au bicarbonate est une mesure souvent utilisée dans le milieu industriel pour vérifier l'état biologique du système. Un digesteur alimenté avec une alcalinité faible ou ne contenant pas de molécule susceptible de la générer, est difficile à conduire, car le pouvoir tampon est faible et les variations de pH peuvent être rapides. Généralement, on considère qu'il faut une alcalinité en bicarbonate de 20 à 60 mEq/L (1000 à 3000 mg/L exprimée en CaCO₃) pour assurer un fonctionnement stable de l'installation. En dessous de ces valeurs, une action corrective doit être engagée (Molleta 1989).

Dans la gamme de pH usuelle en digestion anaérobie (proche de la neutralité), les acides forts et bases fortes se retrouvent entièrement sous forme dissociée, et les bases et acides faibles sont partiellement dissociés. Les principaux couples acide/base à considérer pour un pH proche de 7 sont : CO₂/HCO₃⁻ ; HCO₃⁻/CO₃²⁻ ; HAc/Ac⁻ ; H⁺/H₂O ; H₂O/OH⁻. Le terme HAc englobe les différents couples des acides. On calcule l'alcalinité Z par l'équation suivante (Graef et Andrews, 1973) :

$$Z = \sum_i Cat_i^+ \times ch \arg e_i - \sum_j An_j^- \times ch \arg e_j = Ac^- + HCO_3^- \quad (1.4)$$

Dans les années récentes, différentes études sur le rôle de l'alcalinité dans la stabilité du processus ont été réalisées. Alcaraz-Gonzalez *et al.*, 2013 et Méndez-Acosta *et al.*, 2010a ont proposé un système de contrôle robuste qui intègre l'équilibre physico-chimique pour le contrôle indirect de l'alcalinité totale et du rapport (alcalinité intermédiaire) / (alcalinité totale) en régulant les concentrations d'acides gras volatils et la concentration d'ion fort. En outre pour garantir la stabilité du processus, Steyer *et al.*, 2002 ont utilisé un spectromètre nommé « (FT-IR) spectrometer » en tant que capteur multi-paramètres pour contrôler en ligne les alcalinités totale et partielle. Il a été également démontré que, pour maintenir un traitement efficace, la capacité tampon (donnée par le rapport d'alcalinité, $\alpha = \text{Alcalinité intermédiaire} / \text{Alcalinité totale}$) doit être étroitement surveillée (Ripley *et al.*, 1986 ; Méndez-Acosta 2010b).

1.2.3.4. Composés toxiques ou inhibant la digestion anaérobie

Un excès d'AGV sous forme non dissociée accélère leur entrée dans les cellules, ce qui provoque une baisse du pH intra-cellulaire (Boe, 2006). En effet l'accumulation d'AGV entraîne un déplacement de bicarbonate vers le CO_2 dissous et le CO_2 va passer en partie dans la phase gazeuse. Dans ce cas, on peut observer une chute de pH (Moletta 1989). La concentration seuil à partir de laquelle les AGV seront inhibiteurs dépend du pouvoir tampon du milieu. Pour assurer la stabilité du processus, deux conditions doivent être présentes : la concentration des AGV est maintenue à moins de 25 mEq/L et la capacité tampon du système (donnée par la concentration de bicarbonate) est suffisante pour maintenir le pH du système proche du neutre (Angelidaki et al., 2005).

Le sulfure de dihydrogène (H_2S) dégagé inhibe la méthanogénèse et a un effet néfaste sur les organismes (Boone et Bryant 1980), C'est un composé à contrôler car il participe au même titre que les AGV et les bicarbonates à l'alcalinité du digesteur par les couples $\text{H}_2/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ (Hall et al., 1992).

L'ammoniac est produit pendant la digestion anaérobie des matériaux contenant des protéines. Alors que l'ammoniac peut être utilisé par certaines espèces anaérobies, l'excès d'ammoniac peut inhiber la méthanogénèse (Kayhanian 1994) : L'augmentation de l'effet toxique d'ammoniac à pH et à température élevés dus à la concentration plus élevée de l'ammoniac libre NH_3 qui est considéré comme un inhibiteur. L'activité des méthanogènes diminue suite à l'augmentation de la concentration de l'ammoniac, et l'inhibition est atteinte pour une concentration de 10 gN/l (Derbel 2010).

D'après Poggi-Varaldo et al., 1991, le taux de croissance bactérienne et le taux spécifique d'absorption d'acétate peuvent être affectés par la concentration d'ammoniac libre.

Lay et al., 1998 ont indiqué que la concentration en azote ammoniacal est un facteur plus important que l'ammoniac libre en affectant l'activité méthanogène d'un système bien acclimaté. Les concentrations d'azote ammoniacal entre 200 et 1500 mg/l n'ont aucun effet négatif important sur la méthanogénèse. Cependant, à des concentrations supérieures à 700 mg / l, la concentration croissante entraîne une diminution de l'activité méthanogène. En outre une concentration en azote ammoniacal entre 1500 et 3000 mg / l est inhibitrice à des niveaux de pH supérieurs à 7,4, alors que des concentrations supérieures à 3000 mg / l sont toxiques à toutes les valeurs de pH (Lay et al., 1998).

L'inhibition par l'hydrogène est un facteur important dans la digestion anaérobie étant donné qu'une faible augmentation de la pression partielle peut inhiber le métabolisme des bactéries acétogènes. Simultanément, ceci peut causer un arrêt de la production de méthane, une

augmentation des concentrations en AGV (propionate, butyrate), qui peut entraîner une baisse de pH et un arrêt du digesteur (Ahring et Westermann, 1988).

1.3. Modèle de la digestion anaérobie

1.3.1. Modèles cinétiques de digestion anaérobie

La cinétique de croissance biologique provient de trois relations fondamentales : taux de croissance et taux d'utilisation du substrat et la mort bactérienne. L'effet de la concentration du substrat sur le taux de croissance microbienne a été décrit par différents modèles mathématiques. Les équations suivantes présentent certains modèles cinétiques :

- Modèle cinétique de Monod (Monod, 1949)

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} XS}{Y(K_s + S)} \quad S = \frac{K_s(1 + bt_{TRS})}{t_{TRS}(\mu_{\max} - b) - 1} \quad (1.5)$$

- Modèle cinétique de Contois, 1959

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_x X + S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} XS}{Y(K_x X + S)} \quad S = \frac{K_x Y S_0 (1 + bt_{TRS})}{K_x Y S_0 (1 + bt_{TRS}) + t_{TRS}(\mu_{\max} - b) - 1} \quad (1.6)$$

- Modèle cinétique de Grau et al., 1975

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{S_0} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} XS}{Y S_0} \quad S = \frac{S_0(1 + bt_{TRS})}{\mu_{\max} t_{TRS}} \quad (1.7)$$

- Modèle de Chen et Hashimoto, 1980

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K S_0 + (1 - K)S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} XS}{KX + YS} \quad S = \frac{K S_0 (1 + bt_{TRS})}{(K - 1)(1 + bt_{TRS}) + \mu_{\max} t_{TRS}} \quad (1.8)$$

- Modèle cinétique de premier ordre (Pavlostathis et Giraldo Gomez, 1991)

$$\mu = \frac{K_{s,\max} S}{S_0 - S} - b \quad \frac{-dS}{dt} = K_{s,\max} S \quad S = \frac{S_0}{1 + K_{s,\max} t_{TRS}} \quad (1.9)$$

- Modèle cinétique de Haldane (Lokshina et al., 2001)

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \frac{SB}{K_s + S + S \left(\frac{S}{KI} \right)^n} \quad (1.10)$$

avec μ le taux de croissance spécifique ; S et S_0 les concentrations de l'effluent et l'influent du Substrat limitant la croissance ; X la concentration du microorganisme ; $K_{s,\max}$ le taux de consommation maximale du substrat ; b le taux de décès spécifique des microorganismes ; T_{TRS} le temps de rétention solide (âge des boues); Y le taux de conversion substrat/biomasse ;

μ_{max} le taux maximal de croissance spécifique ; K_x Constante cinétique de Contois ; K constante cinétique de Chen et Hashimoto ; B concentration de la biomasse ; K_s constante de demi saturation ; KI constante d'inhibition.

Sur la base des équations ci-dessus, de nombreux modèles cinétiques modifiés ont été appliqués dans les différentes études de cinétique de digestion anaérobie et de bons résultats d'ajustement ont été obtenus (Karim et al., 2007 ; Vavilin et al., 2001).

1.3.2. Modèles physico-chimiques de la méthanisation

Les premiers modèles mathématiques dynamiques ont été développés à la fin des années 1960 pour tenter d'expliquer le comportement complexe des réacteurs anaérobies (Andrews, 1969 ; Graef et Andrews, 1974). Depuis lors, d'autres modèles de complexité croissante ont été formulés en tenant compte de plusieurs inhibitions et interactions importantes entre divers groupes bactériens (Angelidaki et al., 1999 ; Batstone et al., 2002, Vavilin et al., 2007).

Le premier modèle mathématique dynamique ne considérait que la méthanogène. Le modèle à une étape décrit la production de méthane à partir de l'acide acétique, en supposant que l'hydrolyse et l'acidification ne sont pas limitantes. La simplification principale de ce modèle est l'hypothèse formulée que le pH est constant. L'équilibre des charges ioniques et de la dissociation de bicarbonate est utilisé pour calculer la partie dissoute du dioxyde de carbone produit. Seul le transport du dioxyde de carbone du liquide à la phase gazeuse est considéré (Andrews, 1969). Les modèles en deux étapes se rapprochent un peu plus de la réalité, car ils intègrent d'abord la dégradation de substrat organique complexe en acides gras organiques qui seront transformés par la suite en méthane. L'avantage de ce modèle est qu'il tient compte des inhibitions comme celle par les AGVs (modèle de Kiely, et al., 1997).

Dans les modèles à trois et quatre étapes, les cinétiques d'hydrolyse ainsi que la phase d'acétogénèse s'ajoutent au modèle à deux étapes pour parvenir à un modèle plus complexe. Ces modèles offrent une description plus complète du processus.

Idéalement, les modèles de processus sont supposés décrire l'aspect qualitatif et quantitatif des réactions microbiennes de la dynamique de la population sous différentes opérations et conditions environnementales. Cependant, la tâche consistant à obtenir des constantes cinétiques valides est compliquée par le fait que la digestion anaérobie est un processus dynamique complexe à multi-étapes impliquant l'effort concerté de plusieurs groupes de bactéries, dont la composition varie avec des changements dans le temps de rétention, la matière première, la température, le type de réacteur et autres conditions d'exploitation.

L'application des modèles à trois et quatre étapes est très restreinte à cause de l'augmentation du nombre de données en entrée du modèle.

La présentation des modèles existants se fera selon le nombre d'étapes du processus de méthanisation pris en compte par le modèle.

1.3.2.1. Modèles à deux étapes (Modèle de Kiely *et al.*, 1997)

Le modèle considère la production de méthane comme étant en deux étapes ; celle de l'acidogénèse produisant de l'acétate et celle de la méthanogénèse acétique en produisant du méthane.

Ce modèle a été développé par Kiely *et al.*, 1997 pour modéliser la digestion anaérobie de la fraction alimentaire organique des déchets solides municipaux seule ou co-digérée avec des boues primaires.

- **Dynamique du modèle**

La variation de la biomasse acidogène

$$\frac{dX_a}{dt} = \mu_a X_a - K_{da} X_a \quad (1.11)$$

avec X_a la biomasse acidogène (g/l) ; K_{da} le taux de mortalité de la biomasse acidogène et μ_a le taux de croissance spécifique de la biomasse acidogène

$$\mu_a = \frac{\mu_{amax}}{1 + \frac{K_{xa}}{S} + \frac{A_h}{K_{ixa}}} \quad (1.12)$$

avec μ_{amax} Taux de croissance spécifique de la biomasse acidogène; K_{xa} la constante de saturation de la croissance des bactéries acidogènes (g/l) ; S Concentration du substrat complexe de départ (g/l) ; K_{ixa} la constante d'inhibition sur la croissance des bactéries acidogènes et A_h Concentration d'acide acétique non ionisé (g/l)

Variation du substrat complexe (S)

$$\frac{dS}{dt} = D(S_{in} - S) - \frac{\mu_a X_a}{Y_a} + \frac{\mu_a X_a}{Y_{s0}} \quad (1.13)$$

avec D Taux de dilution (j^{-1}) qui, dans le cas d'un fonctionnement en continu du digesteur, est donné par: $D = \frac{Q_v}{V_{liq}}$ dans laquelle, Q_v désigne le volumique d'entrée et de sortie du substrat ($l.j^{-1}$) et V_{liq} est le volume de la phase liquide ; S_{in} la concentration du substrat dans l'influent (g/l) ; Y_{s0} est le coefficient de rendement lié à la formation des matières organiques solubles (g.g-1) ; Y_a est le coefficient de rendement lié à la dégradation du substrat complexe causée par les bactéries acidogènes X_a (g.g-1).

Variation de l'acide acétique (A)

$$\frac{dA}{dt} = D(A_{in} - A) + \frac{\mu_a X}{Y_{va}} - \frac{\mu_m X_m}{Y_m} \quad (1.14)$$

avec A_{in} Concentration de l'acide acétique dans l'influent (g/l) ; Y_{va} Coefficient de rendement de la conversion du substrat en acide acétique par la biomasse acidogène (g.g-1) ; μ_m taux de croissance spécifique de la biomasse méthanogène (j^{-1}) ; X_m Biomasse méthanogène (g/l) ; Y_m Coefficient de rendement lié à la consommation de l'acide acétique par la biomasse méthanogène (g.g-1).

Variation de la biomasse méthanogène

$$\frac{dX_m}{dt} = \mu_m X_m - K_{dm} X_m \quad (1.15)$$

avec K_{dm} le taux de mortalité de la biomasse méthanogène

$$\mu_m = \frac{\mu_{mmax}}{1 + \frac{K_{xm}}{A_h} + \frac{A_h}{Ki_{xm}} + \frac{NH_3 M_{NH_3}}{K_{iam}}} \quad (1.16)$$

avec μ_{max} Taux de croissance spécifique de la biomasse méthanogène (j^{-1}) ; K_{xm} la constante de saturation de la croissance des bactéries méthanogènes (g/l) ; NH_3 Concentration de l'ammoniac non ionisé (mol/l) ; M_{NH_3} Poids moléculaire de NH_3 (g/mol) ; K_{iam} Constante d'inhibition de l'ammoniac sur la croissance des bactéries méthanogènes (g/l) ; K_{ixm} Constante d'inhibition de l'acide acétique sur la croissance des bactéries méthanogènes (g/l).

Le taux de production de méthane exprimé par Moletta et al., 1986

$$\frac{dCH_4}{dt} = V_{m_{max}} X_m \left(\frac{A_h}{A_h + K_m} \right) \left(\frac{K_{im}}{K_{im} + A_h} \right) \quad (1.17)$$

avec $V_{m_{max}}$ le taux maximal de production de méthane (g/l) ; K_m Constante de saturation de la production de méthane (g/l) ; K_{im} La constante d'inhibition de l'acide acétique sur la production de méthane

Evolution de CO_2 , Z, NH_4 , de la pression partielle en NH_3 et CO_2

$$\frac{dCO_2}{dt} = D(CO_{2in} - CO_2 + HCO_{3in} - HCO_3) + R_M + R_{AC} + R_{AF} - R_Z - R_{NH_4} + R_T \quad (1.18)$$

avec CO_{2in} La concentration de CO_2 dissous dans l'influent (mol/l); CO_2 La concentration de CO_2 dissous effluent (mol/l); HCO_{3in} Concentration de bicarbonate dans l'influent (mol/l) ; HCO_3 Concentration de bicarbonate dans l'effluent (mol/l) ; R_M Le taux de formation de CO_2 par production de méthane (mol/l j) ; R_{AC} Le taux de production de CO_2 par formation d'acide (mol/l j) ; R_Z Le taux de consommation de CO_2 dans la réaction de formation de HCO_3^- due à la libération de cation (mol/l j) ; R_{NH_4} Le taux de consommation de CO_2 dans la réaction de formation de HCO_3^- due à la libération de NH_4^+ (mol/l j) ; R_T Le taux de transfert de CO_2 vers la phase gazeuse (mol/l j).

$$\frac{dZ}{dt} = D(Z_{in} - Z) + \mu_a X_a Y_{cat} \quad (1.19)$$

avec Z la concentration des cations dans l'effluent (eq/l j) ; Z_{in} la concentration des cations dans l'influent ; Y_{cat} le coefficient de rendement de la formation de ces cations due à l'action des bactéries acidogènes.

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = - \frac{T_p S_v V_{rec} R_{NH_3}}{V_{gsv}} - \frac{P_{NH_3} Q}{V_{gsv}} \quad (1.20)$$

avec T_p la pression totale de CO_2 , CH_4 et NH_3 ; S_v Le volume standard (25.4 l/mol a 35 C) ; V_{rec} Volume du réacteur (l) ; Q débit volumique total de l'écoulement du mélange gazeux (l/j) ; P_{NH_3} la pression partielle de l'ammoniac dans la phase gazeuse ; V_{gsv} volume de l'enceinte de stockage du gaz

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = - \frac{T_p S_v V_{rec} R_T}{V_{gsv}} - \frac{P_{CO_2} Q}{V_{gsv}} \quad (1.21)$$

$$\frac{dNH_4}{dt} = D(NH_{4in} - NH_4) + \mu_a X_a Y_{NH_4} + R_{NH_3} M_{NH_4} \quad (1.22)$$

avec P_{CO_2} pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse; NH_4 la concentration d'ammonium dans l'effluent (g/l); NH_{4in} la concentration de NH_4 dans l'influent (g/l); Y_{NH_4} coefficient de rendement lié à la formation de l'ion ammonium NH_4^+ à partir du déchet brute (g.g-1); M_{NH_4} Poids moléculaire de NH_4 (g/mol)

En se basant sur les travaux de Hill and Bart (1977), Havlik *et al.*, (1986) et Moletta *et al.*, (1986), le modèle de Kiely (Kiely *et al.*, 1997) donne une description complète d'un modèle simple capable de bien prédire les différentes variables du processus.

1.3.2.2. Modèles à trois étapes : Modèles de Simeonov (Simeonov *et al.*, 1996), Noykova (Noykova *et al.*, 2002) Modèle de Liu (Liu *et al.*, 2008)

Le modèle à trois étapes développées par Simeonov *et al.*, 1996 a été conçu pour modéliser la méthanisation de fumier de bovin. Ce modèle est une version modifiée du modèle proposé par (Hill et Barth, 1977). Il consiste en une séquence de trois réactions solubilisation - acidification et méthanisation. La première décrit l'hydrolyse et la liquéfaction des matières organiques insolubles par les enzymes extracellulaires. La seconde étape est la phase de production des acides (acidogénèse) et la dernière étape illustre la phase de méthanogénèse.

- **Dynamique du modèle de Simeonov (Simeonov *et al.*, 1996) et Noykova (Noykova *et al.*, 2002)**

$$\frac{dS_0}{dt} = -DS_0 - \beta X_1 S_0 + D Y_p S_{0i} \quad (1.23)$$

$$\frac{dX_1}{dt} = (\mu_1 - k_1 - D) X_1 \quad (1.24)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -DS_1 + \beta X_2 S_0 - \mu_1 \frac{X_1}{Y_1} \quad (1.25)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = (\mu_2 - k_2 - D) X_2 \quad (1.26)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = -DS_2 + Y_b \mu_1 X_1 - \mu_2 \frac{X_2}{Y_2} \quad (1.27)$$

$$\mu_1 = \frac{\mu_{1max} S_1}{S_1 + K_{S1}}, \mu_2 = \frac{\mu_{2max} S_2}{S_2 + K_{S2}} \quad (1.28)$$

avec S_0 La concentration de la matière organique complexe ; X_1 Concentration de la biomasse acidogène ; S_1 Concentration de la matière organique soluble ; X_2 Concentration de la biomasse méthanogène ; S_2 Concentration des acides gras volatils

Noykova et al., 2002 ont décrit le cinétique de croissance des bactéries méthanogènes par une cinétique d'inhibition non compétitive

$$\mu_2 = \frac{\mu_{2\max} S_2}{(S_2 + K_{s_2}) \left(1 + \frac{S_2}{K_i}\right)} \quad (1.29)$$

Ce modèle peut être utilisé pour la conception de stratégies de contrôle de processus sophistiquées. Il a été repris par Noykova *et al.*, 2002, dans le but d'optimiser les paramètres du modèle. Selon Noykova *et al.*, 2002, bien que le modèle soit simplifié, il dispose encore d'un grand nombre de paramètres inconnus, et seules quelques données expérimentales sont disponibles, ce qui rend difficile l'identification des paramètres.

Le modèle de Liu *et al.*, 2008 a été développé pour simuler le pH optimal d'un procédé discontinu pour la digestion anaérobie de la fraction organique des déchets solides municipaux.

- **Dynamique du modèle de Liu *et al.*, 2008**

Phase d'hydrolyse

$$\frac{dS_h}{dt} = -\frac{\mu_h X_h}{Y_h} \quad (1.30)$$

$$\frac{dX_h}{dt} = \mu_h X_h - K_{dh} X_h \quad (1.31)$$

$$\mu_h = \frac{\mu_{h\max} S_h}{K_{sh} + S_h} \quad (1.32)$$

avec S_h Concentration du substrat complexe de départ (g/l) ; X_h Biomasse hydrolytique (g/l) ; Y_h Coefficient de dégradation de S_h ; K_{dh} taux de décès des bactéries hydrolytiques (jour⁻¹) ; K_{sh} Constante de demi saturation (g/l)

Phase d'acidogenèse

$$\frac{dS_a}{dt} = \frac{\mu_h X_h}{Y_{vh}} - \frac{\mu_a X_a}{Y_a} \quad (1.33)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = \mu_a X_a - K_{da} X_a \quad (1.34)$$

$$\mu_a = \frac{\mu_{a\max}}{1 + \frac{K_{sa}}{S_a} + \frac{A_u}{K_{ia}}} \quad (1.35)$$

$$A_u = \frac{Ac^{-1} \times H^+}{K_a} \quad (1.36)$$

avec S_a Concentration du substrat soluble (g/l) ; X_a Concentration de la biomasse acidogène (g/l) ; Y_a Coefficient de dégradation de S_a ; K_{da} Taux de décès des bactéries acidogènes (j^{-1}) ; K_{ia} Coefficient d'inhibition de l'acétate non ionisé (g/l) ; A_u Concentration de l'acétate non ionisé (g/l) ; Ac^{-1} Concentration de l'acétate ionisé (g/l) ; H^+ Concentration de l'ion d'hydrogène (g/l) ; K_a La constante de dissociation de l'acétate (1.728×10^{-5})

Phase de méthanogénèse

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\mu_a X_a}{Y_{va}} - \frac{\mu_m X_m}{Y_m} \quad (1.37)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = \mu_m X_m - K_{dm} X_m \quad (1.38)$$

$$\mu_m = \frac{\mu_{m\max}}{1 + \frac{K_{sm}}{A_u} + \frac{A_u}{K_{ixm}} + \frac{NH_{3(u)}}{K_{iam}}} \quad (1.39)$$

avec A Concentration de l'acétate total (g/l) ; X_m Concentration de la biomasse méthanogène (g/l) ; Y_m Coefficient de dégradation de A ; Y_{va} Coefficient de rendement ; K_{dm} Taux de décès des biomasses méthanogènes (j^{-1}) ; K_{sm} Constante de demi saturation pour la croissance des bactéries méthanogènes (g/l) ; K_{ixm} Coefficient d'inhibition de l'acétate (g/l) ; $NH_{3(u)}$ Concentration de l'ammoniac non ionisé (g/l) ; K_{iam} le coefficient d'inhibition de l'ammoniac non ionisé (g/l)

$$\frac{dNH_3}{dt} = \mu_h X_h Y_{NH_3} - (\mu_h - K_{dh} + \mu_a - K_{da} + \mu_m - K_{dm}) Y_N \quad (1.40)$$

avec NH_3 la concentration totale en ammoniac (g/l) ; Y_{NH_3} le coefficient de rendement pour l'azote ammoniacal ; Y_N Coefficient de consommation de l'azote

$$\frac{dCH_4}{dt} = V_{m\max} X_m \left(\frac{Ac^{-1} \times 10^{-pH}}{Ac^{-1} \times 10^{-pH} + K_a K_m} \right) \times \left(\frac{K_{im} K_a}{K_{im} K_a + Ac^{-1} \times 10^{-pH}} \right) \quad (1.41)$$

avec $V_{m\max}$ Taux maximal de production de CH_4 par les bactéries méthanogènes

Selon Liu et *al.*, 2008, l'ADM1 est un modèle complexe : il utilise un grand nombre de constantes et de coefficients. Compte tenu de cette complexité, il est très difficile de calibrer

les paramètres du modèle avec les données disponibles alors qu'il est possible de le faire avec des modèles plus simples.

1.3.3. Modèle à quatre étapes

- **Modèle de Morau (Morau, 2006)**

Le modèle à quatre étapes développées par Morau regroupe les équations d'hydrolyse des polymères du modèle ADM1 (IWA task, 2002), les équations du modèle à deux phases (Kiely et al., 1997), ainsi que les équations permettant de modéliser la phase acétogène. La détermination de la concentration en biomasse acétogène est en fonction du fractionnement de la demande chimique en oxygène (DCO) totale.

Hydrolyse de la matière organique (polymères)

Sous l'action des bactéries hydrolytiques, les polymères de type Carbohydrates, Protéines et Lipides sont transformés respectivement en Monosaccharides, Acides Aminés et en Acides Gras. Les cinétiques de désintégration sont des cinétiques de premier ordre.

$$\text{Carbohydrates} \rightarrow \text{Monosaccharides}, \frac{dX_{ch}}{dt} = -k_{hyd,ch} X_{ch} \quad (1.42)$$

$$\text{Protéines} \rightarrow \text{Acides Aminés}, \frac{dX_{pr}}{dt} = -k_{hyd,pr} X_{pr} \quad (1.43)$$

$$\text{Lipides} \rightarrow \text{Acides Gras} + \text{Monosaccharides}, \frac{dX_{li}}{dt} = -k_{hyd,li} X_{li} \quad (1.44)$$

Cinétiques de croissance des Monomères

$$\frac{dS_{su1}}{dt} = (1 - Y_{ch}) X_{ch} \quad (1.45)$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = (1 - Y_{pr}) X_{pr} \quad (1.46)$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{(1 - Y_{li})}{f_{fali}} X_{li} \quad (1.47)$$

$$\frac{dS_{su2}}{dt} = \frac{(1 - Y_{li})}{1 - f_{fali}} X_{li} \quad (1.48)$$

Fractionnement de la DCO Totale

La DCO totale est divisée en trois formes : La forme substrat, la forme inerte et la biomasse vivante. Ces formes se subdivisent à leur tour en sept fractions comme montre la figure 1.2.

La DCO soluble (DCO_s) se divise en acide et en substrat soluble. La DCO particulaire (DCO_p) se divise en biomasses acidogènes, accentogènes et méthanogènes. La DCO vivante (DCO_v) englobe biomasses autotrophes et hétérotrophes, ainsi que les produits de la décomposition de la biomasse.

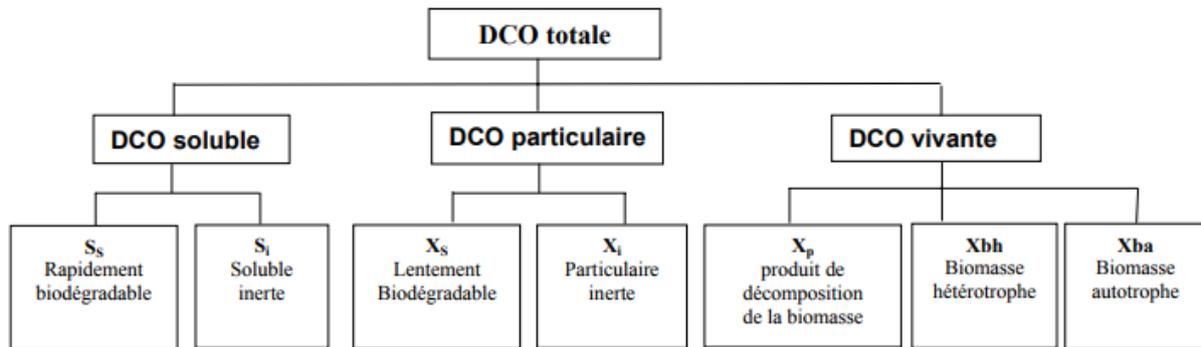


Figure 1.2 : Fractionnement de la DCO

$$DCO_p = X_a + X_{ac} + X_m \quad (1.49)$$

$$DCO_s = S_s + HA \quad (1.50)$$

$$AGV = HA \quad (1.51)$$

Variation de la biomasse acétogène

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \mu_{ac} X_{ac} - X_{ac} D + K_{dac} X_{ac} \quad (1.52)$$

$$\mu_{ac} = \frac{\mu_{acmax} X_s}{K_{S_s} + X_s} \quad (1.53)$$

avec μ_{ac} le taux spécifique de croissance microbienne (j^{-1}) ; K_{S_s} la constante de Michaëlis-Menten ; D taux de dilution (j^{-1})

Variation de la biomasse acidogène

$$\frac{dX_a}{dt} = \mu_a X_a - K_{da} X_a + X_a D \quad (1.54)$$

avec K_{da} le taux de décès des bactéries acidogènes (j^{-1})

Variation des biomasses méthanogène

$$\frac{dX_m}{dt} = \mu_m X_m - K_{dm} X_m + X_m D \quad (1.55)$$

avec K_{dm} le taux de décès des bactéries méthanogènes (j^{-1})

1.4. L'hydrolyse de la matière organique en digestion anaérobie

La plupart des modèles de la digestion anaérobie considèrent l'hydrolyse de matières organiques complexes particulières comme une étape limitante (Vavilin et al., 2008). Le modèle le plus couramment appliqué pour simuler cette étape biochimique est le modèle du premier ordre par rapport à la concentration de matière organique dégradable (Bastone et al., 2002 ; Mora-Naranjo et al., 2004) :

$$\frac{dX}{dt} = -K_{hyd} X \quad (1.56)$$

où X représente la concentration en substrat particulaire et K_{hyd} représente la constante cinétique de l'hydrolyse.

Plusieurs auteurs ont modifié les modèles réduits en intégrant l'étape d'hydrolyse. Dans (Ficara et al., 2012 ; Fekih-Salem et al., 2013 ; Hassam et al., 2015 ; Della bona et al., 2015), les auteurs ont introduit dans le modèle AM2 l'étape de l'hydrolyse qui décrit la dégradation de la matière organique complexe (les lipides, les polysaccharides et les protéines) en substances organiques solubles.

D'autres auteurs ont amélioré la modélisation de l'étape de l'hydrolyse, en y utilisant un modèle Contois (Mairet *et al.*, 2011a ; Vavilin et al., 2001) ou bien en ajoutant des facteurs d'inhibitions par exemple par le pH (Qu et al., 2009 ; Flotats et al., 2005).

Vavilin et al., 1996 ont développé l'approche qui relie la vitesse d'hydrolyse à la forme des particules tel que le taux est décrit par :

$$r = k S_0^{1-n} S^n \quad (1.57)$$

où S , S_0 représentent les concentrations de substrat et substrat initial ; n représente l'indice de degré égal à 2/3, 1/2 et 0 pour les particules de formes sphériques, cylindriques et plates.

Une autre approche qui relie la vitesse d'hydrolyse à la taille des particules a été proposée par Vavilin *et al.*, 1994. Dans ce modèle nommé SBK « Surface Based Kinetics », on suppose

que les particules de substrat sont complètement recouvertes de bactéries qui sécrètent les enzymes hydrolytiques pendant la digestion. La cinétique de l'hydrolyse est décrite par la relation suivante :

$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_{SBK}A(t) \quad (1.58)$$

où M représente la masse du substrat ; A représente la surface disponible pour l'hydrolyse ; k_{SBK} représente la constante d'hydrolyse et t représente le temps.

Une étude comparative faite dans le travail de (Vavilin et al., 1996) de quatre modèles qui dérivent différemment le taux d'hydrolyse a montré que la modélisation du premier ordre est parfaitement convenable par rapport aux autres modèles (Monod, SBK, Contois...).

1.5. Modélisation des réacteurs de digestion anaérobie

1.5.1. Description des technologies UASB, EGSB et IC

Les réacteurs UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) ont été développés dans les années 1970, aux pays Bas, par Lettinga et al., 1980 et sont encore largement utilisés pour le traitement des eaux usées. Le processus est basé sur le développement d'un lit de boues, localisé en bas du réacteur. La rétention de la biomasse dans l'UASB est basée sur la floculation et le maintien des microorganismes anaérobies pour former des granules. Ces granules peuvent atteindre jusqu'à 5 mm de diamètre et présentent de bonnes caractéristiques de sédimentation (Vitesse de sédimentation $> 5 \text{ m.h}^{-1}$). (Seghezzi et al., 1998).

Un système de séparation liquide/gaz/solide permet de recueillir le biogaz et de limiter l'entraînement des granules est localisé dans la partie supérieure du réacteur. (Figure 1.3)

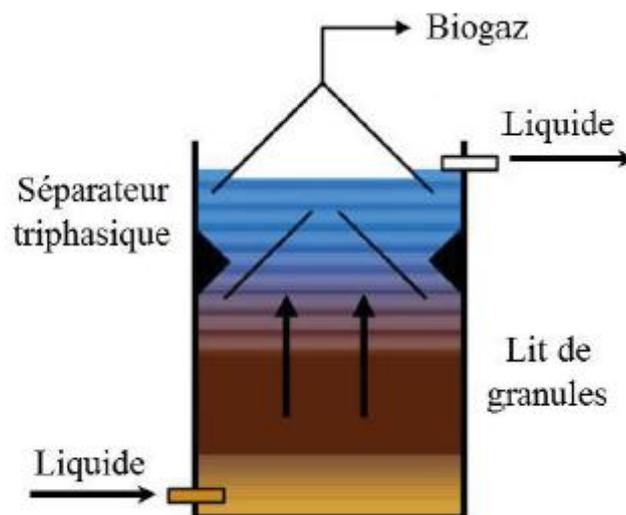


Figure 1.3: Schéma d'un réacteur UASB

Plusieurs modifications de cette configuration sont possibles pour améliorer les performances du réacteur UASB traditionnel. Certains chercheurs ont appliqué les conditions de fluidisation (vitesse ascendante de liquide et de gaz) aux lits de boues afin d'obtenir l'expansion des granules (Mutombo, 2004 ; Saravanan and Sreekrishnan, 2006). Ce réacteur est appelé EGSB (Expanded Granular Sludge Blanket). Une recirculation externe du liquide est adoptée pour obtenir une vitesse ascendante importante. Ces fortes vitesses entraînent l'expansion du lit de boue granulaire et améliorent le contact substrat-biomasse et les performances des réacteurs. L'EGSB est appliqué pour le traitement des eaux usées contenant une teneur élevée en matières solides en suspension (McHugh et al., 2003). Le biogaz produit est séparé et collecté par un séparateur triphasique situé en tête du réacteur (Figure.1.4). Au moyen de la dilution produite par la circulation de l'effluent, les réacteurs EGSB sont mieux adaptés aux effluents contenant des composés toxiques (Seghezzi et al., 1998).

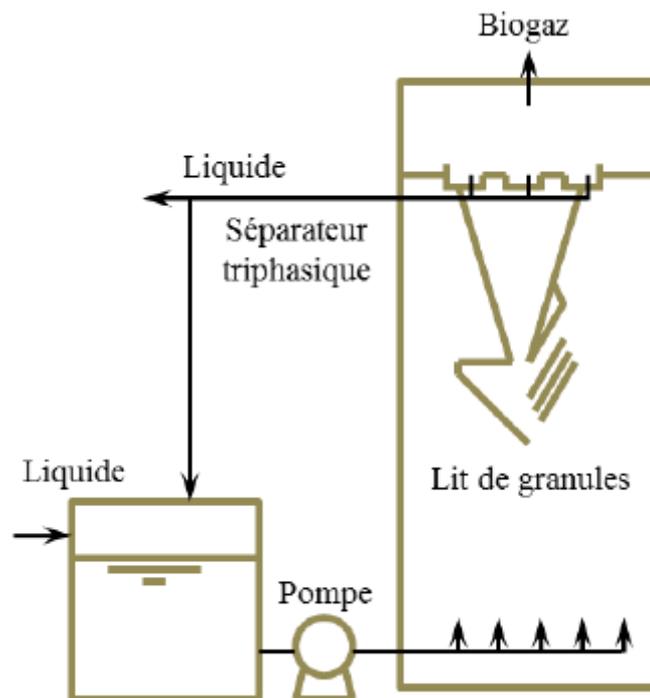


Figure 1.4: Schéma d'un réacteur EGSB

Les réacteurs à circulation interne IC, quant à eux, sont caractérisés par deux compartiments anaérobies, l'un au-dessus de l'autre, chargés différemment. Dans ces réacteurs, une partie du biogaz produite est utilisée pour transporter l'eau et la boue vers le haut, intensifier la circulation interne et améliorer le transfert de masse (Kassam et al., 2003 ; Mutombo, 2004 ; Wu et al., 2012).

Le réacteur IC peut être considéré comme un système comprenant deux compartiments différents (Figure.1.5). Le premier compartiment du réacteur contient un lit de boues granuleuses expansé, où la plupart de la DCO est convertie en biogaz. Ici, les eaux à traiter sont mélangées avec les boues granulaires et les eaux provenant de la circulation. Ce compartiment de lit expansé fonctionne à forte charge. A ce niveau où la concentration des boues granulaires est importante, la fluidisation du lit de boues est créée par un flux ascendant généré par la circulation interne de liquide, la production de biogaz ainsi que l'effluent à traiter.

Dans le premier étage le biogaz produit et les boues granulaires entraînés par le flux ascendant sont séparés grâce à un séparateur triphasique placé entre les deux étages. A ce niveau, le biogaz est séparé du mélange eau / boues et quitte le système. Ce transport ascendant de gaz entraîne un contact amélioré entre les boues et les eaux usées (Habets et al., 1997). Le deuxième compartiment est celui de finition, la teneur en boues granulaires est faible.

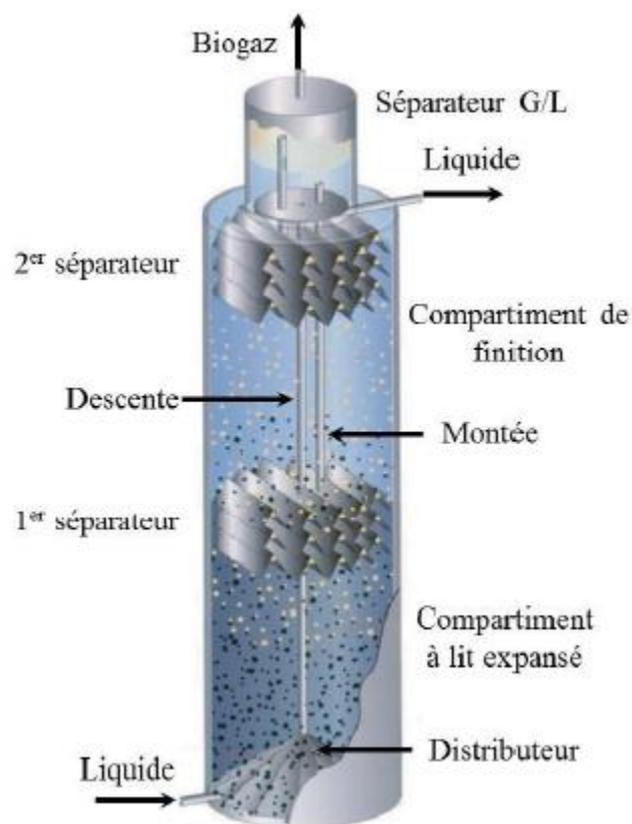


Figure 1.5 : Schéma d'un réacteur IC

1.5.2. Développement des modèles hydrodynamiques des réacteurs UASB

Les modèles mathématiques de l'hydrodynamique du réacteur UASB distinguent généralement les trois zones mentionnées et le réacteur est décrit par des réservoirs en série, généralement appelés modèle à compartiments multiples (Van der Meer and Heertjes, 1983 ; Bolle et al., 1986a, b ; Wu and Hickey, 1997 ; Narnoli et Indu, 1997).

Heertjes et al., (1978,1983) et Bolle et al. (1986a, b) ont divisé le réacteur UASB en trois compartiments simulant les conditions hydrodynamiques dans le lit de boue à l'aide d'un modèle de réacteur parfaitement mélangé (CSTR) et les conditions hydrodynamiques dans la zone de décantation à l'aide d'un modèle d'écoulement piston (Plug Flow). Heertjes et al., (1978) ont ajouté un débit de dérivation (by-pass) entre la section d'entrée et le second compartiment, une zone morte dans le premier compartiment et un retour entre le deuxième et le premier compartiment (Figure.1.6). Ils attribuent l'existence de la zone morte à l'augmentation des concentrations des solides suspendues.

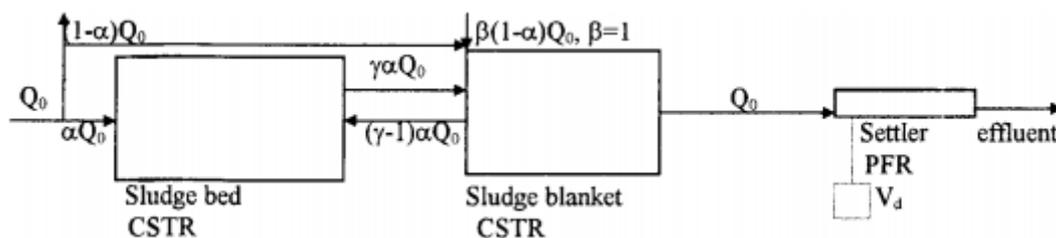


Figure 1.6: Schéma fonctionnel proposé par Heertjes et al., (1978)

Heertjes et al., 1982 ont proposé un modèle constitué de trois régions parfaitement mélangées d'un écoulement piston et d'un court-circuit Figure.1.7. Les auteurs ont considéré que, pour un réacteur contenant suffisamment de boues de sorte que la hauteur du lit soit de 1,5 à 2,5 m, le modèle est constitué de trois régions parfaitement mélangées au lieu de deux.

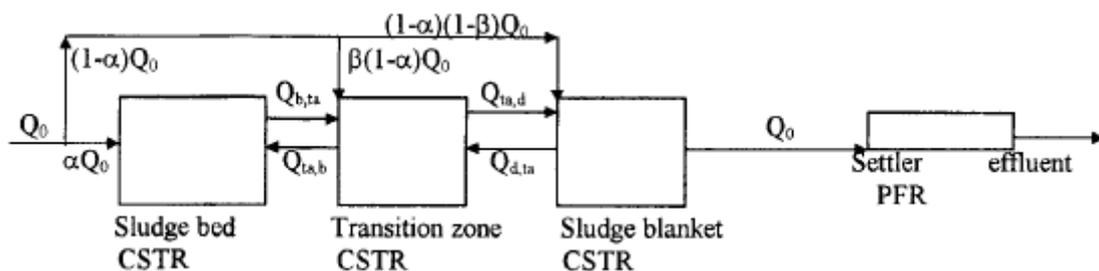


Figure 1.7 : Schéma fonctionnel proposé par Heertjes et al. (1982)

Heertjes et al., (1978, 1982) ont utilisé la technique du traçage pour analyser les caractéristiques du mélange de réacteur. L'injection d'un traceur sous forme d'échelon permet

d'obtenir la fonction cumulative $F(t)$. Dans ce type d'injection la concentration en traceur passe brusquement de 0 à C_0 dans l'alimentation à l'instant $t = 0$, la concentration en sortie est notée $C(t)$. La concentration du traceur en sortie du réacteur est mesurée et peut d'être divisée par la concentration initiale C_0 pour obtenir la courbe adimensionnelle $F(t)$:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (1.59)$$

Cependant, selon Levenspiel (1999) et Pena et al., 2006, la courbe $F(t)$ n'est pas adéquate pour caractériser l'écoulement dans le réacteur.

Plus tard, Bolle et al., (1986a, b) ont présenté deux principales variations à la configuration prise en charge par le modèle de multi-compartiment proposé par Heertjes et al., (1978). Ils ont négligé le flux de retour entre le premier et le second compartiment et ont ajouté un by-pass entre la section d'entrée et le troisième compartiment (Figure.1.8).

L'avantage du modèle, proposé par Bolle et al., (1986a, b), est qu'il résulte de l'intégration du modèle de l'écoulement de fluide dans le réacteur, du comportement cinétique de la bactérie (où l'inhibition et la limitation ont été prises en compte), et des phénomènes de transport de masse entre les différents compartiments et les différentes phases. Il est capable de prédire de différentes variables d'état même les difficiles à observer, par exemple, la hauteur du lit de boue, la concentration de la boue et la concentration de l'effluent (DCO) en fonction de la charge hydrodynamique, le pH et l'efficacité de décanteur. Le modèle mentionné ci-dessus reproduit correctement les résultats expérimentaux. Cependant, selon Zheng et al., 2012, l'ajout d'un compartiment supplémentaire pourrait augmenter le nombre de paramètres de simulation et la complexité du modèle.

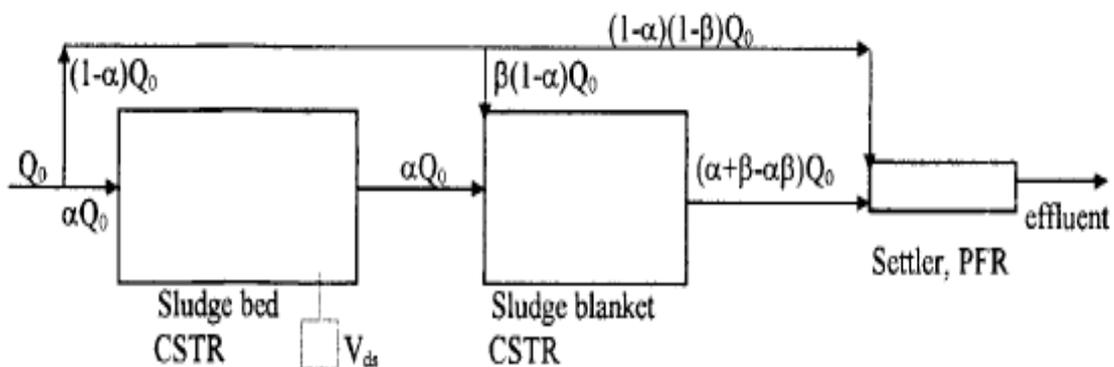


Figure 1.8 : Schéma fonctionnel proposé par Bolle et al. (1986a, b)

Narnoli et al., 1997 considère que l'approche proposé par Bolle *et al.*, 1986 -et qui se

manifeste dans les bulles de gaz qui sont attachées à la surface des particules de boues - n'est pas valide.

Ojha et Singh (2002) ont complété les modèles précédents par le développement d'une théorie basée sur la résistance à l'écoulement. Ils ont constaté qu'augmenter la résistance à l'écoulement dans le réacteur UASB augmente l'amplitude de court-circuit des débits dans le lit de boues. En effet, Ojha et Singh (2002) ont exprimé la fraction l'alpha α de débit entrant Q_0 dans le lit de boues en fonction de la résistance à l'écoulement à travers le lit (Figure 1.9), par la relation suivante :

$$\alpha = \psi \left[\frac{B}{2g} (\nu)^n \frac{(U)^{2-n}}{D^{1+n}} L_b \phi(C^*) \right] \quad (1.60)$$

avec L_b la hauteur de lit de boue ; U la vitesse de liquide ascendant ; B et n sont égaux à 0.316 et 0.25 respectivement pour un régime d'écoulement turbulent (Nombre de Reynold $R > 4000$)

avec $R = \frac{UL}{\nu}$. Pour R entre 0 et 2000 condition d'écoulement laminaire $B=64$ et $n=1$ (White 1979) ; D diamètre du réacteur ; ν Viscosité cinématique du fluide ; g accélération gravitationnelle

et $C^* = \frac{X}{\rho_s (\pi/4) D^2 L}$

$$\text{et } C^* = \frac{X}{\rho_s (\pi/4) D^2 L} \quad (1.61)$$

avec ρ_s la densité des boues.

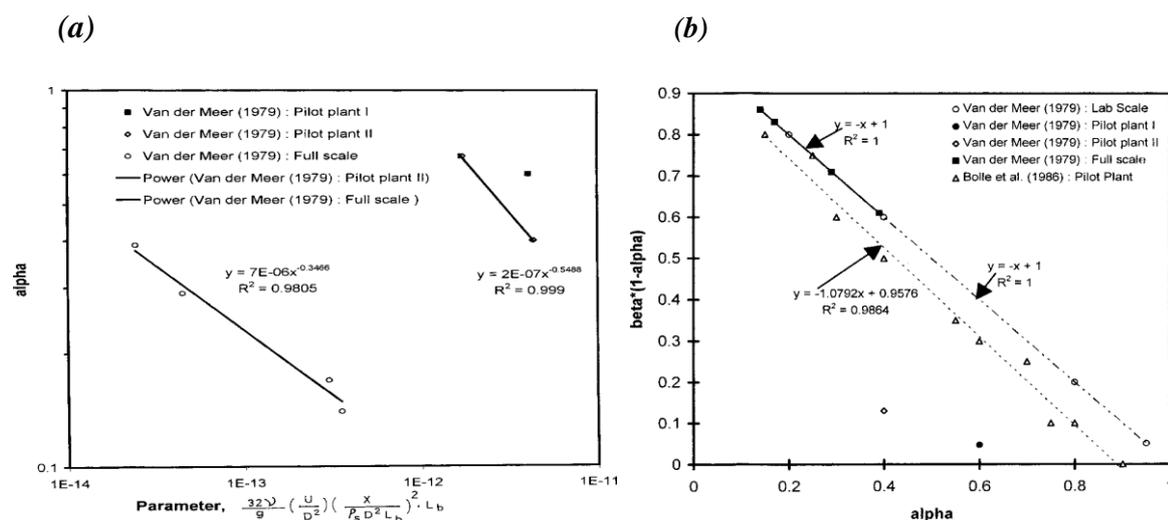


Figure 1.9 : (a) Variation de la fraction α avec le paramètre de résistance à l'écoulement ; (b) Relation entre α et β

L'avantage de cette approche est de présenter les différentes fractions, alpha α et Beta β [$\beta = (1 - \alpha)Q_0$] de flux entrants dans le lit de boues et du court-circuit respectivement. Ainsi, l'étude peut être utile dans la simulation des performances des réacteurs UASB.

Singh et al., 2006 ont calculé le débit de dérivation (by-pass) et de la zone morte en régime stationnaire, en utilisant le bilan de masse suivant :

$$\frac{C_e}{C_i} = \left[1 - r_e e^{-\left(r_e Q_i / f_e (V_r + V_d) t \right)} \right] \quad (1.62)$$

avec :

C_e = La concentration du traceur à la sortie [$M L^{-3}$];

r_e = La fraction effective du débit exprimée par $r_e = 1 - \left(\frac{Q_b}{Q_i} \right)$;

Q_b = Flux de by-pass [$L^3 T^{-1}$];

Q_i = Flux d'entrée [$L^3 T^{-1}$];

f_e Exprimée par $f_e = (1 - V_d) / (V_d + V_r)$;

En se basant sur l'expression de la variation de la concentration de boues le long de la hauteur de lit de boue proposée par Narnoli et al., 1997, Singh et al., 2006 ont proposé un autre modèle de caractérisation du gradient de concentration de boues tout en modifiant l'expression de Narnoli et al., 1997 tel que :

$$\ln \frac{C_h}{C_y} = \frac{V_s - V_w}{\varepsilon} (h - y) \quad (1.63)$$

$$\varepsilon = \beta \{ F(q_{gas}) \}^2 \quad (1.64)$$

avec C_h est la concentration de solide à hauteur h au-dessus de la zone de transition ; C_y la concentration de solide à la hauteur de la zone de transition; y la hauteur de la zone de transition au-dessus du lit de boues (m) ; ε Coefficient de diffusion ; h la hauteur de la zone libre au-dessus du lit de boues ; V_s la vitesse de décantation d'une particule solide (m/h) ; V_w la vitesse ascendante de l'eau ; q_g le débit spécifique de gaz (m^2/m^2h)

Singh et al., 2006 ont incorporé le débit spécifique de gaz q_g en fonction de la température étant donné que la vitesse de production et de récupération du gaz dépend fortement de la température de fonctionnement. L'équation modifiée est la suivante :

$$C_h = C_{y(T)} \exp \left[- \frac{(V_s - V_w)(h - y)}{A[q_g(T)]^2 (1 - e^{-B/[q_g(T)]})^2} \right] \quad (1.65)$$

avec $A=20$ m ; $B=0.55$ m³/m² h. ; T Température

Le modèle CSTR proposé par Singh et al., 2006 a été testé à différentes températures, en fixant le temps de rétention hydraulique (TRH). Les mesures expérimentales des concentrations des solides (Solides Volatils et Solides Volatils en Suspensions) le long de la hauteur du réacteur étaient bien prédites par le modèle pour des valeurs de température supérieures à 22 °C. Une analyse mathématique des courbes de traçage montre qu'un modèle de flux de mélange complet existe à l'intérieur du réacteur UASB à des températures élevées. A des températures plus basses, l'écoulement devient piston. La raison de ce changement peut être attribuée à un mélange insuffisant de gaz en raison d'une faible production de gaz entraînant une formation de zone morte et de court-circuit.

Wu and Hickey (1997), ont modélisé le lit de boues comme un réacteur CSTR ayant un volume mort et la zone de décantation comme un réacteur à écoulement piston avec une dispersion axiale (Figure.1.10) développant l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{d}{L} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{U}{L} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.66)$$

avec :

$C(t)$ = Concentration du traceur dans le CSTR [ML⁻³];

z = Coordonnée axiale [L];

U = Vitesse d'écoulement dans la zone piston [LT⁻¹];

L = Longueur du réacteur [L] ;

d =Coefficient de dispersion [L²T⁻¹].

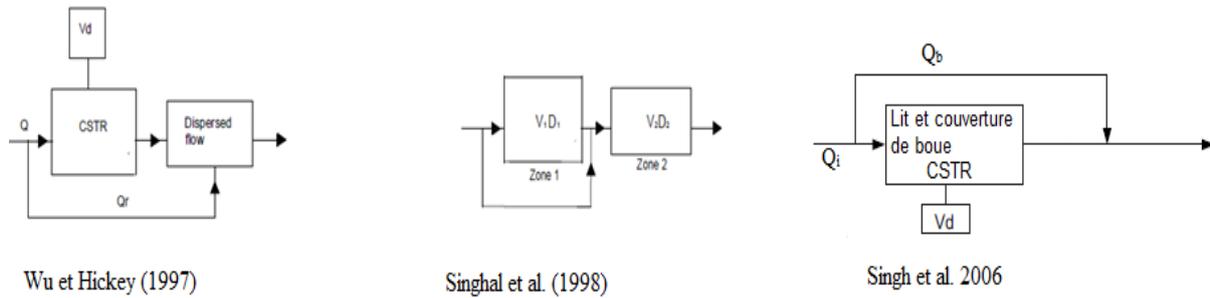


Figure 1.10 : Schéma fonctionnel proposé par: Wu et Hickey (1997), Singhal et al. (1998), Singh et al. (2006)

Pour éviter la nécessité d'évaluer beaucoup de paramètres, Singhal et al., 1998 ont développé un schéma plus simple pour simuler le réacteur UASB, composé de deux réacteurs en série, chacun caractérisé par une dispersion axiale (d_1, d_2), en supposant qu'une partie de l'écoulement du liquide passe la première zone et entre directement dans la deuxième (Figure.1.10). Ce modèle a permis d'obtenir un bon ajustement à la réponse d'un réacteur UASB à une entrée impulsive d'un traceur non réactif. Les auteurs ont appliqué l'équation de dispersion suivante sous forme adimensionnelle aux deux compartiments du modèle :

$$\frac{\partial G}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} \frac{1}{Pe} - \frac{\partial G}{\partial \eta} \tag{1.67}$$

avec :

$\theta = \frac{t}{\tau}$ = Temps adimensionnel;

$\eta = \frac{z}{L}$ = Coordonnée axiale adimensionnelle;

Pe = Nombre de Peclet;

$G = \frac{C}{C_0}$ = Concentration adimensionnelle.

Pour la première partie du modèle, l'équation (1.67) a été résolue analytiquement suivant la procédure proposée par Smith (1981). La réponse de la deuxième partie a été évaluée en utilisant la méthode de Crank Nicholson et en appliquant les conditions aux limites suivantes :

$$-\frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} + (C)_{\eta=0} = \frac{S + Q C_1(\theta)}{(S + Q)} \quad \eta = 0, \theta \geq 0 \tag{1.67a}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \eta}\right) = 0 \quad \eta = 1, \theta \geq 0 \quad (1.67b)$$

Ce qui correspond à une forme modifiée et sans dimension des conditions Danckwert (1953) (Voir annexe A).

Ce modèle est simple puisque deux zones sont utilisées par rapport à trois ou quatre zones traditionnellement utilisées pour la modélisation des réacteurs UASB. Par conséquent, le nombre de paramètres requis pour être estimé est divisé par deux. Les simulations ont donné une concordance très satisfaisante avec les résultats expérimentaux et le modèle est bien validé. On peut tirer de ce modèle la nécessité de disposer de modèles « simples » afin d'avoir des calages robustes des paramètres permettant de faire de bonnes prédictions.

Le modèle proposé par Wu and Hickey (1997) a été réexaminé par la suite par Zeng et al., 2005. Les auteurs ont ajouté aux équations précédentes l'expression suivante du coefficient de dispersion d , obtenu par un test de traçage non réactif :

$$d = D_0 + u^a + b^n \quad (1.68)$$

avec :

d = Coefficient de dispersion [L^2T^{-1}] ;

D_0, a et b = Paramètres avec des valeurs estimées de 24 [L^2T^{-1}], 1.11 et 0.009, respectivement ;

u = Vitesse d'écoulement [LT^{-1}].

L'équation (1.68) donne une approximation du coefficient de dispersion qui permet de décrire le comportement hydrodynamique réel du réacteur spécifique en fonction de la vitesse d'écoulement. Le modèle développé par Zeng et al., 2005 permet d'obtenir un accord acceptable entre les valeurs mesurées et calculées des trajectoires de traçage.

Kalyunzhnyi et al., (1997, 1998a, b) ont proposé un modèle, mathématique intégré, de compétition entre la réduction des sulfates et la méthanogène. Le modèle décrit l'écoulement du liquide ainsi que le transport et la distribution des composants sur la hauteur de réacteur. Le modèle hydrodynamique permet de reproduire et de prédire correctement les résultats expérimentaux tout en soulignant une surestimation de la concentration du substrat de l'effluent et de la quantité de matières volatiles en suspension dans le réacteur UASB.

Plus tard les mêmes auteurs ont développé un modèle complet qui combine la dynamique de boues granulaires, les interactions gaz-liquide-solide et l'hydrodynamique avec des conversions biologique (cinétique de croissance microbienne) et l'équilibre chimique de la

phase liquide (Kalyunzhnyi et al., 2006). Ils ont introduit l'expression suivante pour la vitesse verticale des agrégats de boues :

$$u(z,t) = \frac{V_R}{TC_s} - W_s \quad (1.69)$$

V_R =Volume liquide du réacteur [L^3];

T =Temps de rétention [T];

C_s =Section transversale du réacteur [L^2];

W_s =Vitesse des boues solides [LT^{-1}].

Les auteurs ont également utilisé l'expression de coefficient de dispersion pour les agrégats de boues, développée par Narnoli et Indu (1997):

$$d(z,t) = A_2 \left[q(z,t) \left(1 - \exp\left(\frac{-A_3}{q(z,t)}\right) \right) \right]^2 \quad (1.70)$$

avec :

$d(z,t)$ =Coefficient de dispersion axiale [L^2T^{-1}];

A_2, A_3 =Paramètres empiriques [ad];

$q(z,t)$ =Débit de biogaz [L^3T^{-1}].

La distribution spatiale de la concentration de n'importe quel composant C (soluble ou en suspension) le long de la hauteur du réacteur z peut être exprimée comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(d(z,t) \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (W(z,t)C(z,t)) + r(z,t) - M(z,t) \quad (1.71)$$

avec W représente la vitesse verticale des agrégats de boues

Les conditions aux limites de Danckwert ont été utilisées uniquement pour les substrats solubles. Pour les biomasses les conditions aux limites sont les suivantes :

$$u(0)X_i(0,t) = d(0,t) \frac{dX_i(0,t)}{dz} \quad (1.71a)$$

$$u(H)X_i(H,t) = d(H,t) \frac{dX_i(H,t)}{dz} \quad (1.71b)$$

avec :

$X_i(0,t)$ = Concentration de la biomasse à l'entrée du réacteur [ML^{-3}];

$X_i(H,t)$ = Concentration de la biomasse à la sortie du réacteur [ML^{-3}].

Kalyuzhnyi et al., 2006 impliquent de nombreux types de populations bactériennes et de substrats dans leur modèle. Cependant, le modèle intégré était trop complexe et paramétré (Yang *et al.*, 2015).

Batstone et al., 2005 ont comparé les modèles à compartiments multiples avec le modèle de dispersion axiale. Les auteurs ont utilisé des données expérimentales d'un UASB à l'échelle de laboratoire pour calibrer leur modèle, en estimant la dispersion ainsi que les paramètres cinétiques biochimiques tels que la vitesse maximale de consommation et la constante de demi-saturation. Le modèle biochimique utilisé était l'ADM1 (Anaerobic Digestion Model) (Batstone 2002). Batstone *et al.*, 2005 ont également effectué des tests de traçage à grande échelle et ils ont démontré que le meilleur ajustement des tests expérimentaux a été réalisé avec le modèle à deux CSTR. Ce qui fait, la réduction de nombre de compartiments du modèle conduit à un modèle moins complexe et facilite l'optimisation de ses paramètres.

Batstone 2005 ; Mu et al., 2008 et Tartakovsky et al., 2008 ont utilisé l'ADM1 comme base pour développer leurs modèles hydrodynamiques. Ce modèle peut décrire parfaitement les équilibres mais peut être aussi plus complexe pour décrire les dynamiques du processus (Yang et al., 2015).

Ces modèles qui décrivent en détail tous les processus impliqués dans la digestion anaérobie sont généralement difficiles à utiliser. Ainsi, le coût associé à l'identification des paramètres, à la caractérisation des substrats, à la construction du modèle, et à la validation et simulation du modèle peut être considérablement réduit s'il est possible de développer des modèles simples et adaptés.

1.5.3. Développement des modèles hydrodynamiques des réacteurs EGSB

Habituellement, dans la littérature, l'hydrodynamique des réacteurs à lit de boue granulaire en expansion (Expanded Granular Sludge Bed) EGSB est considérée comme un mélange parfait (Brito et al., 1997 ; Fuentes et al., 2012 ; López et al., 2012).

Néanmoins plusieurs auteurs (Chen et al., 2010 ; Yang et al., 2015 ; Zheng et al., 2012) ont proposé de la modéliser différemment.

Zheng et al., 2012 ont proposé un modèle combiné composé de trois régions parfaitement mélangées et une région à flux piston pour simuler l'écoulement de flux à l'échelle de laboratoire et étudier les caractéristiques hydrauliques des réacteurs de type EGSB.

Puis ils ont modifié leur modèle qui devient composé de deux réacteurs continus parfaitement agité (Continuous Stirred Tank Reactor) CSTR avec une région à flux piston (Figure.1.11) pour simuler le comportement du flux dans un EGSB à grande échelle.

Les auteurs ont trouvé une corrélation entre les volumes morts, la vitesse de flux ascendant, la concentration de la biomasse et la montée des bulles de gaz.

Chen et al., 2010 ont constaté que le modèle de l'écoulement du liquide est intermédiaire entre le mélange parfait et l'écoulement piston avec dispersé axiale. Ils ont trouvé une relation entre les volumes morts, le taux de charge hydraulique volumique et la vitesse de production de biogaz. Ils ont également mis en évidence une forte dépendance entre ce dernier paramètre et le taux de charge hydraulique volumétrique. Chen et al., 2010 ont défini plusieurs valeurs du nombre de réacteurs en série (N) et de volume de zones mortes en analysant plusieurs tests de traçage sur un réacteur de laboratoire de taux de charge très élevé " super-high loading rate " et aux différents taux de charge organique. Une relation entre le nombre de réacteurs en série et le volume total V_N des N CSTR a été réalisée par Chen et al., 2010 et ils ont constaté que l'indice N optimal était de trois.

L'équation utilisée dans le modèle est la suivante :

$$V_N = NQ\tau = \frac{NQ}{k} \left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/N}} - 1 \right] \quad (1.72)$$

Avec :

V_N = Volume total des N CSTR en série ;

Q = Débit de l'influent ;

N = Nombre de réacteurs en série ;

τ = Le TRH du réacteur ;

η = Taux de conversion du substrat tel que $\eta = 1 - \left(\frac{1}{1+k\tau} \right)^N$

k = La constante de vitesse de la réaction.

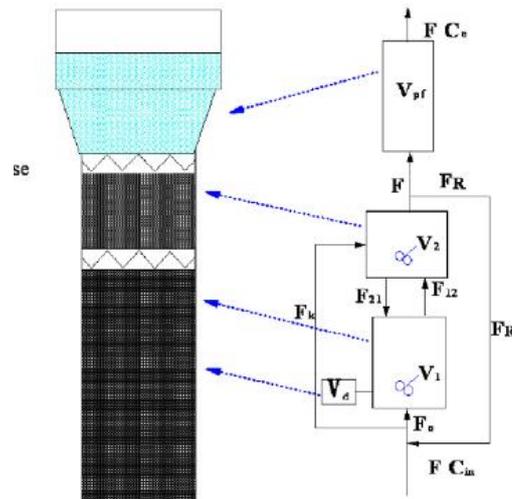


Figure 1.11: Schéma fonctionnel proposé par Zheng et al., 2012

1.6. Modélisation des biofiltres anaérobies

1.6.1. Description du procédé des biofiltres anaérobies

Les biofiltres anaérobies peuvent être à flux ascendant ou à flux descendant. Les réacteurs à lit fixe sont basés sur l'utilisation d'un garnissage sur lequel la biomasse peut se fixer (Figure.1.12). La biomasse épuratrice est ainsi conservée dans le réacteur. La croissance du biofilm qui se développe à la surface du garnissage peut cependant nécessiter plusieurs mois avant que le réacteur atteigne les performances pour lesquelles il a été conçu. D'ailleurs, la maîtrise de la biomasse épuratrice est difficile dans ce type de réacteur ; elle nécessite de choisir des supports offrant une porosité importante et développant de grandes surfaces spécifiques. En outre, les matières en suspension dans les effluents peuvent colmater le support servant au développement du biofilm (Harmand et al., 2002).

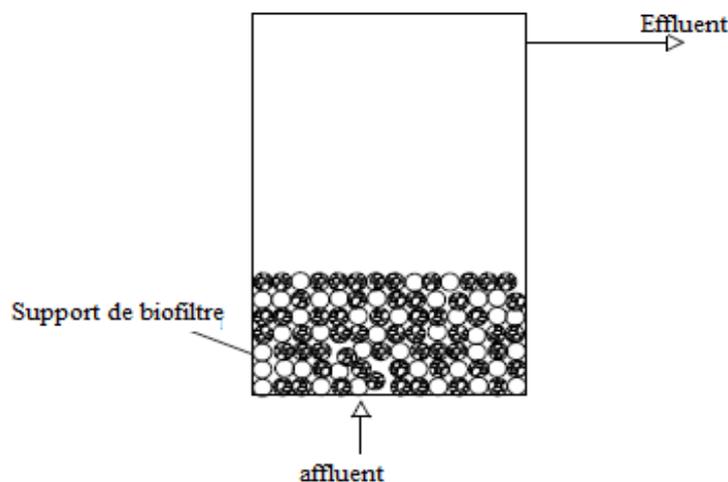


Figure 1.12 : Schéma d'un biofiltre

1.6.2. Les modèles des Biofiltres Anaérobies

Pour définir le comportement hydraulique des ABF, il est important de prendre en compte : i) la nature des processus anaérobies se produisant dans le réacteur ; ii) la production de biogaz et iii) l'accumulation possible de solides biologiques. Une des premières tentatives de modélisation du comportement hydraulique de ces réacteurs a été faite par Young et McCarty (1968) qui ont proposé un des premiers modèles pour ABF, basé sur les réacteurs en série, qui décrivent une série de compartiments CSTR connectés. Les auteurs ont mené des études préliminaires sur des filtres anaérobies et ont conclu que l'efficacité de suppression de DCO était inversement liée à la HRT. Cependant, le modèle proposé ne peut pas être étendu à des réacteurs à grande échelle car il a été obtenu sur la base de nombreuses hypothèses requises pour adopter des conditions de flux piston idéal.

Young et al., 1988 ont proposé un nouveau modèle comme une combinaison de systèmes idéaux, composés par : un premier *CSTR*, représentant la zone d'entrée ; un réacteur à écoulement piston idéal avec une zone morte représentant la partie centrale du réacteur ABF et un second CSTR représentant la zone de sortie (Figure.1.13b).

- **Zone d'entrée** : Le traceur a été complètement mélangé dans la zone d'entrée et réparti sur la base de la région d'essai.

$$C(t) = C_0 e^{-t/t_{th}} \quad (1.73)$$

où $C(t)$ = concentration du traceur quittant la zone A au temps t et qui correspond à la solution de l'équation d'une simple dilution; C_0 = initial; Concentration dans la région; t_{th} = temps de séjour; et t = temps relatif après l'entrée du traceur.

- **Zone d'écoulement piston (Plug Flow)**

La seconde partie du modèle de réacteur était une région qui décrit le comportement d'un écoulement piston classique.

La fonction de distribution des temps de séjours peut être exprimée par une distribution gaussienne :

$$E(t) = e^{-Bt^2} \quad (1.74)$$

où $E(t)$ = Distribution des temps de séjours; B = étalement; et t = temps relatif après l'entrée du traceur.

Young and Young (1988) ont proposé un modèle plus complexe introduisant une corrélation entre la présence de milieux à flux transversal, la surface spécifique du média et le comportement du flux piston. Cependant, l'applicabilité du modèle est limitée par la taille, le

type et le placement du support qui sont spécifiques pour chaque type de réacteur. Ces paramètres sont importants car ils pourraient affecter à la fois la répartition des solides biologiques et l'élimination des matières organiques tout au long de la hauteur du réacteur. Young et Young (1988) ont également proposé le couplage entre l'hydrodynamique et le processus biologique, mais ils n'ont pas présenté de modèle complet pour simuler les deux.

Escudié et al., (2005) ont modélisé le réacteur ABF en considérant deux régions complètement mélangées interconnectées représentant le liquide mélangé et une zone morte représentant le biofilm (Fig.1.13c). Ils ont couplé un modèle biocinétique nommé AM2 avec le modèle hydraulique proposé. Le modèle proposé peut facilement prédire les performances du processus au cours de la déstabilisation du flux entrant (le débit d'entrée a été augmenté deux fois puis s'est arrêté). Ce modèle peut prédire les mesures en ligne obtenues, mais il ne tient pas compte de ce qui se passe réellement dans le réacteur : Tout d'abord, la phase liquide est considérée comme CSTR. Deuxièmement, la biomasse totale simulée est inférieure aux solides volatiles attachés mesurés. Par conséquent, les concentrations de biomasse ont été largement sous-estimées par le modèle. Ce qui limite son applicabilité et le modèle devient incapable de prédire les performances du processus à grande échelle pendant à la fois le démarrage et les phases opérationnelles. Le modèle cinétique utilisé est un modèle simple et réduit et peut être exploité pour montrer l'existence de gradient de concentration des différentes variables mais dans l'article de Escudié et al., 2005, les auteurs n'ont prédit que les performances du processus au cours de la déstabilisation de l'influent. Le comportement hydrodynamique a été étudié par la méthode de la distribution des temps de séjour à l'aide d'un traceur. Les courbes expérimentales sont caractérisées par une longue queue étant donné que le traceur diffuse dans le biofilm considéré comme un milieu poreux.

Une configuration différente, composée d'un CSTR avec une zone morte, suivie d'un réacteur à écoulement piston, et comprenant un by-pass du premier compartiment (Fig.1.13a) a été proposée par Smith et al., (1996). Les auteurs ont considéré que l'écoulement à travers la zone complètement mélangée et la zone d'écoulement piston était séquentiel et localisé en correspondance avec le lit de biofiltre. La zone morte (V_d) était supposée être parallèle à la zone complètement mélangée avec un flux de transfert entre eux. Smith et al., 1996 présentent avec leur modèle une stratégie utile pour prédire les conditions de mélange dans les installations à l'échelle pilote. Cependant, ils ont étudié une gamme limitée de vitesses liquides et de productions de gaz pour définir en détail les niveaux critiques du fonctionnement du réacteur. En outre, leur modèle ne considère pas l'effet de deux paramètres

clés, c'est-à-dire la profondeur du matériau de remplissage "Packing" et la concentration en solides.

Quand à Smith et al., (1993), ils ont proposé un modèle de dispersion pour analyser le comportement de l'écoulement. Cette dispersion se traduit par un étalement de la courbe de RTD. Ils ont défini avec les tests de traçage et les méthodes de calcul, les valeurs des coefficients de dispersion d , les volumes de la zone morte et la zone complètement mélangée.

Le coefficient de dispersion est relié à la variance des concentrations du traceur mesurées σ^2

$$(Smith et al., 1993) : \sigma^2 = 2 \frac{d}{uL}$$

où L représente la longueur du réacteur (m), u la vitesse de l'écoulement (m/s) et d le coefficient de dispersion (m^2/s).

Smith et al., 1993 ont également étudié l'effet de la vitesse d'écoulement de liquide et de la production de biogaz sur le degré de mélange de réacteur. Ainsi, ils ont obtenu différentes valeurs de paramètres hydrodynamiques avec différentes conditions de fonctionnement du réacteur.

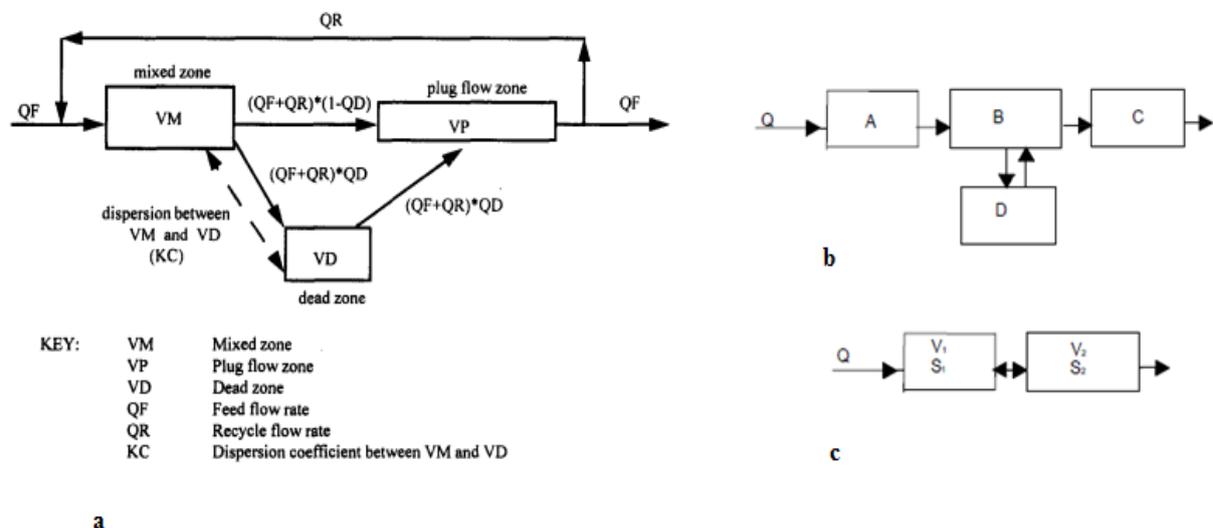


Figure 1.13: Schémas fonctionnels proposés par a. Smith et al. (1996), b. Young and Young (1998), c. Escudié et al. (2005)

Enfin, Huang et Jih (1997) ont couplé un modèle de dispersion avec un modèle cinétique de biofilm profond "deep-biofilm" négligeant le substrat consommé par des cellules dispersées. La figure.1.14 illustre le biofilm idéal ayant une densité microbienne uniforme (X_f) et une épaisseur uniforme (L_f). Le modèle de biofilm incorporant le transfert de masse externe et la diffusion interne simultanée est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{d^2 S_f}{dZ^2} = \frac{kX_f S_f}{D_f (K_s + S_f)} \quad (1.75)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$-D_f \frac{dS_f}{dZ} = \frac{D_s}{L} (S_b - S_s) = J \text{ à } Z=0 \quad (1.75a)$$

$$\frac{dS_f}{dZ} = 0 \text{ à } Z = L_f \quad (1.75b)$$

avec :

S_f =La concentration du substrat dans le biofilm[ML⁻³];

Z =La distance à la surface de biofilm [L];

α =La surface spécifique du biofilm [L];

D_s =Le coefficient de dispersion axiale [L²T⁻¹];

D_f = La diffusivité dans le biofilm [L²T⁻¹];

X_f =La densité microbienne dans le biofilm;

K_s = La constante de Monod;

k =Le taux d'utilisation spécifique maximum du substrat ;

J =Le flux de substrat à la surface du biofilm [ML⁻²T⁻¹], supposé égale à :

$$J = \beta \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1.76)$$

avec :

β =Coefficient de partage ou de partition (le rapport des activités chimiques d'un soluté entre deux phases).

La plus grande difficulté d'application du modèle est de mesurer l'épaisseur du biofilm (L_f).

Rittmann et McCarty (1978) et Suidan (1986) ont imposé une autre condition aux limites du

modèle : $S_f = 0$ à $Z = L_f$

Le modèle de dispersion est donné par :

$$\varepsilon \frac{\partial S_b}{\partial t} + u \frac{\partial S_b}{\partial Y} = d \left(\frac{\partial^2 S_b}{\partial Y^2} \right) - aJ \quad (1.77)$$

avec :

ε =La fraction du volume du réacteur ;

S_b =La concentration du substrat dans le liquide [ML⁻³];

Y = La coordonnée axiale [L] ;

u =La vitesse superficielle du liquide [LT⁻¹] ;

Huang et Jih (1997) ont réalisé des expériences de traçage avec le réacteur ABF à l'échelle de laboratoire pour étudier la diffusion à l'intérieur du réacteur et déterminer la valeur du nombre de Peclet. Les valeurs estimées variaient de 0,01 à 1,5, ce qui reflète que le rétro-mélange "Back-mixing" qui se produit dans les biofiltres en raison de la montée des bulles de biogaz. Ils ont également étudié le profil de la concentration en des AGVs le long du réacteur ABF et ont affirmé que l'écoulement dans la phase liquide était complètement mélangé ce qui fait l'absence du gradient de concentration des variables de la phase liquide.

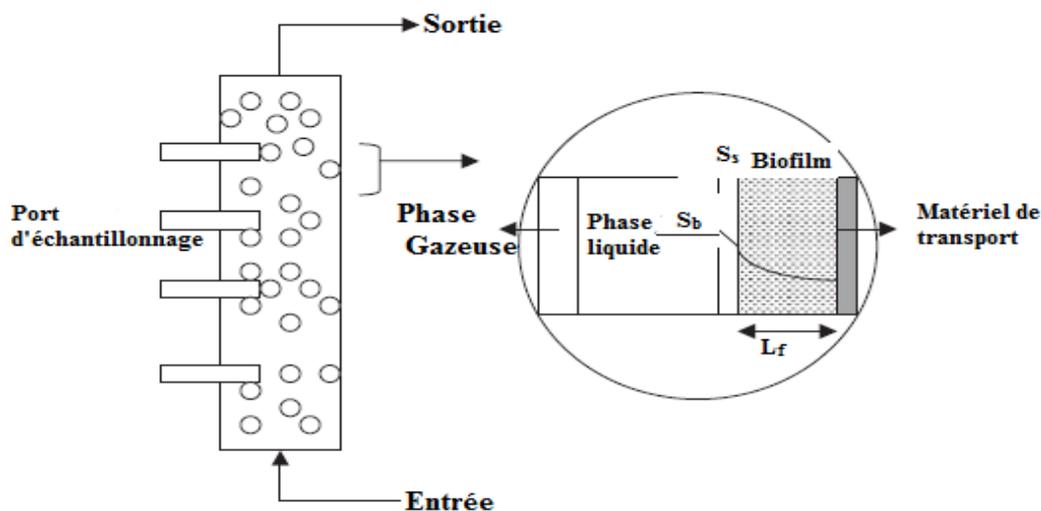


Figure 1.14 : Schéma d'un filtre anaérobie

1.7. Modélisation mathématique des réacteurs anaérobies à lit fluidisé

1.7.1. Description du processus anaérobie des réacteurs à lit fluidisé

La technologie des réacteurs à lit expansé et à lit fluidisé dérive directement des réacteurs à lit fixe. Dans ce cas, on utilise des supports minéraux très fins, tels que le sable de silice, l'antracite, le charbon actif, les particules céramiques, la zéolite, sur lesquels se fixent les boues anaérobies pour former des floccs et développer ainsi un film épurateur Figure.1.15. Les eaux à traiter sont introduites à la base du réacteur à un débit suffisant pour assurer l'expansion ou la fluidisation du support. Les avantages majeurs des réacteurs à lit expansé et à lit fluidisé sont la possibilité de traiter une charge volumique élevée, des temps de rétention hydrauliques faibles et la faible probabilité de colmatage. Les fortes charges sont atteintes en appliquant un temps de séjour hydraulique très court, entre 2 et 24 heures ou en utilisant des effluents très concentrés (Nicoletta et al., 2000). Les concentrations en biomasse dans le réacteur à lit fluidisé se situent couramment entre 15 et 30 g.L⁻¹ (Chen et al., 1988) et peuvent

même atteindre une concentration de 50 g.L⁻¹ (van Loosdrecht et al., 1993). Cette caractéristique laisse envisager la possibilité de traiter avec efficacité, des charges organiques très élevées (Lettinga 2005).

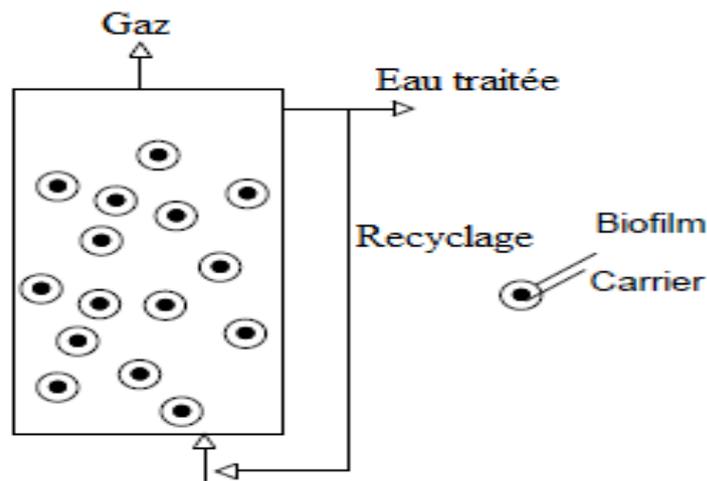


Figure 1.15: Schéma d'un réacteur à lit fluidisé

1.7.2. Modèles de réacteurs anaérobies à lit fluidisé

Des modèles mathématiques pour les réacteurs anaérobies à lit fluidisé AFBR (Anaerobic Fluidised Bed Reactor) ont été développés sous la forme de *CSTR* (Worden et Donaldson, 1987) ou de réacteurs piston (Bonnet et al., 1997). Les modèles pour les AFBR se composent généralement de trois parties : i) un modèle de fluidisation des lits qui décrit l'effet et la caractéristique des particules inertes ; ii) un modèle de biofilm qui décrit la vitesse de conversion du substrat par particule de biomasse et iii) un modèle qui relie les modèles de biofilm et de fluidisation de lit pour donner la concentration du substrat en fonction de la position axiale dans l'AFBR.

De nombreuses recherches ont suggéré qu'un modèle piston avec dispersion axiale peut être réalisé avec succès pour simuler les processus hydrodynamiques se produisant dans les AFBRs (Buffière et al., 1998a, b ; Schwartz et al., 1996 ; Diez Blanco et al., 1995).

Buffière et al., (1998a, b) ont indiqué que le mélange du liquide est bien représenté par un modèle piston avec dispersion axiale. En étudiant l'effet de la production de gaz sur le comportement hydrodynamique d'un AFBR, les auteurs ont démontré que cette production est capable de modifier le degré de mélange axial qui est responsable de l'établissement d'un gradient de concentration dans le réacteur.

En revanche, Diez Blanco et al., 1995 ont montré qu'il est possible d'étudier l'AFBR comme un lit fluidisé solide-liquide négligeant l'effet du biogaz sur le comportement hydrodynamique.

Les auteurs ont également décrit le rôle important de la croissance du biofilm sur le comportement hydrodynamique, montrant que le biofilm produit des effets significatifs sur la relation entre la vitesse d'écoulement ascendant et l'expansion du lit.

Turan et Ozturk (1996) ont étudié l'effet de la concentration en biomasse anaérobie sur le temps de rétention hydraulique et le coefficient de dispersion. Les auteurs ont relié le paramètre hydrodynamique Pe (nombre de Peclet) à la variance des concentrations du traceur mesurées en utilisant l'équation proposée par Levenspiel et Smith (1957) :

$$\sigma^2(\theta) = 2Pe^{-1} - 2Pe^{-2}[1 - \exp(-Pe)] \quad (1.78)$$

avec :

$\sigma^2(\theta)$ = La variance de la courbe de réponse théorique d'un réacteur anaérobie à lit fluidisé AFBR.

De même, Seok et al., 2003 ont développé un modèle de dispersion axiale pour simuler le comportement d'AFBRs, en négligeant l'effet de la formation de gaz sur le comportement hydrodynamique. Ils ont appliqué leur modèle à des états quasi stables, en ne considérant aucune résistance de transfert de masse externe due à un bon mélange local (Buffière et al., 1998c, Schwartz et al., 1996). Le modèle comprend les équations de bilan de masse pour les substrats et les produits en phase gazeuse et liquide, les cinétiques de la dégradation biologique, le transfert de masse entre la phase gazeuse et liquide, les équilibres chimiques ainsi que la convection et la dispersion (Figure.1.16). Les équations du bilan de masse sont les suivantes :

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} + d \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} + \Pi_i(z,t) + M_{w,i} C_i(z,t) \quad (1.79)$$

$$\frac{\partial C_j(z,t)}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C_j(z,t)}{\partial z} + d \frac{\partial^2 C_j(z,t)}{\partial z^2} + \Pi_j(z,t) + r_{w,j}(z,t) + T_j(z,t) \quad (1.80)$$

avec :

C_i = Concentration de l'espèce microbienne i en suspension dans le liquide [ML^{-3}];

C_j = Concentration du substrat j dans le liquide [ML^{-3}];

u = Vitesse superficielle du liquide [LT^{-1}];

ε = Porosité du lit;

d = Coefficient de dispersion axiale [L^2T^{-1}];

Π_i = Taux de change des espèces microbiennes i entre le liquide et les particules biologiques [$ML^{-3}T^{-1}$];

$M_{w,i}$ = Le taux net de croissance des espèces microbiennes i dans le liquide [T^{-1}];

Π_j = Taux de transport du substrat j du liquide dans le biofilm [$ML^{-3}T^{-1}$];

$r_{w,j}$ = Le taux net de formation du substrat j dans le liquide [$ML^{-3}T^{-1}$] ;

T_j = Le taux de transfert du substrat de la phase liquide à la phase gazeuse [$ML^{-3}T^{-1}$].

Les auteurs ont réarrangé les équations (1.79-1.80) en introduisant des conditions aux limites mobiles et un système de coordonnées spatiales normalisées en fonction du temps pour simuler l'expansion du lit de l'AFBR et la répartition de la population microbienne à la fois le long de la hauteur du réacteur et à l'intérieur du biofilm.

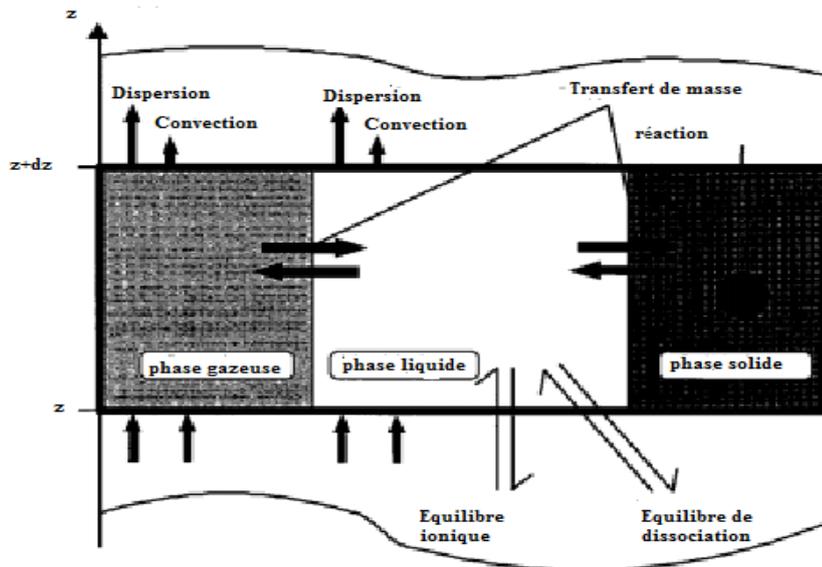


Figure 1.16 : Volume fini dans un réacteur à lit fluidisé et les flux considérés (Schwartz et al., 1996)

1.7.2.1. Modèles de fluidisation des lits

Le comportement des supports soutenus les biogranules joue un rôle important dans la conception des AFBR. Lorsque les granules se développent, leur taille, forme et densité changent. Les caractéristiques de décantation et de fluidisation, telle que la hauteur du lit fluidisé, en fonction de la vitesse du liquide, sont nécessaires pour la conception des AFBR.

L'information sur la hauteur du lit fluidisé est importante car elle établit le temps de séjour des solides et la surface du biofilm spécifique dans la zone biologiquement active.

La vitesse terminale de chute libre des particules est définie comme suit :

$$u_t = \left[\frac{4g(\rho_s - \rho_l)}{3C_D \rho_l} \right]^{0.5} \quad (1.81)$$

Selon l'épaisseur du biofilm et le type du support, la valeur de la densité équivalente de particules de biofilm (ρ_s) varie habituellement de 1100 à 1500 kg / m³. Le coefficient de traînée C_D est une fonction du nombre de Reynolds et défini comme:

$$Re_t = \frac{\rho_l d_s u_t}{\mu_l} \quad (1.82)$$

Dans le régime d'écoulement intermédiaire, le coefficient de traînée pour une sphère lisse et rigide est proposé par (Perry and Green, 1997)

$$C_D = 18.5 Re_t^{-0.6} \quad (1.83)$$

Cette corrélation ne peut pas être utilisée pour les granules, car elles ne sont ni lisses ni rigides. Pour cette raison, des corrélations empiriques ont été suggérées pour l'estimation de C_D pour les particules de biofilm:

$$\text{Hermanovicz and Ganczarzyk (1983),} \quad C_D = 17.1 Re_t^{-0.47} ; \quad 50 < Re_t < 100$$

$$\text{Mulcahy and Shieh (1987),} \quad C_D = 36.66 Re_t^{-0.67} ; \quad 40 < Re_t < 90$$

$$\text{Ro and Neethling (1990),} \quad C_D = \frac{24}{Re_t} + 21.55 Re_t^{-0.518} ; \quad 15 < Re_t < 87$$

$$\text{Yu and Rittmann (1997),} \quad C_D = \frac{24}{Re_t} + 14.55 Re_t^{-0.48} ; \quad 40 < Re_t < 90$$

$$\text{Nicolella et al. (1999),} \quad C_D = 29.6 Re_t^{-0.6} ; \quad 7 < Re_t < 90$$

1.7.2.2. Mécanisme de la fluidisation

Dans un réacteur anaérobie à lit fluidisé, les particules recouvertes de film sont maintenues dans un état fluidisé par le liquide entrant.

La porosité du lit et la concentration de la biomasse dans le lit sont déterminées par le mécanisme de la fluidisation. Pour un lit de particules sphériques uniformes, la relation suivante a été proposée par (Richardson and Zaki, 1954):

$$u_s = u_t (\varepsilon)^n \quad (1.84)$$

avec u_s est la vitesse du liquide, ε est la porosité et $u_t = u_t 10^{-d/D}$

avec u_t est la vitesse finale de décantation de la particule, d est le diamètre de la particule et D est le diamètre du tube utilisé dans l'expérimentation, n est une constante donnée par:

$$\begin{aligned} n &= 4.65 + 20d/D && Re_t < 0.2 \\ n &= 4.4 + 18d/D(Re_t)^{-0.03} && 0.2 < Re_t < 1 \\ n &= 4.4 + 18d/D(Re_t)^{-0.1} && 1 < Re_t < 200 \\ n &= 4.4(Re_t)^{-0.1} && 200 < Re_t < 500 \end{aligned}$$

$$n = 2.4$$

$$500 < Re_t$$

Andrews et Tien (1979) ont rapporté la hauteur du lit à la quantité de biomasse dans le lit. Le lit fluidisé tend à se stratifier verticalement en fonction de la vitesse de décantation des bioparticules. Si aucune stratification n'est supposée, la hauteur du lit est liée à l'épaisseur moyenne du biofilm \bar{x} par:

$$\frac{H}{H_c} = \frac{(1 - \varepsilon_c)(1 + \bar{x})}{1 - \varepsilon_c \left[(1 + \bar{x})^{1/3} / (1 + A\bar{x}) \right]^{1/n}} \quad (1.85)$$

Dans le cas d'une stratification complète :

$$\frac{H}{H_c} = (1 - \varepsilon_c) \int_0^{x_{\max}} \frac{(1 + x)}{1 - \varepsilon} g(x) dx \quad (1.86)$$

Une expression concrète a été calculée, basée sur les deux expressions ci-dessus par Andrews et Tien (1979) comme suit :

$$\frac{H}{H_c} = 1 + (1 + B)\bar{x} \quad (1.87)$$

$$\text{avec } B = \frac{\varepsilon_c d}{3(1 - \varepsilon_c)} \left[3 + x \left(2 + d \left(\frac{1 + \varepsilon_c}{1 - \varepsilon_c} \right) - \frac{1 - 3A^2}{1 - 3A} \right) \right] et d = \frac{1 - 3A}{3n}$$

avec H la hauteur du lit, ε la porosité du lit, x volume du film / volume de particule propre, \bar{x} la valeur moyenne de la fonction de distribution du film bactérien $g(x)$, A la densité flottante du film bactérien / densité flottante de particules propres, n l'exposant dans la corrélation Richardson-Zaki. L'indice "c" désigne le lit de particules propres. Mulcahy et La Motta (1978) ont développé des corrélations spécifiques pour déterminer u_t et n pour le cas de bioparticules dans un lit fluidisé comme suit:

$$u_t = \left[\frac{(\rho_s - \rho_l) g d_p^{1.67}}{27.5 \rho_l^{0.33} \mu^{0.67}} \right]^{0.75} \quad (1.88)$$

$$n = 10.35 Re_t^{-0.18}$$

$$40 < Re_t < 90$$

Avec ρ_s la densité des bioparticules, ρ_l la densité du liquide, μ la viscosité du liquide

1.7.2.3. Effet de la production de gaz sur l'hydrodynamique

De nombreuses recherches sur le modèle d'écoulement dans un AFBR ont suggéré qu'un modèle piston avec dispersion axiale peut être utilisé pour le modèle d'écoulement (Hirata et

al., 2000 ; Seok et Komisar, 2003). Dans ces études, l'effet de la production de gaz sur le modèle d'écoulement n'a pas été pris en considération. Diez-Blanco et al., 1995 ont étudié l'effet de la production de gaz sur le comportement hydrodynamique d'un AFBR.

L'étude expérimentale de Buffière et al., 1998b a comparé le comportement hydrodynamique d'un lit fluidisé produisant du gaz avec un réacteur triphasique, fluidisé par injection de gaz. Ils ont constaté que la rétention du gaz était plus importante dans le cas du lit fluidisé producteur de gaz que le gaz injecté. En étudiant l'effet de la production de gaz sur le comportement hydrodynamique d'un AFBR, les auteurs ont démontré que cette production est capable de modifier le degré de mélange axial, qui est responsable de l'établissement d'un gradient de concentration dans le réacteur.

1.7.2.4. La cinétique et les sous modèles des AFBRs

La diffusion du substrat dans un film biologique, d'uniforme épaisseur, attaché à une particule sphérique est décrit par Mulcahy et al., (1980) :

$$\frac{d}{dr} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{ds}{dr} \right) = R_t \quad (1.89)$$

où d est le coefficient de diffusion effectif du substrat dans le film biologique, r la coordonnée radiale mesurée à partir du centre de la particule de support, s la concentration du substrat dans le biofilm et R_t le taux intrinsèque de consommation de substrat par unité de volume de film biologique.

Un modèle piston simple a été utilisé pour décrire le transport de substrat dissous dans la direction axiale dans un lit fluidisé (Mulcahy and La Motta, 1978):

$$U \frac{ds_b}{dz} + R_v = 0 \quad (1.90)$$

avec les conditions aux limites suivantes: $z = 0, s_b = s_0$

où U la vitesse moyenne du liquide dans la direction longitudinale, s_b la concentration du substrat dans le liquide; s_0 la concentration du substrat dans l'affluent et R_v le taux de réaction. Pour une pénétration entière du substrat dans le biofilm, le profil de concentration le long du réacteur a été donné par Mulcahy et al., 1980 comme suit :

$$s_e = s_0 - \rho k_0 \frac{V_m}{Q} \left[\left(\frac{r_p}{r_m} \right)^3 - 1 \right] \quad (1.91)$$

avec s_e la concentration de substrat dans l'effluent, r_m le rayon de la particule de support, r_p le rayon de la bioparticule.

La Motta and Patricio (1996) ont testé ce modèle en effectuant des expériences. Cet essai a mis en évidence une concordance raisonnable entre le modèle cinétique d'ordre zéro avec une pénétration complète de substrat et les données expérimentales.

Buffière et al., 1998c ont étudié l'activité du biofilm le long de la hauteur du réacteur. Ils ont développé un modèle de biofilm en supposant : i) un biofilm homogène d'épaisseur uniforme, ii) un support sphérique de taille uniforme, iii) que le transfert de masse interne est décrit par la loi de Fick, et iv) une phase liquide parfaitement mélangée à une concentration homogène. Le bilan de masse d'un substrat dans le biofilm est alors exprimé par :

$$\frac{d}{dr} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{ds}{dr} \right) = \sum_i V_s^i \quad (1.92)$$

Avec les conditions aux limites :

$$r = r_p, \quad s = s_0, \quad (1.92a)$$

$$r = r_c, \quad \frac{ds}{dr} = 0, \quad (1.92b)$$

$$V_s = \frac{x_s}{Y_{x/s}} \left(\frac{\mu_{max} s}{k_s + s} \right)$$

où $Y_{x/s}$ Coefficient de rendement = masse de biomasse formée / masse de substrat consommée, μ_{max} le taux de croissance maximum spécifique, k_s constante de demi saturation, V_s^i taux de réaction de s par la réaction i , s concentration du composant s .

Buffière et al., 1998a ont développé un modèle pour les AFBR en fonction de la cinétique d'élimination du carbone total. Ils ont considéré les effets de la production de gaz dans leur modèle qui était de deux types : i) la production de gaz a modifié le degré de mélange axial, et elle est responsable de l'établissement d'un gradient de concentration dans le réacteur, ii) La production de gaz est responsable de la contraction du lit, ce qui réduit le contact entre le liquide et les bioparticules. La cinétique d'élimination du carbone total organique (TOC) s'est révélée être en bonne accord avec le modèle Monod, la vitesse d'élimination de carbone total organique pouvant être exprimé par :

$$r_{TOC} = r_{max} \frac{S}{k_s + S} \quad (1.93)$$

où S est la concentration du carbone total organique dans le réacteur (le réacteur est supposé être parfaitement mélangé). Les paramètres r_{max} et k_s ont été trouvés en traçant l'inverse de

$$r_{TOC} \text{ et } 1/S. \quad r_{TOC \text{ mesurée}} = \frac{TOC_{in} - TOC_{out}}{\tau}$$

avec τ le temps de rétention hydraulique.

La contraction du lit a permis de réduire le contact liquide-solide de 10 à 25% :

$$\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{s0}} = 1 + 0.045U_g^{0.4} \quad (1.94)$$

Les résultats expérimentaux de la rétention du gaz dans le réacteur ont donné la corrélation suivante :

$$\varepsilon_g = (13 \pm 1.2)d_p^{0.168}U_g^{0.7} \quad (1.95)$$

Un modèle piston avec dispersion axiale a été proposé pour décrire le mélange liquide dans le réacteur. Le bilan de masse du réacteur est alors donné par l'équation suivante :

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 \bar{s}}{dx^2} = \frac{d\bar{s}}{dx} + Da \frac{\bar{s}}{l+s} \quad (1.96)$$

avec les notations suivantes: $x = \frac{z}{H}$, $\bar{s} = \frac{s}{k_s}$, $Da = \frac{r_{max}}{k_s} \frac{H\varepsilon_l}{U_l}$, $Pe = \frac{U_l H}{\varepsilon_l E_{z,l}}$

Le coefficient de la dispersion axiale a été identifié expérimentalement en utilisant la méthode de l'injection du traceur. Les résultats expérimentaux ont été utilisés pour bien confirmer la corrélation (Fan, 1989) :

$$\frac{D_c U_l}{\varepsilon_l z} = 1.01 U_l^{0.738} U_g^{-0.167} D_c^{-0.583} \quad (1.97)$$

avec d_p le diamètre de la particule, D_c le diamètre de la colonne, $E_{z,l}$ le coefficient de dispersion axiale, g l'accélération gravitationnelle, H la hauteur du lit, k_s la concentration de demi-saturation dans l'expression de Monod, r_{max} le taux maximal de réaction, s la concentration du substrat, U_g la vitesse superficielle du gaz, U_l la vitesse superficielle du liquide, x la hauteur réduite du lit, ε_s le maintien du solide dans la phase liquide-solide du lit fluidisé, ε_g le maintien du gaz.

1.7.2.5. Les modèles de biofilm stratifié

Un modèle de biofilm stratifié a été présenté par Canovas- Diaz et Howell (1988). Le biofilm anaérobie était modélisé en deux couches distinctes avec la couche interne méthanogène L_2 et la couche extérieure acidogène L_1 (Figure.1.17). Le substrat est converti en acides dans les couches extérieures et est ensuite converti en méthane par les bactéries méthanogènes dans la couche interne. Le substrat est converti en acides dans les couches extérieures et est ensuite converti en méthane par les bactéries méthanogènes dans la couche interne.

Les équations différentielles pour l'absorption du substrat dans les deux les couches sont :

$$D_1 \frac{d^2 G}{dz^2} = k_1 x_1 \quad (1.98)$$

$$D_2 \frac{d^2 F}{dz^2} = -\alpha k_1 x_1 + \frac{k_2 x_2}{1 + F/k_i} \quad (1.99)$$

où D_1 , D_2 la diffusivité du substrat par la couche acidogène et méthanogène, G , F la concentration de glucose et d'acide gras, k_1 la constante cinétique d'ordre zéro par rapport à l'absorption du sucre, k_2 la constante cinétique pour l'absorption des AGVs, k_i la constante d'inhibition, z la distance par le biofilm, x_1 , x_2 les concentrations des bactéries acidogènes et méthanogènes.

Les auteurs expliquent également pourquoi un biofilm stratifié est avantageux par rapport à un biofilm non stratifié. Ainsi, lorsque la concentration en AGV est élevée, dans le cas d'un biofilm non stratifié, les méthanogènes subissent une inhibition des AGV. Dans le cas du biofilm stratifié, le niveau d'inhibition est minimisé par la présence de la couche externe.

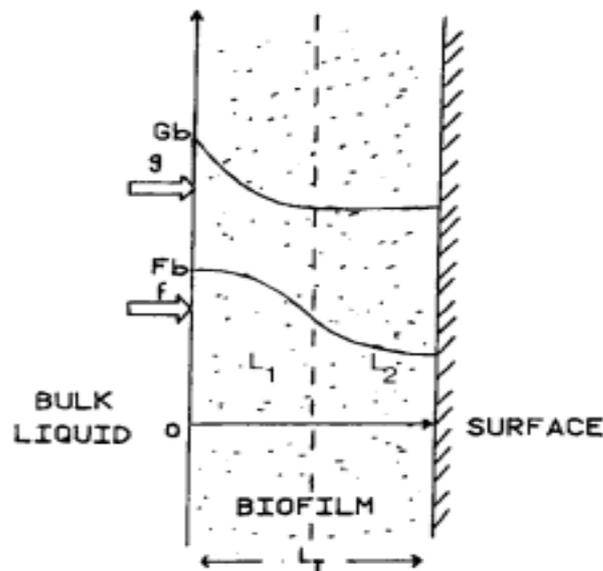


Figure 1.17 : Biofilm stratifié : L1, L2, couche acidogène et méthanogène respectivement

Droste et Kennedy (1986) ont proposé un modèle pour l'utilisation séquentielle du substrat dans un biofilm. Ce modèle suppose qu'aucune interaction ne se produit entre les deux groupes de microorganismes. Les équations du modèle sont les suivantes :

$$D_1 \frac{d^2 s_1}{dx^2} = \frac{k_1 x_1 s_1}{K_1 + s_1} \quad (1.100)$$

$$D_2 \frac{d^2 s_2}{dx^2} - \frac{k_2 x_2 s_2}{K_2 + s_2} = - \frac{Y k_1 x_1 s_1}{K_1 + s_1} \quad (1.101)$$

où $D_{1,2}$ la diffusivité, k la vitesse spécifique maximale de réaction, K la constante de demi saturation, s la constante de substrat, x la distance, x_I la concentration active de microorganisme, Y le coefficient de rendement en acétate.

En résumé, deux façons d'aborder le problème de la modélisation de la cinétique d'absorption de substrat sont expliquées dans cette section. Dans le premier, le carbone total organique *TOC* est considéré comme le substrat limitant la vitesse. Dans ce cas, la composition de la biomasse, les étapes de réaction individuelles et les limites de diffusion du substrat ne sont pas prises en considération. Les paramètres impliqués dans le modèle sont évalués en ajustant le modèle aux résultats expérimentaux. Même si cette approche semble être simple, elle n'a pas d'explication théorique. Dans la deuxième approche, le modèle cinétique est développé en tenant compte de la cinétique du substrat, de la composition du biofilm et des limites de diffusion. Cela semble être une approche plus réaliste. En fin de compte, la validité de ces modèles doit être vérifiée pour les réacteurs à grande échelle.

1.8. Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse des différentes approches de modélisation de l'hydrodynamique des réacteurs anaérobies nous a permis de retenir que les modèles « simples » sont mieux adoptés pour l'étude du processus. L'utilisation de modèles complexes tels que l'ADM1, bien que c'est un modèle complet pour la simulation générale des processus, présente des difficultés s'il est destiné à être utilisé pour le contrôle, l'identification des paramètres et l'optimisation des processus. Dans le cas des réacteurs anaérobies à lit fixe, l'hydrodynamique a été décrite avec de nombreux modèles mathématiques. Cependant ces modèles considèrent uniquement les phénomènes de diffusion et de transport, mais pas les interactions entre l'hydrodynamique, les cinétiques biologiques et les phénomènes physicochimiques concernant l'alcalinité. Dans ce qui suit on va s'intéresser à l'étude expérimentale des comportements hydrodynamiques des espèces impliquées dans l'alcalinité dans un réacteur à lit fixe à flux ascendant pour la digestion anaérobie de boues granulaires pour le traitement des vinasses de tequila. Nous développons par la suite un modèle hydrodynamique basé sur la cinétique d'un modèle réduit l'AM2. L'identification des paramètres est faite par calage

Chapitre.2 : Couplage du modèle cinétique de l'ADM1 avec le modèle piston avec dispersion axiale

2.1. Introduction

En général, dans tout procédé, les performances du réacteur sont influencées par le comportement hydrodynamique étant donné qu'il a un impact direct sur le degré de contact entre le substrat et les micro-organismes. Divers chercheurs ont réalisé des études pour comprendre le comportement hydrodynamique des réacteurs anaérobies (Tembhurkar *et al.*, 2006 ; Carvalho *et al.*, 2008 ; Mu *et al.*, 2008). Plusieurs modèles de prédiction des performances ont été proposés traitant des expressions qui décrivent la cinétique de la dégradation et de la production de substrats organiques et inorganiques à l'intérieur du réacteur (Kalyuzhnyi *et al.*, 1996 ; Tartakovsky *et al.*, 2008 ; Dochain *et al.*, 1995). Dans certains cas, ces modèles ont été couplés à la description hydrodynamique des processus. Bollon *et al.*, 2013 ont montré que les phénomènes de diffusion sont essentiels pour permettre aux microorganismes la dégradation des composés.

Selon (Carvalho *et al.*, 2008 ; Gleyce *et al.*, 2014), l'hydrodynamique joue un rôle important dans l'étude des réacteurs anaérobies car elle peut influencer les vitesses des réactions biologiques par le biais de changements de la répartition des réactions le long du réacteur.

D'après la loi de Fick, la vitesse de diffusion d'une substance C dans un milieu réactif est proportionnelle à la valeur négative du gradient de concentration de C. Les profils de vitesse d'écoulement non uniformes donnent lieu à un gradient de concentration, et donc à une diffusion, dans la direction axiale. Un modèle de réacteur qui reflète fidèlement ces phénomènes est difficile à développer, et plus encore à analyser. Ce qui est souvent fait en pratique est de modéliser le réacteur sous les deux hypothèses suivantes :

1. Le fluide se déplace à travers le réacteur à une vitesse uniforme U égale à la vitesse moyenne du fluide dans le réacteur.
2. La dispersion se produit uniquement dans la direction axiale. L'étendue de la dispersion est suffisante pour tenir compte des effets combinés de tous les phénomènes de dispersion (mélange moléculaire et turbulent, et des vitesses non

uniformes) dans le réacteur réel. On parle d'un modèle à écoulement dispersé (Zaher et al., 2004).

Le modèle de digestion anaérobie ADM1 a été proposé par le groupe de travail de « l'International Water Association » (IWA) ([Batstone et al., 2002], et il utilise l'hypothèse d'un mélange idéal.

Dans le présent travail, le modèle (ADM1) est couplé avec un modèle hydrodynamique (le modèle de dispersion axiale) et implémenté par la suite sous le logiciel COMSOL Multiphysics. Dans ce chapitre, nous présentons les équations du modèle couplé. On présente ensuite une procédure en deux étapes pour valider les simulations réalisées en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics sur la base de situations dans lesquelles les solutions (de l'ADM1 couplé) doivent être proches des simulations de l'ADM1 supposé dans un milieu réactionnel homogène. On étudie par la suite l'influence de certains paramètres opérationnels comme le temps de séjour hydraulique sur les performances du réacteur. Enfin, on termine par la validation de l'ADM1 spatialisé en présentant des résultats de travaux effectués par Tartakovsky et al., (2008).

2.2. Le modèle ADM1

Le modèle ADM1 prend en compte toutes les 4 phases de la digestion anaérobie (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse, et méthanogénèse).

Dans sa version de base, ce modèle décrit 19 processus biochimiques, 3 processus cinétiques de transfert gaz-liquide et 7 populations bactériennes différentes, dont deux biomasses pour la dégradation des sucres solubles et des acides aminés, trois pour le propionate, le butyrate et valérate et les acides gras longues chaînes et enfin deux biomasses pour l'hydrogène et l'acétate dans la phase de méthanogénèse.

L'ADM1 a été utilisé pour plusieurs applications, telles que des études sur la biodégradabilité des déchets ou des substrats comme les eaux usées d'olives (Fezzani et al., 2008), les solides municipaux avec les déchets de boues activées (Derbal et al., 2010), les déchets agro-alimentaires (Gali et al., 2009), et d'autres comme l'ensilage de maïs, l'herbe et le fumier de bovin, qui montrent des résultats fiables (Wichern et al., 2009). Dans (Mairet et al., 2011a), il a été démontré qu'une version modifiée de l'ADM1 qui emploie la cinétique Contois pour la phase d'hydrolyse est capable de décrire adéquatement la digestion anaérobie des microalgues. Plusieurs auteurs ont appliqués des réductions sur ce modèle afin d'obtenir un modèle plus simple. Dans (Mairet *et al.*, 2011b) trois réactions ont été considérées: deux phases

d'hydrolyse-acidogénèse en parallèle pour les sucres / lipides et pour protéines, suivies d'une phase de méthanogénèse. (Hassam et al., 2015) ont appliqué une méthode de réduction de l'ADM1 basée sur une procédure d'association d'état systématique et générique.

2.2.1. Variables de l'ADM1

L'ensemble des variables de l'ADM1 s'expriment en kgDCO.m⁻³ ou gDCO.L⁻¹, et le bilan est donc réalisé en DCO. L'azote et le carbone inorganiques s'expriment en leurs concentrations molaires respectives, kmol.m⁻³. Par convention, les composés particuliers sont représentés avec un « X », il s'agit des microorganismes actifs et des composés organiques particuliers qui ne peuvent pas traverser la paroi cellulaire des bactéries. Les composés solubles sont les molécules capables de diffuser à travers la paroi cellulaire des microorganismes épurateurs. Il s'agit des monomères des composés biochimiques particuliers. Enfin, il inclut les fractions inertes (indice I), apportées par l'influent ou issu de la lyse bactérienne et de l'hydrolyse des molécules complexes. Elles ne sont pas dégradables et ne participent donc pas à la croissance. Les composés inertes solubles (SI) se comportent comme des traceurs dans la station alors que les composés particuliers inertes (XI) sont piégés dans la boue.

2.2.2. Description des processus biochimiques

Le modèle ADM1 inclut les étapes extracellulaires de désintégration et d'hydrolyse et les trois principales étapes intracellulaires d'acidogénèse, d'acétogénèse et de méthanogénèse (Figure.2.1).

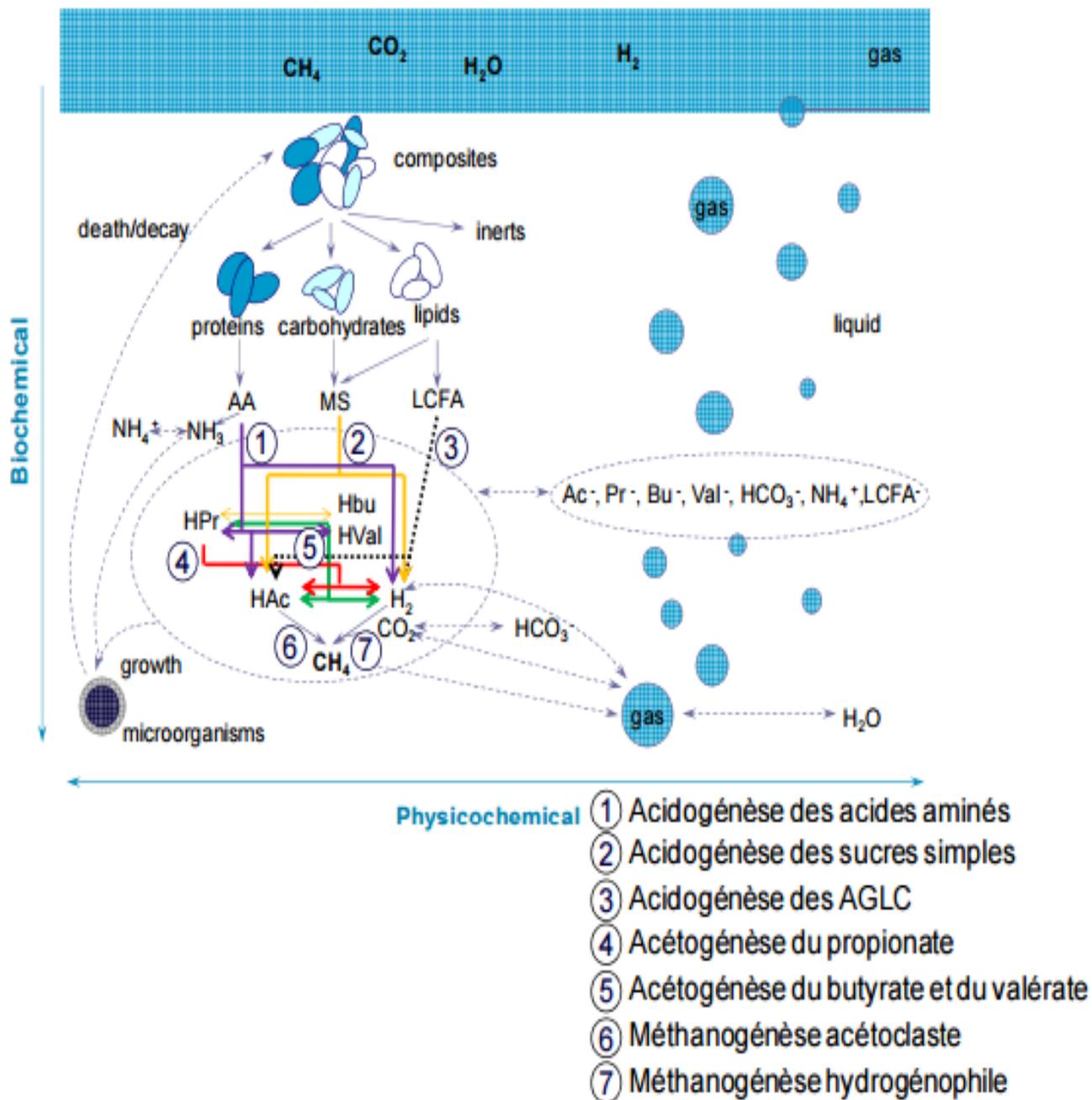


Figure 2.1: Processus de conversion dans la digestion anaérobie utilisés pour le modèle ADM1 (Batstone et al., 2000)

2.2.3. Processus physico-chimiques et biochimiques

Notons que le modèle de boues activées (ASM) développé par IWA a été formulé en utilisant la matrice de Petersen (Gujer et al. 2000). Similairement, l'ADM1 peut être représenté par une matrice de Petersen. Les processus biochimiques et physico-chimiques sont reportés dans la première colonne de la matrice. Voir Annexe C

2.2.4. Inhibitions

Plusieurs types d'inhibition peuvent apparaître lors de la digestion anaérobie à cause de l'accumulation de produits intermédiaires. Dans l'ADMI, différentes inhibitions sont introduites pour modéliser les effets du pH, l'inhibition par excès d'azote ammoniacal et par une trop forte pression partielle d'hydrogène. L'inhibition par le pH sur la croissance des microorganismes est décrite par des fonctions empiriques. L'inhibition par l'H₂ des étapes d'acidogénèse ainsi que l'inhibition par l'ammoniaque des méthanogènes acétoclastes sont décrites par des fonctions de type non-compétitives. Les implémentations des inhibitions sont énumérées dans l'annexe. (Bastone et al., 2002)

2.2.5. pH et les relations acide-base

Le calcul du pH est intégré dans l'ADMI en considérant les réactions de dissociation des couples acido-basiques tels que les AGV (acétate, propionate, butyrate et valérate), le bicarbonate et l'ammonium. Il s'effectue par un système d'équations différentielles ou un système d'équations algébriques.

La détermination du pH dans le modèle se fait par la résolution de l'équation de l'équilibre des charges :

$$\sum cat = \sum an$$

$$S_{H^+} + S_{cat} + S_{NH_4^+} - S_{an} - S_{OH^-} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} = 0 \quad (2.1)$$

Avec, S_{H^+} : la concentration de l'ion H⁺ en (kmole/m³)

$$\text{et } S_{OH^-} - \frac{K_w}{S_{H^+}} = 0. \quad (2.2)$$

$$\text{On a: } S_{H^+} - \frac{K_w}{S_{H^+}} = S_{an} - S_{NH_4^+} - S_{cat} + S_{HCO_3^-} + \frac{S_{ac^-}}{64} + \frac{S_{pro^-}}{112} + \frac{S_{bu^-}}{160} + \frac{S_{va^-}}{208} = \theta \quad (2.3)$$

$$\text{ou encore: } S_{H^+}^2 - S_{H^+} - S_{H^+} \cdot \theta - K_w = 0. \quad (2.4)$$

$$\text{avec } \theta = S_{cat} + S_{nh_4^+} - S_{hco_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{an} \quad (2.5)$$

et K_w le produit ionique de l'eau.

$$\text{soit } S_{H^+} = \frac{-\theta + \sqrt{\theta^2 - 4 \cdot K_w}}{2} \quad (2.6)$$

Le pH est alors donné par l'équation :

$$pH = -\log_{10}(S_{H^+}) \quad (2.7)$$

2.2.6. Les transferts liquide-gaz

Il est possible de déterminer le taux de transfert massique spécifique d'un gaz i à partir la relation suivante :

$$\rho_{T,i} = KLa(S_{liq,i} - K_H P_{gaz,i}) \quad (2.8)$$

Pour nos travaux, nous avons fait appel à la version de l'ADM1 de Rosen et Jeppsson., 2006. Dans l'annexe B, sont résumés les descriptions des différents paramètres, les coefficients, les variables utilisées ainsi que leurs unités et les équations de l'ADM1.

2.3. Vérification de l'ADM1 par des données « benchmarkées »

Dans ce chapitre, une implémentation de l'ADM1 cinétique supposé simuler le comportement du système en milieu réactionnel homogène, noté ci-après ADM1-CSTR, va être comparé à l'implémentation de l'ADM1 couplé avec le modèle piston avec dispersion axiale dans des conditions où ils doivent être équivalents.

Dans un premier temps, dans cette section, un test de contrôle des équilibres et des tests «benchmarkés» ont été effectués pour vérifier l'exactitude de la mise en œuvre de l'implémentation du modèle ADM1-CSTR sous Matlab qui va être par la suite comparé avec l'ADM1 couplé.

Nous avons utilisé un modèle ADM1 (selon Rosen et al., 2006) (cf. Annexe D). Ces tests de contrôle ont été réalisés au Laboratoire de Biotechnologie et l'environnement (LBE) Narbonne France.

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus à l'équilibre lors de l'implémentation de l'ADM-CSTR sous Matlab et Scilab. En effet, on fixe les variables d'entrée et les valeurs des conditions initiales, et on fait les simulations sur un temps de séjour de 20 jours.

Tableau 2-1 : Modélisation de la digestion anaérobie avec l'ADMI, implémentation des ODEs de l'ADMI. Résultats de l'ADMI benchmarké en régime permanent, introduit dans Matlab et Scilab

Variables	Référence C,Rosen	Matlab	Différence	Scilab	Différence
Ssuc	1.20E-02	0.011950712	2.880E-07	0.011950712	2.88E-07
Saa	0.0053459	0.005345877	2.312E-08	0.005345877	2.31E-08
Sfa	0.10246	0.102464774	-4.774E-06	0.102464774	-4.77E-06
Sva	0.010808	0.010808075	-7.458E-08	0.010808075	-7.46E-08
Sbu	0.014189	0.01418906	-5.973E-08	0.01418906	-5.97E-08
Spro	0.016818	0.016817786	2.144E-07	0.016817786	2.14E-07
Sac	0.18128	0.181276826	3.174E-06	0.181276826	3.17E-06
Sh2	2.41E-07	2.41E-07	2.086E-12	2.41E-07	2.09E-12
Sch4	0.049273	4.93E-02	2.156E-07	0.049272784	2.16E-07
SIC	0.094762	9.476E-02	-3.083E-07	0.094762308	-3.08E-07
SIN	0.22993	2.299E-01	4.409E-06	0.229925591	4.41E-06
SI	5.5383	5.538E+00	-4.662E-05	5.53834662	-4.66E-05
Xc	5.5083	5.508E+00	-4.662E-05	5.50834662	-4.66E-05
Xhc	0.055307	5.531E-02	6.846E-08	0.055306932	6.85E-08
Xpr	0.055307	5.531E-02	6.846E-08	0.055306932	6.85E-08
Xli	0.082712	8.271E-02	3.589E-07	0.082711641	3.59E-07
Xsu	0.85547	8.555E-01	2.000E-06	0.855468	2.00E-06
Xaa	0.63749	6.375E-01	1.975E-06	0.637488025	1.98E-06
Xfa	0.6734	6.734E-01	-3.444E-06	0.673403444	-3.44E-06
Xc4	0.28309	2.831E-01	1.322E-06	0.283088678	1.32E-06
Xpro	0.13572	1.357E-01	4.055E-07	0.135719595	4.05E-07
Xac	0.90074	9.007E-01	2.032E-06	0.900737968	2.03E-06
Xh2	0.43638	4.364E-01	3.666E-06	0.436376334	3.67E-06
XI	45.298	4.530E+01	2.068E-04	45.29779324	2.07E-04
Scat	0.039126	3.913E-02	-1.170E-13	0.039126	-1.78E-12
San	0.17846	1.785E-01	-5.320E-13	0.17846	-8.13E-12
Sva_	0.010757	1.076E-02	5.731E-08	0.010756943	5.73E-08
Sbu_	0.014128	1.413E-02	7.205E-07	0.01412728	7.20E-07
Spro_	0.016735	1.673E-02	3.762E-07	0.016734624	3.76E-07
Sac_	0.1806	1.806E-01	4.008E-06	0.180595992	4.01E-06
Shco3_	0.083654	8.365E-02	-1.368E-07	0.083654137	-1.37E-07
Snh3	0.003826	3.826E-03	3.735E-08	0.003825963	3.74E-08
SH	6.56E-08	6.560E-08	2.800E-13	6.56E-08	1.87E-12
Sgh2	9.66E-06	9.664E-06	2.557E-11	9.66E-06	2.56E-11
Sgch4	1.3763	1.376E+00	-1.737E-05	1.376317371	-1.74E-05
Sgco2	0.01586	1.586E-02	-3.732E-07	0.015860373	-3.73E-07
pgas_h2	1.55E-05	1.55E-05	1.282E-10	1.55E-05	1.28E-10
pgas_ch4	5.51E-01	5.509E-01	1.748E-06	0.550948252	1.75E-06
pgas_co2	4.06E-01	4.063E-01	3.726E-06	0.406336274	3.73E-06
q_gas	1.70E+03	1.703E+03	1.651E-02	1702.883493	1.65E-02
pH	7.18E+00	7.183E+00	-1.788E-05	7.183128376	-2.84E-05

On remarque que les erreurs sont très faibles. On déduit de ces résultats que le modèle ADM1 cinétique d'un milieu réactionnel homogène (ADM1-CSTR) introduit sous MATLAB au régime stationnaire (à l'équilibre) est correctement implémenté. Ensuite dans la section 4 on génère des données simulées avec notre modèle couplé à l'équilibre – dans des conditions hydrodynamiques où le modèle est en fait homogène– et on les compare avec l'ADM1-CSTR sous Matlab.

2.4. Mise au point du modèle de simulation

2.4.1. Implémentation du modèle cinétique ADM1 couplé avec le modèle piston avec dispersion axiale

2.4.1.1. Phase liquide

Les variables d'état du modèle couplé sont identiques à celles de l'ADM1 d'un milieu réactionnel homogène. La répartition spatiale de la concentration d'un composant C_i (soluble ou particulaire) le long de la hauteur du réacteur z peut être exprimée sur la base d'un écoulement piston avec dispersion axiale (Tartakovsky *et al.*, 2008 ; Kalyuzhnyi *et al.*, 1996) en utilisant l'équation suivante qui a été résolue, avec les conditions aux limites Danckwert (Voir Annexe A) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(d_i \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (U_i(z,t) C_i(z,t)) + r_i \quad (2.9)$$

Où d_i est le coefficient de dispersion, U_i est la vitesse d'écoulement ascendant, z (z varie de 0 à H) est la position axiale et t est le temps. Le premier terme de la partie droite de l'équation. 1 caractérise le terme dispersif. Le second terme détermine un transport convectif du composant C_i dans la direction verticale. Le troisième est le taux de biotransformation pour le composant C_i . Les conditions aux limites (Danckwerts, 1953) sont les suivantes :

$$d_i(z,t) \frac{\partial C_i}{\partial z} = U_i(z,t) (C_{i(z=0)} - C_{i,in}), z = 0 \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0, z = H$$

2.4.1.2.Phase gazeuse

Les composants gazeux (méthane, hydrogène, dioxyde de carbone) sont traités dans le modèle sous forme de solutés et le transfert dans la phase gazeuse est considéré comme un milieu parfaitement mélangé (Kalyzhnyi *et al.*, 2006).

En raison des bulles de biogaz générées lors de la biodégradation des composés organiques dans la phase liquide, le transfert de gaz se produit dans la phase liquide tandis que le transfert de gaz à l'interface gaz-liquide peut être négligé. L'équation suivante a été utilisée pour décrire le transfert de la masse du liquide à la phase gazeuse (Mu *et al.*, 2008).

$$\frac{\partial S_{gaz}(z,t)}{\partial t} = \frac{V_{liq}}{V_{gaz}} \rho_T(z,t) - \frac{1}{V_{gaz}} \frac{\partial}{\partial z} (q_{gaz}(z,t) S_{gaz}(z,t)) \quad (2.11)$$

avec S_{gaz} désigne la concentration des composants gazeux

q_{gazeux} est le débit volumétrique de biogaz, qui est défini comme:

$$q_{gazeux} = \sum V_{m,gaz} \int_0^H \rho_{T,i} dz \quad (2.12)$$

où V_m est le volume molaire spécifique de gaz à une température donnée et égale à :

$$V_{m,gaz} = \frac{RT}{P_{atm} - \rho_{gas,H2O}} V_{liq} \quad (2.13)$$

Les conditions aux limites des composants gazeux sont: $S_{gaz,j}=0$ à $z=0$ et $\frac{\partial S_{gaz,j}}{\partial t} = 0$ à $z=H$.

Pour un réacteur piston, la concentration est uniforme sur une section de réacteur, mais varie axialement, entre l'entrée et la sortie. L'écart par rapport au piston idéal, se caractérise par le degré de dispersion axiale de mélange entre les différentes couches du fluide en écoulement. Ce phénomène de dispersion axiale peut se représenter par une loi analogue à celle de Fick, établie pour le transport de la matière par diffusion moléculaire, dans laquelle le coefficient de diffusion moléculaire est remplacé par un coefficient de dispersion axiale, noté d_z .

La solution de l'équation piston-dispersion dépend mathématiquement du nombre sans dimension appelé nombre de Peclet et noté Pe - et non pas uniquement de la dispersion axiale -, de sorte qu'un réacteur est généralement caractérisé par son Peclet (Dochain *et al.*, 1995) :

$$Pe = \frac{UL}{d} = \frac{\text{Flux convectif}}{\text{Flux dispersif}} \quad (2.14)$$

Avec :

U : la vitesse d'écoulement du fluide dans le réacteur tubulaire (m/s)

L : la longueur du réacteur (m)

d : le coefficient de dispersion axiale (m²/s)

Par définition, Pe tend vers zéro pour un réacteur parfaitement agité et tend vers l'infini pour un piston.

En effet, si le coefficient de dispersion d_z est égal à zéro, il s'agit d'un écoulement piston. Si le coefficient de dispersion est très grand, alors l'écoulement tend vers celui du réacteur parfaitement agité.

2.4.2. Validation numérique du modèle de simulation : Comparaison entre un ADM1 dans un milieu réactionnel homogène et un ADM1 couplé intégré sous COMSOL : Benchmarking

Le but de cette section est l'évaluation numérique du modèle de simulation obtenu par couplage du modèle cinétique ADM1 et du modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale intégré sous COMSOL multiphysics. Ce modèle de simulation est noté ci-après ADM1-couplé intégré sous COMSOL. Les paramètres du modèle et les conditions opératoires utilisées dans les simulations sont ceux proposés par Rosen et al., 2006 pour la comparaison d'un ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB et un ADM1-couplé intégré sous COMSOL. Les sorties à l'état stationnaire des variables de l'ADM1 de référence (la version de l'ADM1-CSTR sous Matlab dans un milieu réactionnel homogène) ont été utilisées en tant que profils initiaux de l'ADM1-couplé intégré sous COMSOL.

Pour évaluer la version de l'ADM1-couplé intégré sous COMSOL, deux types d'expériences numériques sont réalisées : à l'état stationnaire et à l'état dynamique. Tout d'abord on vérifie que lorsque Pe est faible, les simulations obtenues avec l'ADM1-couplé intégré sous COMSOL sont proches des prévisions de l'ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB. Ensuite, à l'état stationnaire et à Pe faible, nous comparons les comportements des variables des deux modèles en augmentant progressivement le débit d'entrée et en observant si le lessivage de différentes espèces est observé pour les mêmes débits et dans le même ordre.

Enfin, toujours à Peclet faible, nous comparons les résultats des deux modèles dans un mode dynamique.

2.4.2.1. Nombre de Peclet

On se propose ici de valider le simulateur implémenté sous COMSOL sur la base de situations dans lesquelles on sait que les trajectoires des variables du modèle couplé doivent approcher celles du modèle homogène, c'est-à-dire dans des conditions de mélange parfait.

Les deux modèles ont été comparés en analysant les concentrations de la DCO totale, des AGVs, des biomasses, de l'azote inorganique (SIN), de la production de biogaz (q_{gaz}), du pourcentage de méthane (%CH₄) et de la DCO soluble (S).

Pour le modèle ADM1 couplé intégré sous COMSOL, nous avons pris un très petit nombre de Peclet ($Pe = 10^{-5}$) *i.e.* le coefficient de dispersion $d_z \rightarrow \infty$ (conditions de mélange parfait), puis nous avons comparé les résultats obtenus avec les deux modèles en régime permanent.

L'ADM1-couplé introduit sous COMSOL à la sortie ($z=L$) reproduit correctement les sorties de l'ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB avec une petite différence pour le pourcentage de méthane comme le montre la Figure.2.2 : Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant des données en régime permanent. Les sorties de l'ADM1-CSTR sous MATLAB et du modèle ADM1-couplé sous COMSOL ne diffèrent pas de manière significative. L'erreur relative, de l'ordre de 0,03%, peut être assimilée à la précision numérique pour générer les sorties pour les deux implémentations du modèle.

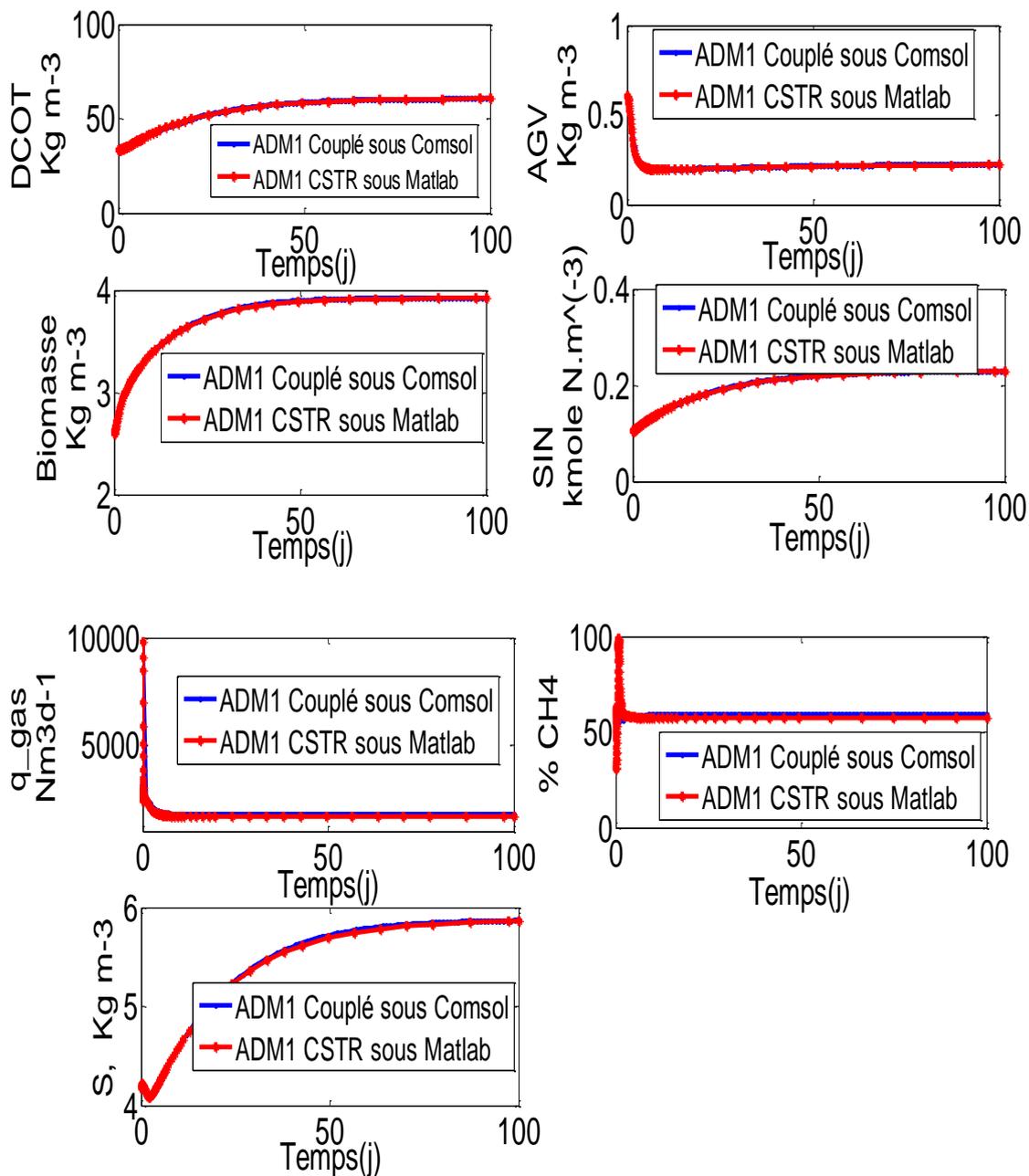


Figure 2.2: Comparaison entre ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB et un ADM1-couplé intégré sous COMSOL à la sortie ($z=L$): Résultats benchmarkés pour la DCO totale, AGVs, biomasse, SIN, q_{gaz} , % CH₄ et S

2.4.2.2. La dilution

Après avoir vérifié que nous avons obtenu les mêmes résultats pour les deux modèles (ADM1-CSTR introduit sous MATLAB et ADM1-couplé intégré sous COMSOL) à

l'équilibre avec un faible Pe , nous étudions le comportement qualitatif des deux modèles par rapport au taux de dilution Figure (2.3-2.4).

Toujours à l'état stationnaire, on augmente progressivement le débit d'entrée pour voir le lessivage successif des biomasses. Afin de suivre la disparition de certaines biomasses, diverses simulations ont été effectuées aux différents taux de dilution D , tout en augmentant à chaque fois la dilution pour un ADM1-couplé intégré sous COMSOL et un ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB. En augmentant le débit d'alimentation nous avons constaté que les biomasses se comportent de la même façon pour les deux modèles ; les concentrations des lipides X_{li} et des hydrocarbures X_{hc} augmentent avec l'augmentation du taux de dilution. Par ailleurs, lorsque le taux de dilution augmente, on observe que les biomasses de sucres X_{su} , des acides aminés X_{aa} , des acides gras X_{fa} , des propionates X_{pro} et de l'acétate X_{ac} commencent à décroître légèrement.

Les biomasses X_{fa} , X_{pro} et X_{ac} disparaissent successivement pour la dilution $D = 0,2$ / jour pour les deux modèles. En conséquence, les mêmes biomasses dans les deux modèles atteignent le lessivage au même temps de séjour hydraulique. Figure (2.3-2.4).

Autrement dit, les mêmes biomasses sont lessivées dans les deux modèles aux mêmes temps de séjour hydraulique, ce qui démontre le même comportement des variables des deux modèles dans des conditions où ils doivent précisément être équivalents : un argument supplémentaire nous permettant de conclure que le modèle de simulation (ADM1 cinétique couplé avec le modèle piston avec dispersion axiale) est correctement implémenté sous COMSOL Multiphysics.

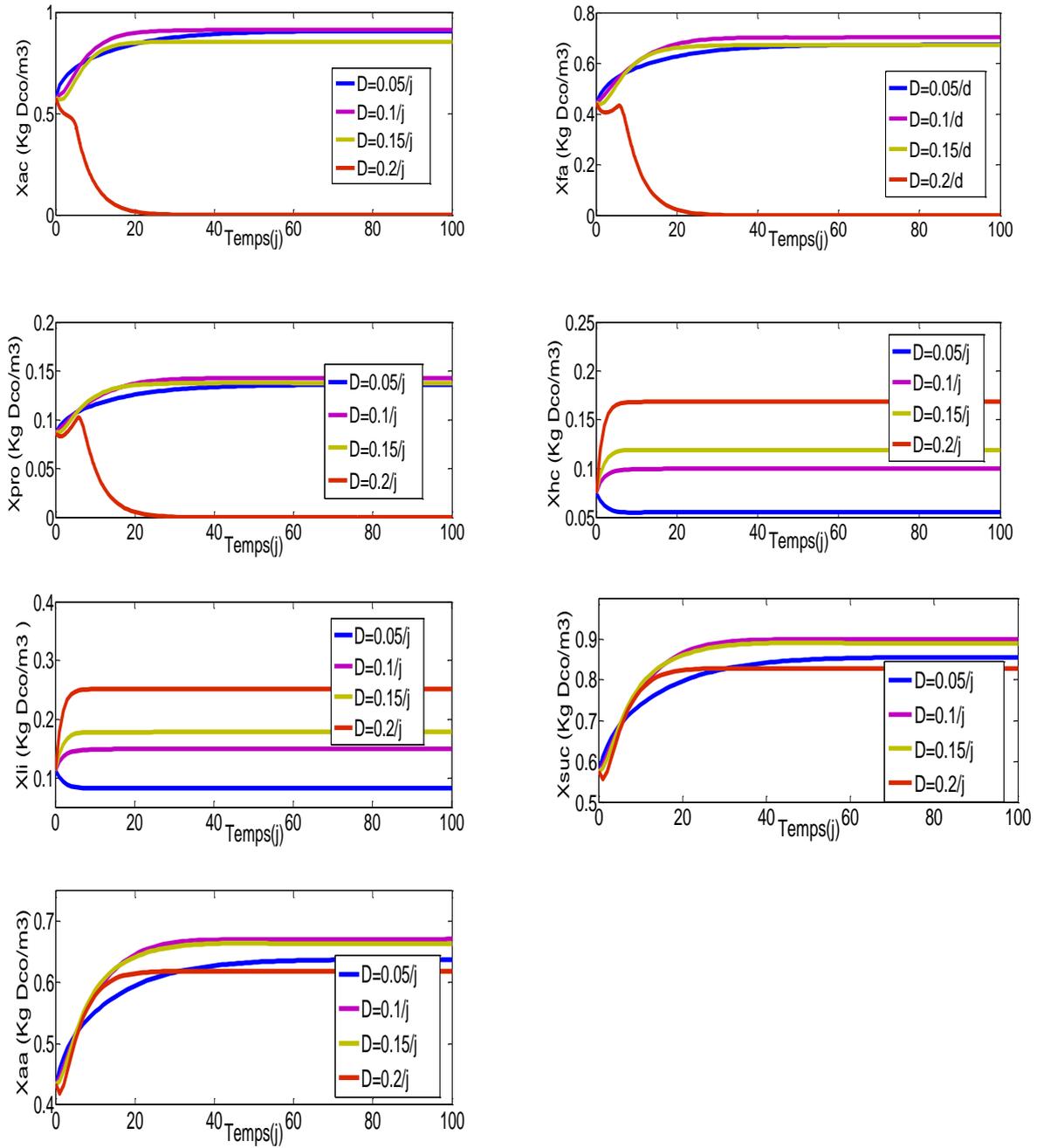


Figure 2.3: Profil temporel d'un ADM1 couplé intégré sous COMSOL à la sortie ($z=L$)

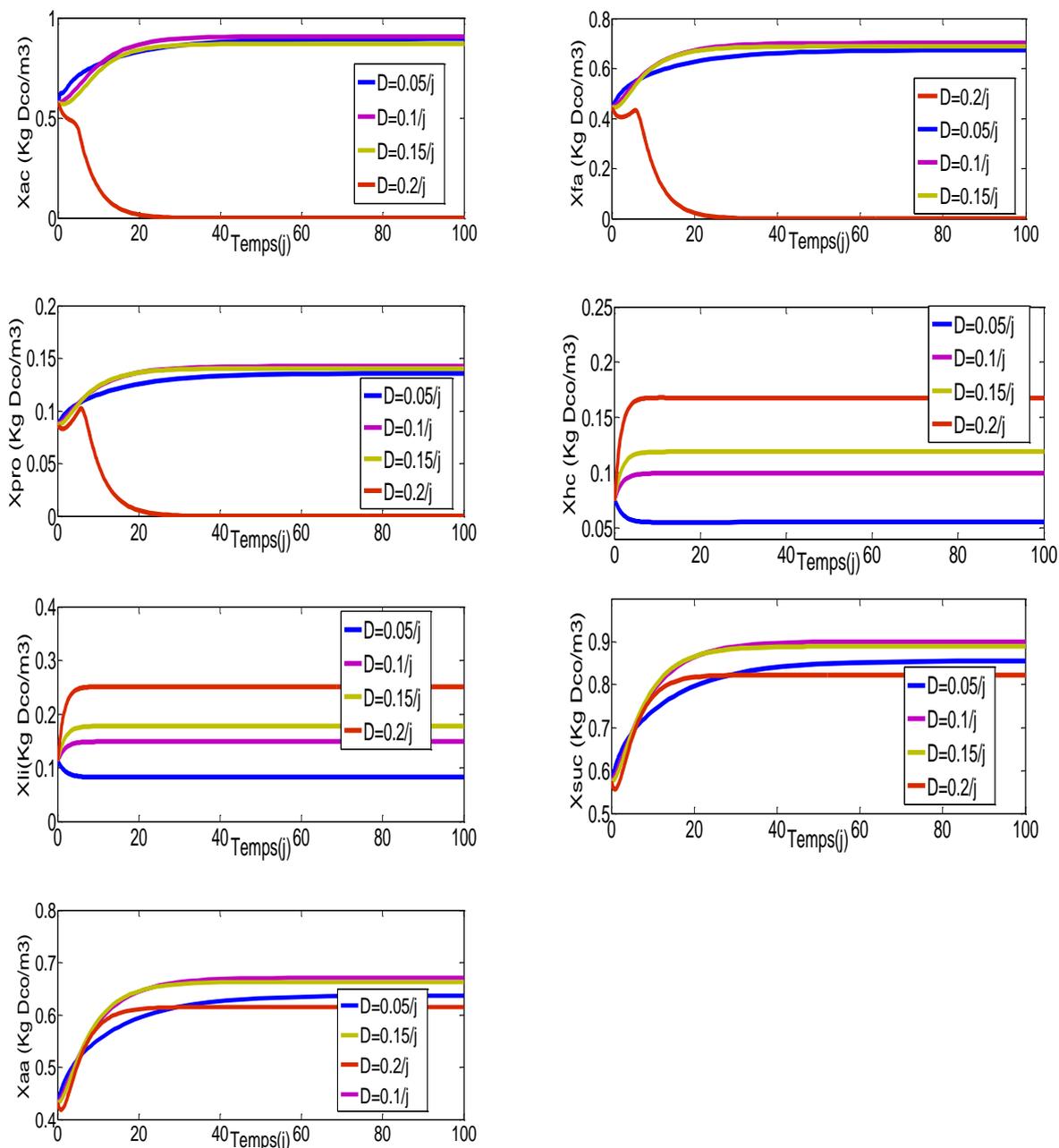


Figure 2.4: Profil temporel de l'ADMI-CSTR implémenté sous MATLAB

2.5. Résultats de simulation par l'ADMI couplé implémenté sous COMSOL Multiphysics

2.5.1. Comparaison entre la production du biogaz d'un ADMI couplé sous COMSOL pour $Pe = 10^{-5}$ et $Pe = 10$

Dans cette section, nous présentons les résultats de simulation par le modèle ADMI couplé intégré sous COMSOL Multiphysics. La figure 2.5 présente la variation de la production de

biogaz q_{gas} à l'état stationnaire suite à des changements du taux de dilution D ($D = U / L$). Pour tous les temps de séjour hydrauliques simulés, la production de biogaz augmente d'abord avec le taux de dilution, atteint un maximum, puis décroît. A un taux de dilution élevé, la production est très faible en raison du lessivage des microorganismes. Dans tous les cas, le comportement qualitatif du taux de production de biogaz est le même pour les deux modèles. En fait, une augmentation du taux de dilution D entraîne une modification à la fois de la composition des micro-organismes dans le système et des concentrations de toutes les variables d'état. En augmentant D , la concentration de la biomasse augmente d'abord, puis diminue tandis que la biomasse méthanogène s'approche de disparition Figure 2.6.

La Figure 2.5 présente une comparaison entre la production du biogaz d'un ADM1 couplé intégré sous COMSOL Multiphysics pour un $Pe = 10^{-5}$ et un $Pe=10$. Pour le même volume du réacteur, le taux maximal de biogaz pour un ADM1 couplé tel que $Pe=10$ est plus élevé que le modèle ADM1 dans des conditions de milieu réactionnel homogène ($Pe = 10^{-5}$).

La comparaison a montré que le modèle avec $Pe=10$ était mieux adapté pour maximiser la production de biogaz mais cette conclusion nécessite des études complémentaires pour être validée.

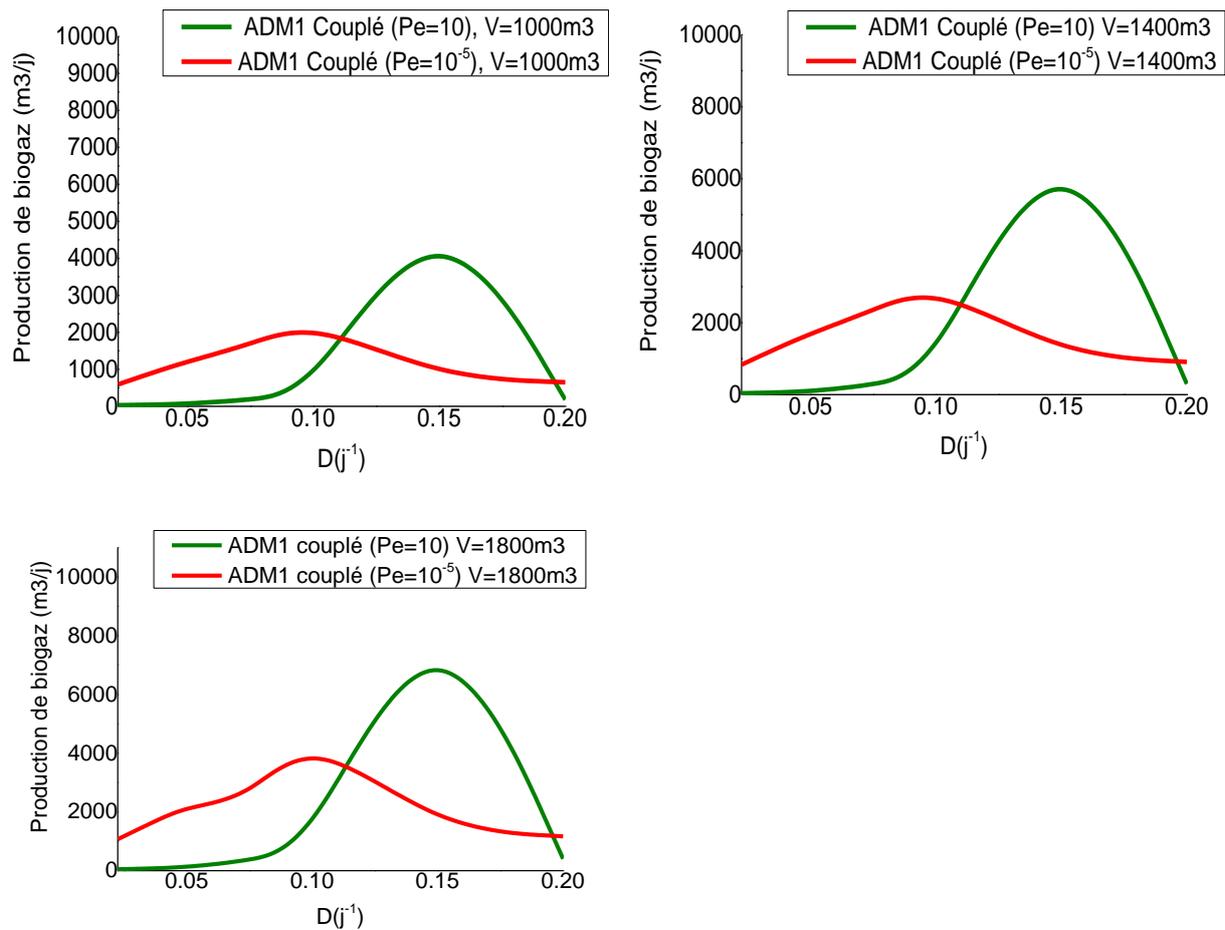


Figure 2.5: Comparaison entre la production de biogaz pour l'ADM1 couplé intégré sous COMSOL pour $Pe = 10^{-5}$ et $Pe=10$

Une comparaison des concentrations d'acétate prédites par l'ADM1 couplé intégré sous COMSOL pour $Pe=10^{-5}$ et $Pe=10$ est représentée dans la figure 2.6. Le substrat acétate de l'ADM1 couplé avec un $Pe=10$ est inférieur à celui de l'ADM1 couplé dans des conditions de milieu réactionnel homogène ($Pe=10^{-5}$) pour des dilutions inférieures à $0.15/j$. Par conséquent, le modèle couplé à $Pe=10$ prédit un débit de biogaz plus élevé. Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus dans (Mu et al., 2008). Les réponses des deux modèles à l'augmentation de la vitesse U ont été similaires, le substrat était faible, ce qui peut être attribué à l'augmentation de la biomasse dans le réacteur, puis il a été augmenté, en fonction du temps de séjour, en raison de lessivage (washout) de la biomasse.

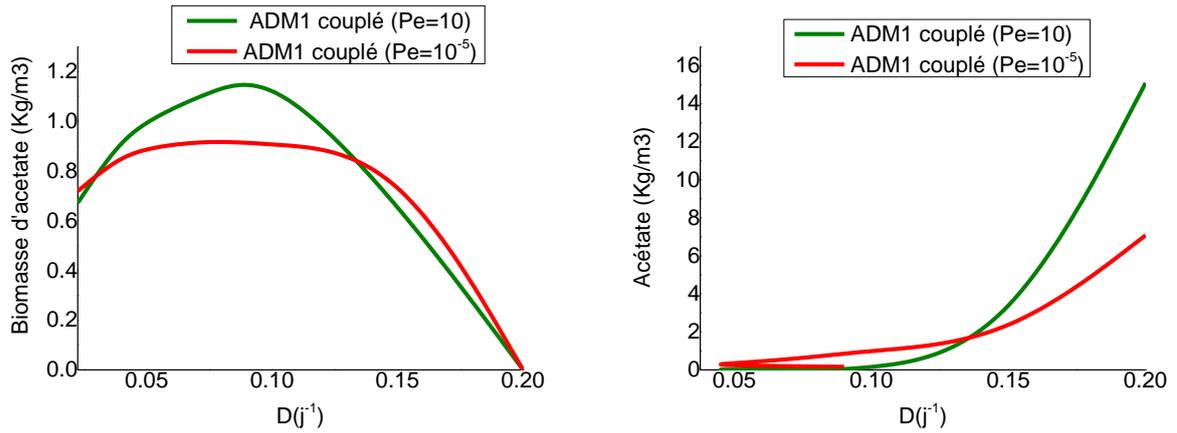


Figure 2.6: L'effet de l'augmentation de la dilution D , ($V=1400 \text{ m}^3$), sur la biomasse

Dans cette section on va continuer à étudier les résultats obtenus avec l'ADM1 implémenté sous le logiciel COMSOL Multiphysics. Pour un même volume $V= 1400 \text{ m}^3$, on a pris différentes longueurs L de réacteurs pour étudier le comportement du système tout en gardant le rapport L / U constant. La figure 2.7 présente la variation de la quantité de biogaz produite le long du réacteur. On a constaté que dans les différents cas la quantité de biogaz produite est la même. Cette variation est un argument supplémentaire pour la vérification de l'implémentation de notre modèle sous COMSOL Multiphysics.

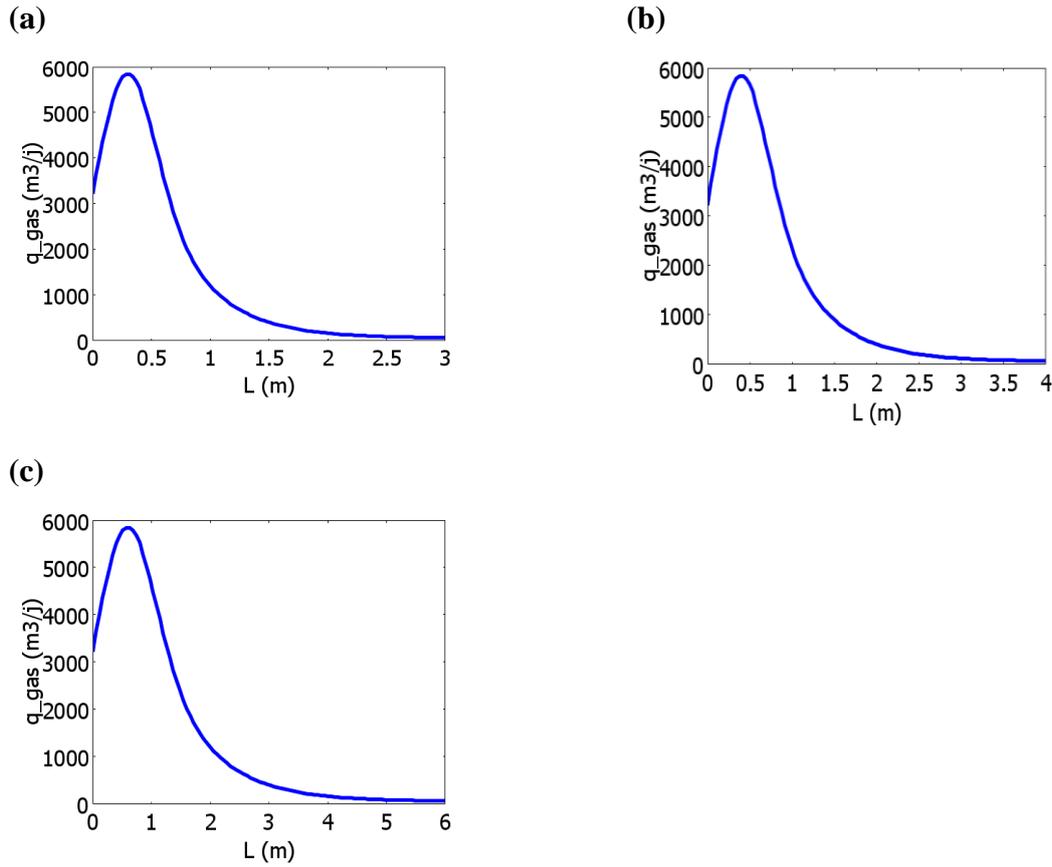


Figure 2.7: Variation de la production de biogaz pour différentes longueurs de réacteur tel que $U/L=\text{cst}$

2.6. Validation du modèle de simulation par des données expérimentales

2.6.1. Etude de sensibilité

Dans cette section on a considéré un pH constant afin de comparer nos résultats avec les résultats obtenus dans Tartakovsky et al., 2008. Ces derniers ont considéré que le pH du réacteur est maintenu à 7 par un régulateur. Les équations du modèle ont été simplifiées (les équations d'équilibre des ions ont été exclues). Une analyse de sensibilité a été utilisée pour déterminer quels paramètres avaient le plus d'importance par rapport aux sorties du système. Dans notre cas, nous utilisons la méthode d'analyse de la sensibilité locale relative (Dochain et Vanrolleghem, 2001). Si nous prenons une déviation Δp_i pour le paramètre p_i , nous pouvons estimer la sensibilité du modèle par rapport à chacun des paramètres en utilisant l'indice de sensibilité comme suit :

$$\delta_{ij} = \frac{p_i}{y_j(p_i)} \cdot \frac{y_j(p_i + \Delta p_i) - y_j(p_i)}{\Delta p_i} \quad (2.15)$$

Le facteur de déviation Δp_i a été fixé à 1% pour tous les calculs et l'évolution de sensibilité.

On se réfère dans cette partie au travail réalisé par Tartakovsky et al., 2008 basé sur l'étude hydrodynamique d'un réacteur UASB. Leur travail est basé sur l'ADM1.

La DCO dans l'ADM1 est calculée à partir de 7 variables, à savoir, le saccharose, les acides aminés, les acides gras à longue chaîne, le valérate, le butyrate, le propionate et l'acétate. Dans l'ADM1, chaque cinétique de dégradation du substrat est décrite par une équation de Monod, et donc implique deux paramètres cinétiques : la vitesse maximale de consommation du substrat $K_{m,i}$ et la constante de demi-saturation $K_{s,i}$.

Les AGVs dans le modèle incluent le valérate, le butyrate, le propionate et l'acétate, mais le valérate et le butyrate partagent les mêmes paramètres cinétiques K_{sc4} et K_{mc4} .

L'analyse de sensibilité des paramètres du modèle sur les variables du modèle (DCO soluble, l'acétate, le propionate, le butyrate et le pourcentage de méthane) sont représentées ci-dessous dans les figures (2.8 et 2.9). Les constantes stœchiométriques, de désintégration et d'hydrolyse ainsi que les paramètres décrivant l'effet de l'inhibition par l'azote inorganique et l'effet du pH ne sont pas pris en considération. Le modèle de simulation (ADM1 couplé intégré sous COMSOL) utilise les valeurs des paramètres stœchiométriques de l'ADM1 (Rosen et al., 2002).

La figure 2.8 montre la variation de l'indice de sensibilité en fonction du temps à la sortie du réacteur pour les quatre variables du modèle par rapport à la perturbation faite sur le paramètre.

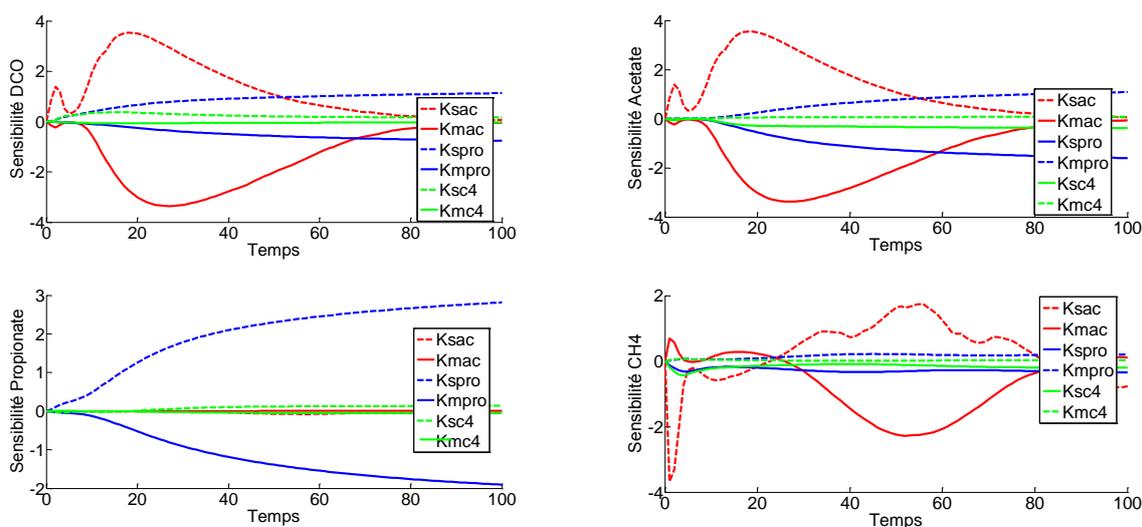


Figure 2.8: Analyse de sensibilité des paramètres du modèle, à la sortie, sur la DCO, Acétate, Propionate et le méthane

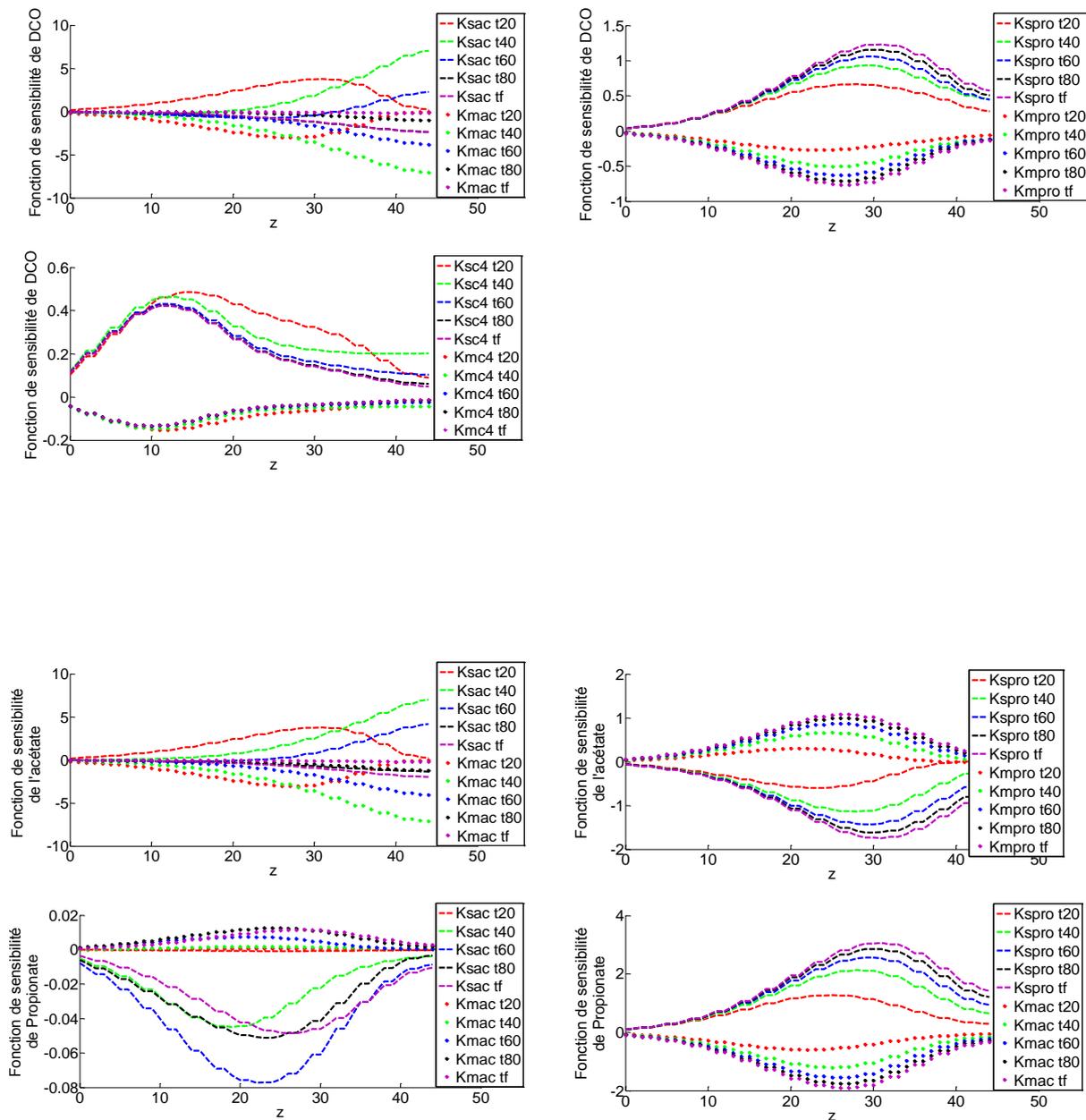


Figure 2.9: Analyse de sensibilité des paramètres du modèle sur la DCO, Acétate, Propionate et le méthane suivant z en régime permanent

En nous appuyant sur l'étude de sensibilité on peut conclure que les vitesses maximales de consommation et les constantes de demi saturation de l'acétate (K_{mac} , K_{sac}), propionate (K_{mpr} , K_{spr}), butyrate/valerate (K_{mc4} , K_{sc4}) ont davantage d'impact sur les dynamiques

que les paramètres des acides aminés ($K_{m,aa}$), des acides gras à long chaîne ($K_{m,fa}$) et des saccharoses ($K_{m,suc}$). En effet, les sensibilités sur les sorties du DCO soluble, de l'acétate, du propionate et du butyrate par rapport aux vitesses maximales de consommation $K_{m,ac}$, $K_{m,pr}$ et $K_{m,c4}$ sont inversement proportionnelles aux sensibilités sur les mêmes sorties par rapport aux constantes de demi saturation $K_{s,ac}$, $K_{s,pr}$ et $K_{s,c4}$. Ce résultat est conforme aux résultats de Tartakovsky et al., 2008. Le tableau 2.2 récapitule les paramètres du modèle utilisés pour l'analyse de la sensibilité et les résultats de l'estimation des paramètres.

Tableau 2-2 : Les paramètres du modèle utilisés pour l'analyse de la sensibilité et les résultats de l'estimation des paramètres

Paramètre	Valeurs benchmarkées	Valeur estimée de l'ADMI couplé sous COMSOL Muliphisics	Unités
$K_{m,aa}$	50	50	j^{-1}
$K_{s,aa}$	0.3	0.3	$Kg\ DCO\ m^{-3}$
$K_{m,fa}$	6	6	j^{-1}
$K_{s,fa}$	0.4	0.4	$Kg\ DCO\ m^{-3}$
$K_{m,c4}$	20	30	j^{-1}
$K_{s,c4}$	0.2	0.2	$Kg\ DCO\ m^{-3}$
$K_{m,pr}$	13	30	j^{-1}
$K_{s,pr}$	0.1	0.1	$Kg\ DCO\ m^{-3}$
$K_{m,suc}$	30	30	j^{-1}
$K_{s,suc}$	0.5	0.5	$Kg\ DCO\ m^{-3}$
$K_{m,ac}$	8	15	j^{-1}
$K_{s,ac}$	0.15	0.15	$Kg\ DCO\ m^{-3}$
d_z	-	0.05	m^2j^{-1}
U	-	0.5	mj^{-1}

2.6.2. Calage du modèle de simulation (ADM1 cinétique couplé avec le modèle piston avec dispersion axiale)

Concernant l'ADM1, généralement l'identification paramétrique est basée sur les connaissances des praticiens qui sélectionnent le jeu de paramètres selon leur expérience.

Le calage de l'ADM1 couplé consiste à la comparaison des simulations aux mesures expérimentales. Plusieurs essais ont été réalisés, en faisant varier les paramètres qui ont le plus grand impact sur les sorties, pour calibrer le modèle. Un calage « manuel » est mené pour fixer les paramètres du modèle tout en effectuant différents tests de simulation jusqu'à ce qu'on a obtenu un bon accord entre les mesures expérimentales et simulées.

L'effluent utilisé dans l'expérience ne contenait pas de matières solides, avait une faible teneur en azote et le réacteur était équipé d'un système de contrôle du pH. Par conséquent, les constantes stœchiométriques, de désintégration et d'hydrolyse ainsi que les paramètres du modèle décrivant l'effet d'inhibition de l'azote inorganique et l'effet du pH ne sont pas réestimés. En raison du grand nombre de paramètres de l'ADM1 couplé, l'estimation de tous les paramètres nécessiterait un nombre significativement grand de résultats expérimentaux. Plus précisément les estimations des constantes de demi-saturation $K_{s,i}$ qui nécessiteraient un ensemble beaucoup plus large de résultats expérimentaux, y compris des tests cinétiques aux concentrations des substrats comparables aux valeurs des constantes de demi-saturation $K_{m,i}$. Dans l'ensemble les paramètres qui ont le plus grand impact sur les variables, on trouve les vitesses maximales de consommation du substrat ($K_{m,i}$) des substrats solubles. Dans l'ensemble on va estimer les $K_{m,i}$, le coefficient de dispersion dz et la vitesse d'écoulement U . Le tableau 2.2 illustre les paramètres estimés de l'ADM1 couplé.

Le calage de l'ADM1 couplé, introduit sous COMSOL Multiphysics, est effectuée par la comparaison avec les mesures effectuées par Tartakosky et al., 2008 sur une installation pilote de volume 10 L située au Canada. Les mesures des composants de la phase liquide ont été obtenues en 4 points d'échantillonnage dans le réacteur 0, 0.25, 0.5, 1m.

Le gradient de concentration longitudinal des composants de la phase liquide a été prouvé expérimentalement et il est bien prédit par notre ADM1 couplé et intégré sous COMSOL Multiphysics (Voir Figure 2.10). Le modèle prédit une diminution des concentrations du DCO soluble et des AGVs totaux le long de la hauteur du réacteur. Ce comportement est également observé expérimentalement.

Une comparaison des AGVs mesurés et prédits au bas, au milieu et au sommet du lit de boues et dans les effluents ont montré des tendances similaires, bien que la concentration des AGVs dans l'effluent (1m) ait été considérablement sous-estimée.

La DCO soluble est également bien prédite par le modèle pour les 4 positions mais avec moins de précision par rapport aux AGVs. Cette erreur dans l'estimation des concentrations de DCO et des AGVs peut être attribuée probablement à deux facteurs. Le premier facteur se manifeste dans l'erreur de l'estimation de la dispersion qui pourrait influencer la précision des prédictions du modèle. Dans ce travail le coefficient de dispersion a été pris constant le long du réacteur, tandis que selon Zeng et al., 2005 le coefficient de dispersion dépend de la position à l'intérieur le lit de boue et il est constant dans le liquide au-dessus le lit de boue.

Le deuxième facteur peut être attribué aux valeurs de pH qui ont été prises constantes et proches de neutralité le long de la hauteur du réacteur. Par conséquent, l'inhibition de l'acide libre à la base du réacteur était négligeable, ce qui entraînait une surestimation des taux de transformation des AGVs. Ceci met en évidence l'importance du pH dans le contrôle du processus. En effet, en considérant le pH comme une variable, plusieurs types d'inhibition peuvent apparaître lors de la digestion anaérobie à cause de l'accumulation de produits intermédiaires. Dans la mesure où l'inhibition par le pH est incorporée dans le modèle, le comportement des variables par rapport au pH doit être vérifié.

On peut également attribuer la différence entre les profils simulés et mesurés au fait que seuls trois paramètres ont été estimés tandis que les autres, y compris les constantes de demi saturation, ont été pris égaux aux valeurs proposées dans l'étude de référence (Rosen et al., 2002).

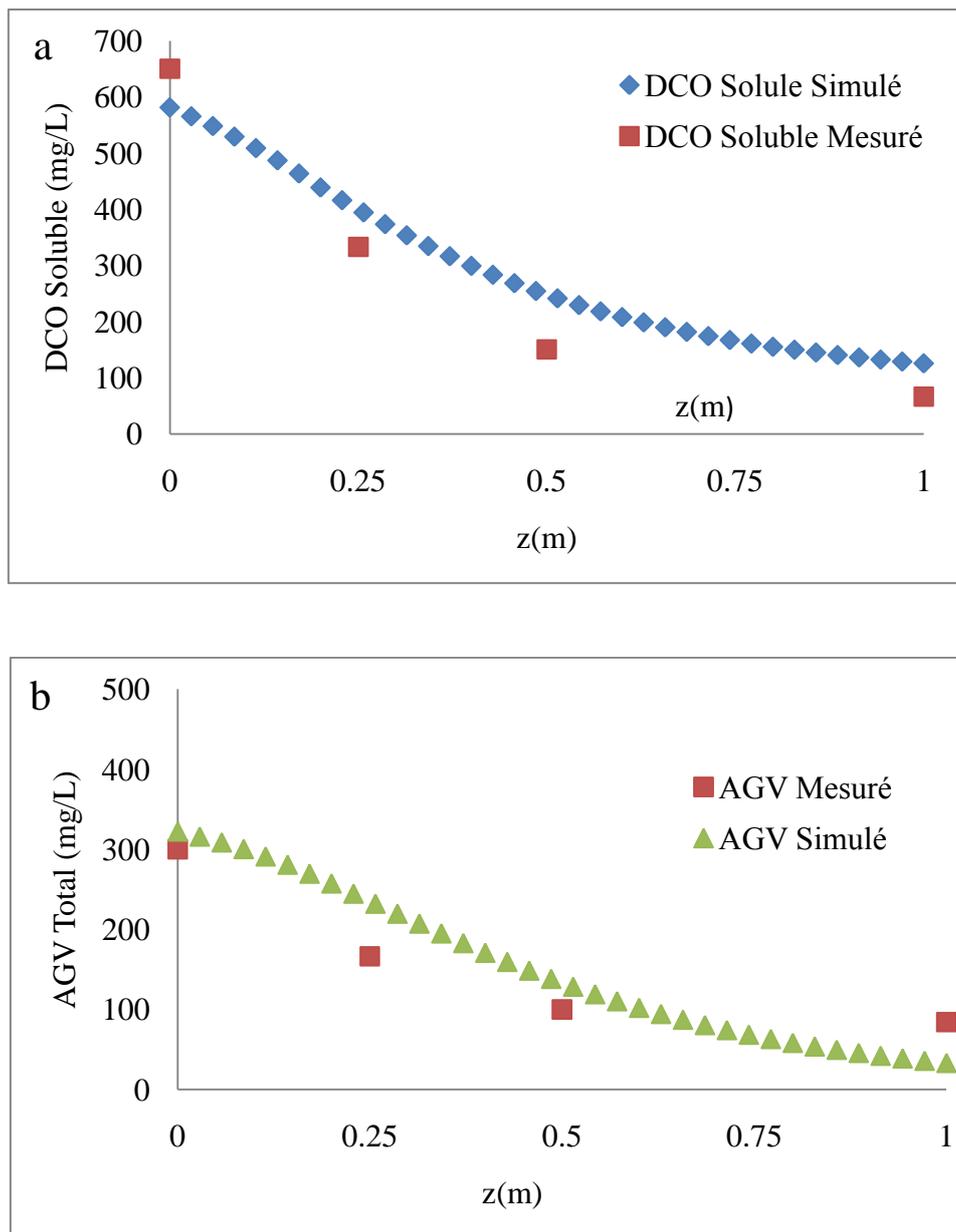


Figure 2.10: Comparaison entre les simulations du modèle ADM1 couplé et les mesures : DCO Soluble et b) AGV

Bien que les simulations données par le modèle de simulation intégré sous COMSOL reproduisent bien les courbes de la DCO et des AGVs, cette concordance ne garantit pas que le modèle soit « identifiable ». Autrement dit, plusieurs jeux de paramètres peuvent donner la même qualité d'ajustement. C'est le problème de l'identifiabilité (que nous verrons en détails dans le chapitre suivant). Comment peut-on être sûr qu'il n'y a pas un autre jeu de paramètres meilleurs dans une zone éloignée de l'espace des paramètres ? Les modèles complexes peuvent présenter des difficultés dans la simulation, la détermination des nombreux paramètres du modèle, la manipulation d'un grand nombre d'équations, et le contrôle du

processus. Par conséquent, la réduction du modèle est considérée comme une alternative raisonnable pour simplifier sa complexité et ainsi faciliter l'identification de ses paramètres. Dans ce cadre, Hassam et al., 2015 ont proposé une méthode de réduction basée sur l'association de variables qui permet de proposer une interface entre les variables de l'ADM1 et celles d'un modèle réduit. Ils ont utilisé une procédure d'association d'état systématique et générique afin d'obtenir un tel modèle simplifié à partir d'un ADM1 validé.

García-Diéguez et al., 2013 ont utilisé la méthodologie développée par Bernard et Bastin (2005a, b) et basée sur la projection de données par une analyse de composante principale (PCA). Cette méthodologie semble être un outil puissant pour simplifier l'ADM1, elle montre que les principales caractéristiques du modèle pourraient être obtenues avec un minimum de deux réactions. Le modèle réduit a reproduit la dynamique du processus de façon très précise. Ainsi, la réduction de modèle est un outil puissant qui peut être appliqué dans l'identification des paramètres, la validation et simulation des modèles complexes tel que l'ADM1.

2.7. Conclusion

Dans cette étude le modèle cinétique de la digestion anaérobie ADM1 a été couplé avec le modèle piston avec dispersion axiale. Nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics comme outil de résolution des équations aux dérivés partielles. Pour vérifier l'implémentation du modèle sous COMSOL Multiphysics, nous avons utilisé une procédure à deux étapes : Lorsque Pe est petit, nous avons comparé les simulations du modèle couplé avec celles obtenues avec un modèle homogène, dans des conditions où les prédictions doivent être identiques (ADM1-CSTR implémenté sous MATLAB et ADM1 couplé intégré sous COMSOL). Nous avons également étudié l'influence du taux de dilution sur les biomasses et vérifié que ces dernières étaient lessivées pour des taux de dilution comparables mettant en évidence un comportement qualitatif très proche. On a étudié par la suite l'influence de certains paramètres opérationnels comme le temps de séjour hydraulique sur les performances du réacteur.

Dans ce chapitre, on a évalué numériquement le modèle de simulation et on a essayé de le valider à partir de données expérimentales de la littérature acquises sur un réacteur UASB.

L'analyse de sensibilité du modèle a montré que les vitesses maximales de consommation et les constantes de demi-saturation ont davantage d'impact sur les dynamiques. Les trois paramètres choisis pour l'estimation étaient les vitesses maximales de consommation de l'acétate, de propionate et de butyrate (K_{mac} , K_{mpr} et K_{mc4}). Dans l'ensemble, l'ADM1

couplé sous COMSOL Multiphysics décrit de manière satisfaisante les gradients de concentrations de DCO et des AGV total à différentes positions du réacteur. Contrairement à ADM1 cinétique, qui suppose un mélange idéal dans le réacteur et donc une répartition homogène des composants dans le réacteur, l'ADM1 couplé est capable de prédire la variabilité spatiale de DCO et des AGV le long de la hauteur du réacteur.

Dans ce chapitre le pH est supposé constant mais en réalité c'est un paramètre très important pour le contrôle de la stabilité du processus. Au regard de la complexité de l'ADM1, qui se manifeste notamment dans le couplage entre la physicochimie et la biologie, on propose dans la suite d'utiliser un modèle réduit de la digestion anaérobie basé sur le modèle AM2. On va développer un modèle hydrodynamique en se basant sur le modèle cinétique AM2 tout en variant le pH et, par la suite, en identifier les paramètres à partir d'un jeu de données expérimentales.

Chapitre.3 : Évaluation de la répartition spatiale de l'alcalinité dans un réacteur anaérobie à lit fixe

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions la répartition spatiale des espèces liées à l'alcalinité dans les réacteurs à lit fixe. Le processus de digestion anaérobie est apparu récemment comme une solution pour le traitement des vinasses de tequila (Méndez-Acosta et al., 2010b), car il s'est révélé efficace non seulement pour l'élimination de la DCO, mais aussi pour la production de biogaz, permettant une valorisation énergétique ainsi que l'amélioration de la durabilité environnementale de l'industrie (Méndez-Acosta et al., 2010b; Arreola-Vargas et al., 2016). Ce processus est opérationnellement instable dans certaines conditions expérimentales liées précisément à l'alcalinité. De nombreuses recherches ont été menées sur la digestion anaérobie des vinasses de tequila au cours de ces dernières années en utilisant des technologies classiques telles que les réacteurs discontinus à séquençage anaérobie (AnSBR) (Arreola-Vargas et al., 2016), les réacteurs UASB ou simplement le type CSTR du digesteur anaérobie (Méndez-Acosta et al., 2010a).

Dans le cas des réacteurs à lit fixe, l'hydrodynamique a été décrite avec de nombreux modèles mathématiques (Harmand et al., 2002 ; Dochain et al., 1995 ; Schoefs et al., 2004 ; Aguilar-Garnica et al., 2009; Aguilar-Garnica et al., 2006). La majorité des études ci-dessus considèrent uniquement les phénomènes théoriques de diffusion et de transport. Ces modèles traitent l'hydrodynamique à l'intérieur du réacteur tout en négligeant les interactions entre hydrodynamique, les cinétiques biologiques et les phénomènes physicochimiques concernant l'alcalinité.

Dans ce travail, nous présentons une étude expérimentale de la répartition des variables impliqués dans l'alcalinité dans un réacteur à lit fixe à flux ascendant désigné pour le traitement des vinasses de tequila. Les mesures des acides gras volatils (AGV), du pH, de l'alcalinité et du bicarbonate ont été obtenues à trois points d'échantillonnage dans un réacteur avec l'entrée et la sortie. Une analyse plus détaillée de la répartition axiale des substrats dans le réacteur a mis en évidence la variabilité spatiale des AGV totaux, du pH, de l'alcalinité et du bicarbonate le long de la hauteur du réacteur.

3.2. Matériels et méthodes

3.2.1. Conditions opératoires

Les expériences ont été réalisées avec des vinasses de tequila brutes obtenues à partir d'une usine de tequila située à Guadalajara-Jalisco, au Mexique. Les caractéristiques de l'effluent à traiter sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3-1: Caractéristiques physico-chimiques de vinasse de tequila

Paramètres	Plage de variation
pH	3,4-4,5
Huile et graisse (mg/L)	10-100
DCO Totale (mg/L)	60,000-100,000
DCO Soluble (mg/L)	40,000-80,000
DBO Totale (mg/L)	35,000-60,000
DBO Soluble (mg/L)	25,000-50,000
Solide Total ST (mg/L)	25,000-50,000
Matières Solides en Suspension MES (mg/L)	2,000-8,000
Matière Solide Fixe (mg/L)	10-500
Matières Volatiles en Suspension MVS (mg/L)	1,990-7,500
Solides dissous totaux (mg/L)	23,000-42,000
Solides décantables (mL/L)	10-900
Alcalinité Totale (mg/L)	< 6,00
Acidité Totale (mg/L)	1,500-6,000
Acidité Fixe (mg/L)	1,480-5,800
Acidité Volatile (mg/L)	20-200
Ca (mg/L)	200-1,100
Mg (mg/L)	100-300
K (mg/L)	150-650
Phosphates (mg/L)	100-700
Azote Total (mg/L)	20-50
NH ₄ ⁺ (mg/L)	15-40
Azote organique (mg/L)	5,0-10
Cu (mg/L)	<3,0
Fe (mg/L)	<45
Ni (mg/L)	<0,02
Zn (mg/L)	<1

Le réacteur pilote utilisé est un digesteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant (Figure.3.1) utilisé pour le traitement des effluents de brasserie. Ces effluents contiennent des proportions

élevées de matière organique facilement biodégradable. Dans le cas des vinasses, la DCO est très élevée et généralement sous forme dissoute.

L'effluent brut de vinasse à traiter a été stocké à l'air libre dans deux réservoirs d'une capacité de 5000 L et une citerne d'une capacité de 2500 L, ils sont reliés au réacteur par un système de tuyauterie. La concentration initiale de vinasse dépasse $50 \text{ kg DCO l}^{-1}\text{j}^{-1}$ et diminue avec le temps, probablement par fermentation.

Le réacteur est une cuve de 1,65 m de hauteur et de 0,6 m de diamètre offrant ainsi un volume utile de l'ordre de 455 L. Il a été inoculé avec des boues anaérobies granulaires pour traiter les vinasses de tequila en utilisant comme substrats des vinasses diluées (70% H_2O -30% vinasses) dont la concentration en DCO était d'environ 10 g.L^{-1} . Le bac d'alimentation (200L) est muni d'un capteur de niveau à ultrasons et de quatre capteurs fixes (flotteurs magnétiques) dans des positions de référence.

Le flux d'alimentation au démarrage a été de 7 L.h^{-1} puis il a été abaissé à 5 L.h^{-1} , une fois que la composition en CH_4 du biogaz a atteint 60%. L'alimentation du réacteur est assurée par une pompe péristaltique à débit réglable ; la phase liquide recirculée est mélangée à l'influent avant qu'il soit injecté à la base du digesteur. Une pompe centrifuge assure la recirculation de la phase liquide du sommet à la base du digesteur. Le débit de cette pompe peut être réglé manuellement (150 L.h^{-1} dans notre cas) (B). Cette recirculation maintient l'homogénéité de la température et des concentrations de la phase liquide.

Le pH des vinasses diluées a été préalablement ajusté pour se situer dans une gamme 6,5-7,0 avant l'alimentation en ajoutant une solution de NaOH 0,1 M.

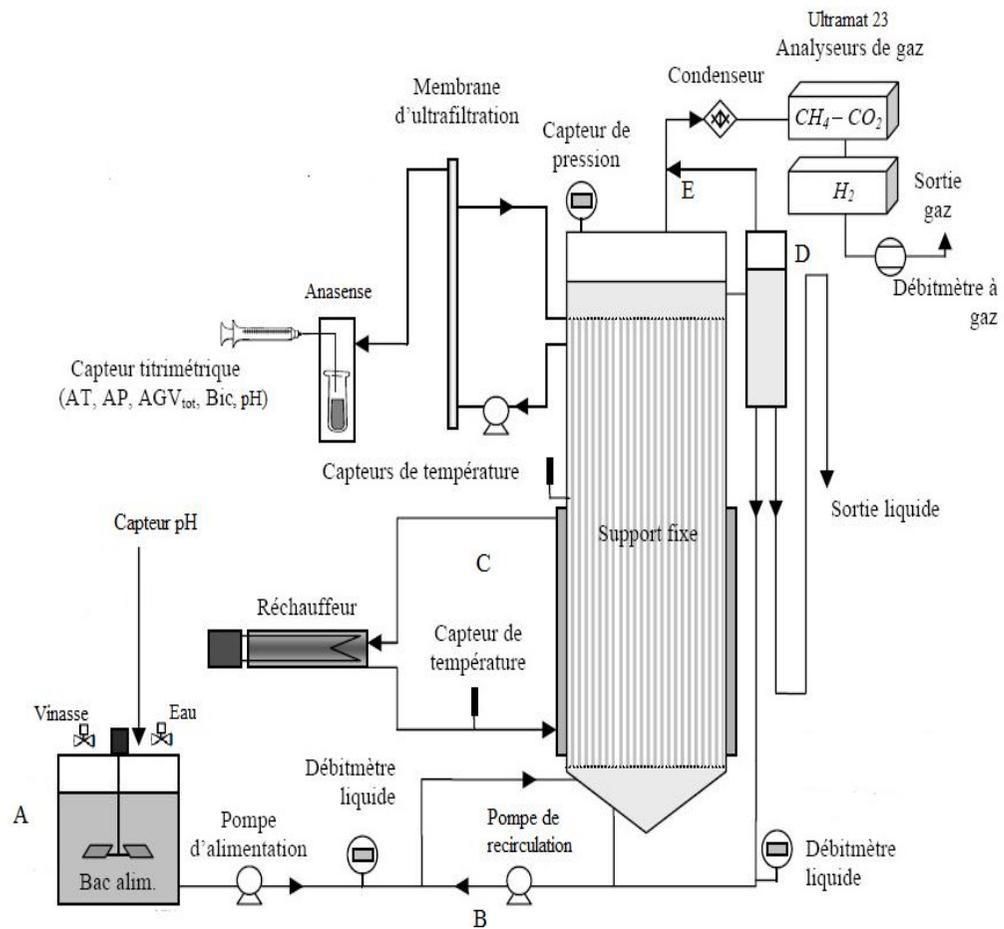
Le réacteur comporte une double enveloppe qui sert à la circulation du fluide thermorégulateur. Des résistances électriques immergées dans un réservoir de recyclage, chauffent l'eau et sont commandés par un automate et asservie à la mesure de la température dans le réacteur (37°C , le fonctionnement mésophile) (C). A la sortie du réacteur une partie du fluide est recirculé vers le réacteur tandis qu'une autre est envoyé vers les analyseurs (D) et la sortie de biogaz (E). Le temps de rétention hydraulique (HRT) a été fixé à environ 3,71 jours avec un taux de charge organique égale à $2.7 \text{ gCOD l}^{-1} \text{ jour}^{-1}$.

3.2.2. Support de la biomasse

Le support utilisé est un garnissage ordonné (Cloisonyle ®) fait de tubes de PVC de 10 cm de diamètre divisés en 14 canaux de 1m de longueur (Figure 3.2). Ce qui donne un rapport de la surface spécifique de fixation/Volume de $180 \text{ m}^2/\text{m}^3$. 1979). Le support est difficilement

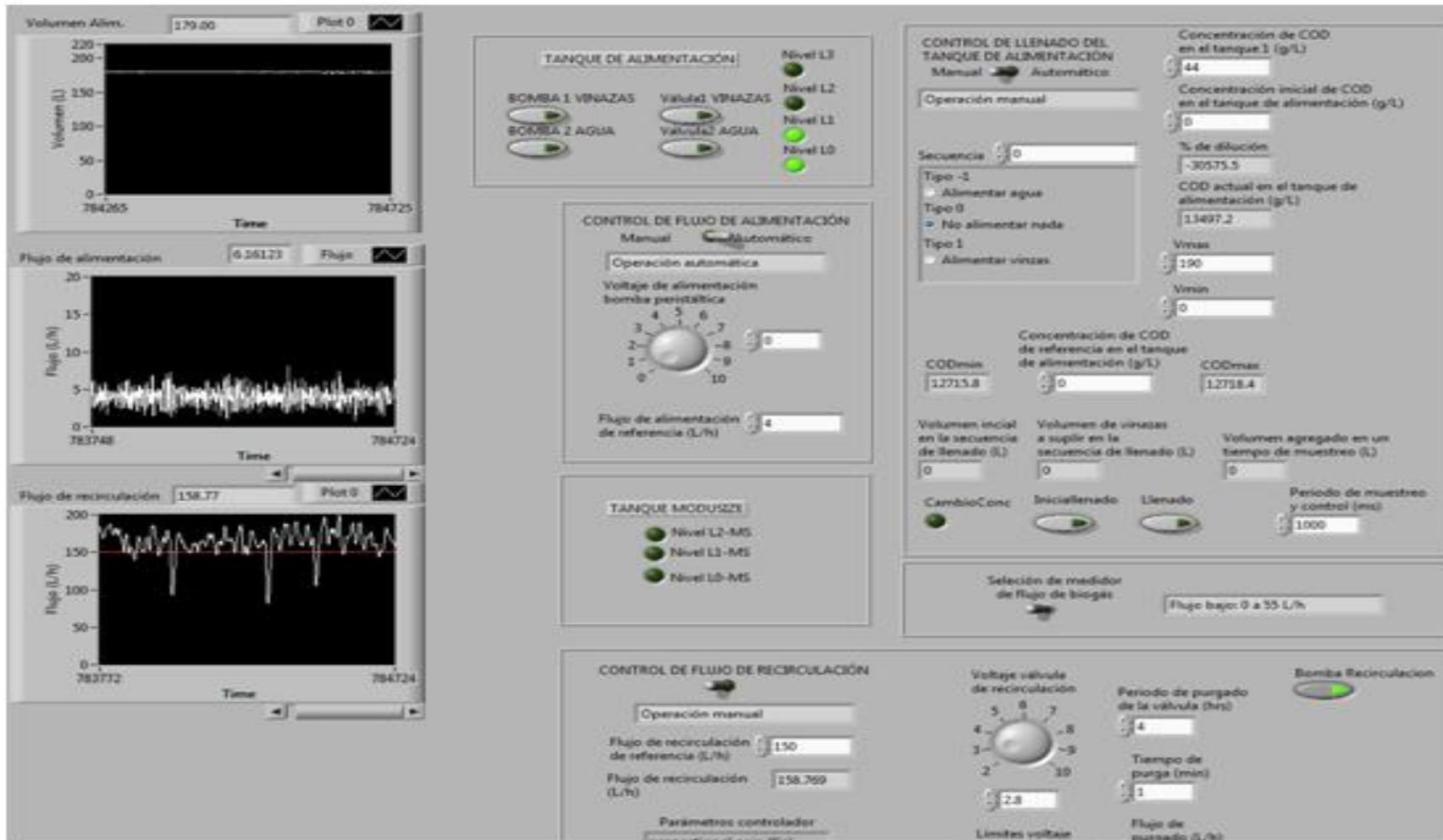
colmatable compte tenu des taux de vide importants, permettant le lessivage des particules en suspension. Par conséquent, la biomasse est complètement fixée sur le support du réacteur sous la forme d'un biofilm, et il n'y a pas de biomasse en suspension.

Évaluation de la répartition spatiale de l'alcalinité dans un réacteur anaérobie à lit fixe



(a)

Évaluation de la répartition spatiale de l'alcalinité dans un réacteur anaérobie à lit fixe



(b)

Figure 3.1: Schéma (a) réacteur pilote pour le traitement des vinasses de tequila et son instrumentation (b) conditions opératoires

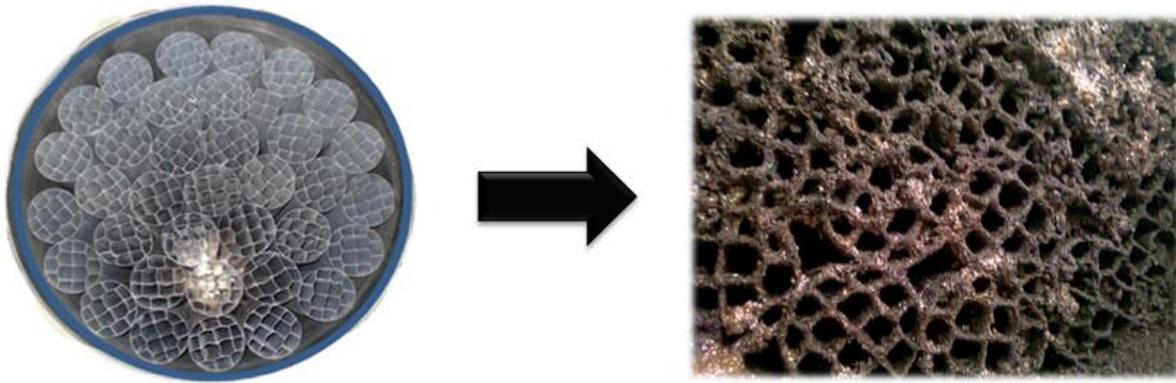


Figure 3.2: Support Cloisonyle ®

3.3. Instrumentation

Le réacteur pilote est fortement instrumenté et automatisé ce qui permet d'effectuer les mesures *en-ligne*

- de variables pour le contrôle des procédés industriels; pH et débits d'influent et d'effluent, la pression et le débit de gaz, la température.
- de grandeurs plus spécifiques; alcalinité totale et partielle, acides gras volatils, bicarbonates, composition du gaz (C_{O_2} , C_{H_4} , H_2), carbone inorganique total, carbone organique total.

Ces mesures peuvent être complétées ou confirmées en effectuant des prélèvements en divers points sur le digesteur et en les analysant *hors-ligne*.

3.3.1. Suivi du digesteur par des mesures en-ligne

Le dispositif National Instruments cRIO9004- a été utilisé pour l'acquisition, le traitement et le stockage des données Figure (3.1).

Une interface graphique avec le logiciel National Instruments LabView a été utilisée pour visualiser et modifier les paramètres de contrôle des variables, et pour obtenir des données.

Pour suivre la répartition axiale du substrat dans le réacteur, des dispositifs d'échantillonnage sont disponibles à quatre points du réacteur. Chaque dispositif d'échantillonnage se compose d'une ouverture (vanne) de la paroi (Figure 3.3). Les quatre dispositifs d'échantillonnage ont été installés à des hauteurs de 0, 25, 50,0 et 75,0 cm de la base du réacteur correspondant au fond, au milieu et en haut. L'effluent correspond à une distance de 165 cm de la base du réacteur. Les mesures de différentes grandeurs ont été effectuées *en ligne*.

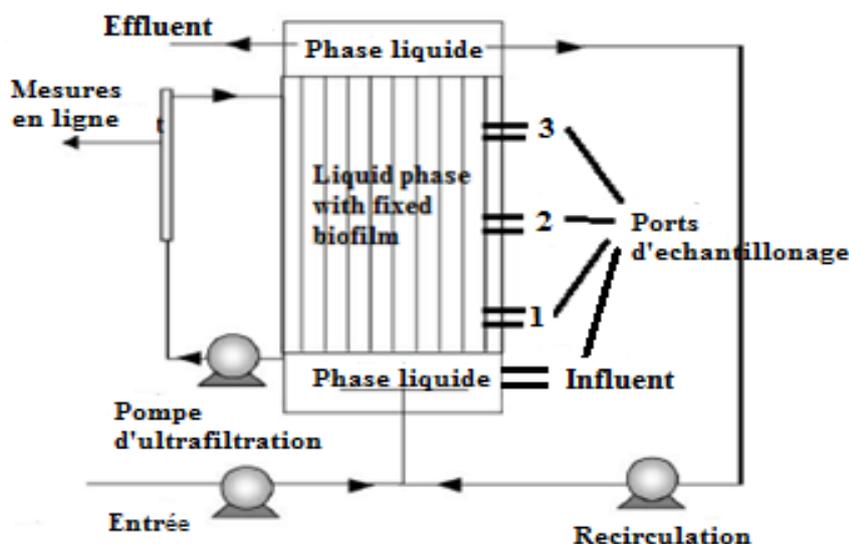


Figure 3.3: Disposition schématique du réacteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant utilisé pour le traitement des vinasses de tequila

3.3.2. Analyse de la phase liquide Titrimétrie : alcalinités, pH et acides gras volatils

Pour effectuer les mesures des alcalinités partielle (AP) et totale (AT), des AGVs, des bicarbonates et du pH, un capteur titrimétrique automatisé et commercialisé par la société AppliTek sous le nom de Anasense® est utilisé. Cet instrument de mesure ne distingue pas les différents AGVs, et il donne une mesure de masse volumique en "équivalent acétate".

Le protocole de mesure est une titration "en deux étapes" ; un échantillon est acidifié jusqu'à atteindre une valeur fixée pH1 (aux alentours de 5,75) pour déterminer l'alcalinité partielle (qui représente environ 80% de l'alcalinité totale due au bicarbonate), puis une deuxième acidification jusqu'à pH2 (aux alentours de 4.3) permettant de déterminer l'alcalinité totale. Les quantités d'acide fort ajoutées permettent d'évaluer les différentes concentrations des couples acide/base impliqués.

Tableau 3-2: Unités gérées par l'Anasense

Mesures	Unité
AGVs	mg AGV/L
Bicarbonate	mEq/L
Alcalinité Partielle (pH=5.75)	mEq/L
Alcalinité Totale (pH=4.3)	mEq/L

Les débits d'alimentation et de recirculation sont mesurés par des débitmètres en ligne MAG 5000 Siemens. L'alimentation du réacteur est donnée par une pompe péristaltique, au lieu d'envoyer un courant continu et une pompe centrifuge envoie des impulsions avec une certaine fréquence.

3.3.3. Analyse de la phase gazeuse

Le débit total de gaz est mesuré par un débitmètre à flotteur couplé à un capteur magnétique de position (modèle YOKOGAWA). La mesure est un débit volumique. La composition du gaz est déterminée par un analyseur Ultramat 23 (Siemens) suivant le principe de l'absorption non dispersive dans l'infrarouge.

3.4. Résultat et discussions

Notre campagne expérimentale a duré 35 jours. Cependant, il est important de noter que la période de démarrage, et de montée en charge, lorsque le réacteur est encore en phase de colonisation, ne doit pas être prise en compte pour l'interprétation des résultats. En effet, au cours de cette période, d'autres phénomènes biologiques, chimiques et physiques ne correspondent pas au fonctionnement nominal d'un bioréacteur. De fait, seuls les 28 derniers jours ont été pris en compte dans la discussion une fois que des conditions de fonctionnement nominales ont été obtenues.

Ce phénomène peut être interprété comme le résultat direct de l'adaptation des boues pour l'assimilation des différents éléments nutritifs contenus dans les vinasses de tequila. Dans les Figures (3.4-3.5-3.6), sur la période considérée, on constate que le pourcentage de méthane se situait dans une gamme de 70% à 75% et que le rendement en méthane correspondant était de

0,32-0,34 m³ de CH₄ kg/COD éliminé. Le pourcentage de CO₂ a été maintenu à 25% et la moyenne de production de biogaz est de 19.09 L/h.

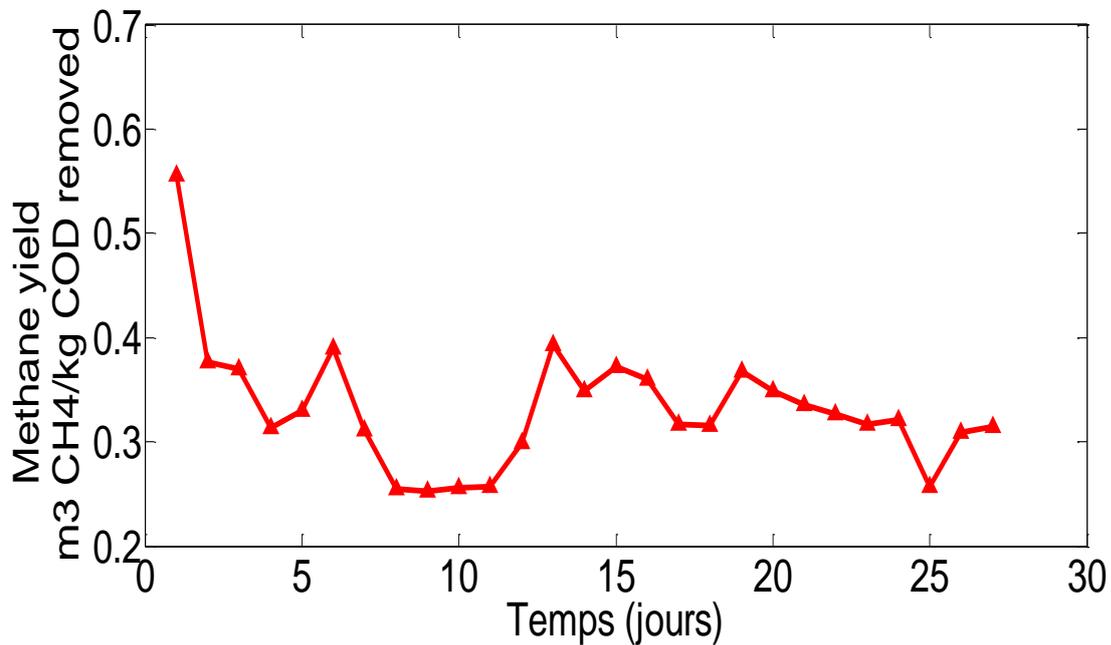


Figure 3.4: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle du Rendement en méthane (m³ CH₄ / kg de DCO removed)

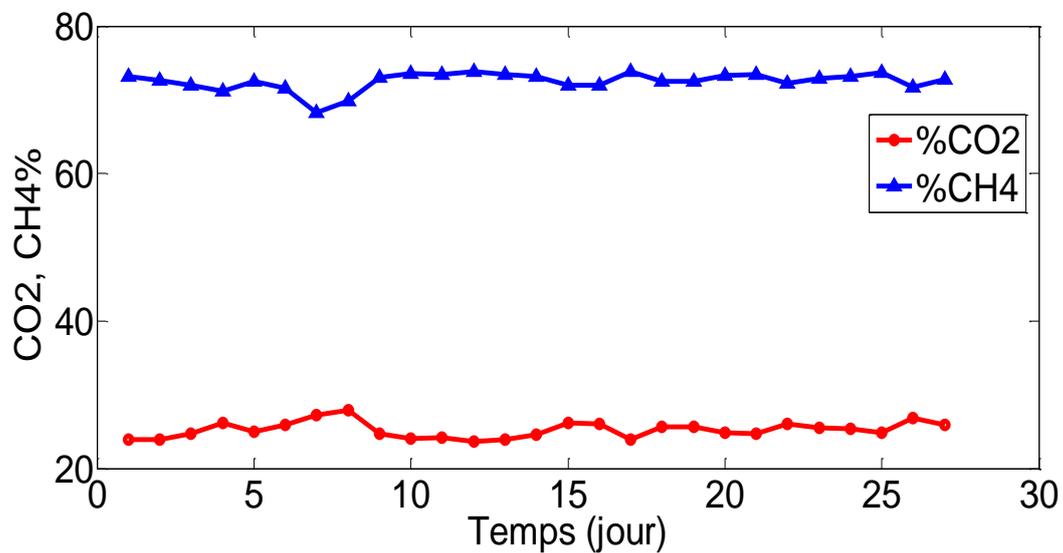


Figure 3.5: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle de la composition de biogaz (%)

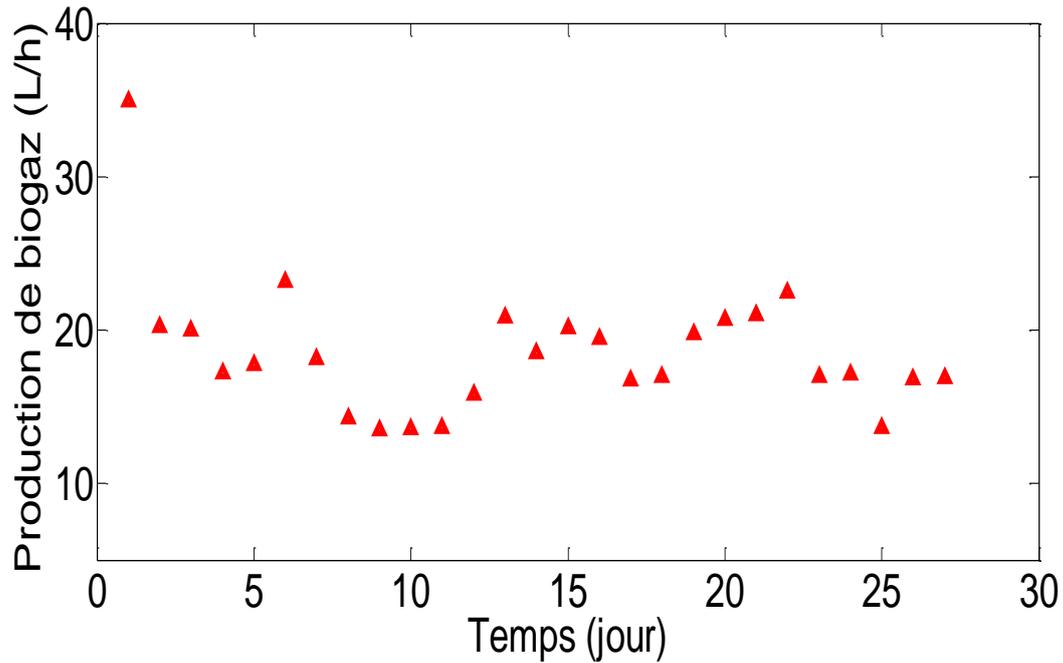


Figure 3.6: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle du Production de biogaz (L/h)

La concentration des acides gras volatils est une variable importante pour le contrôle de la digestion anaérobie (Steyer et al., 2002). Les principales composantes des vinasses de tequila sont les AGVs (Voir tableau 3.1). Ils sont les intermédiaires les plus importants dans le processus parce qu'ils sont les principaux substrats utilisés par les bactéries syntrophiques et les *archaea* méthanogènes pour produire du méthane.

Dans notre cas, le substrat a été rapidement hydrolysé et la matière organique hydrolysée a été transformée en AGV, suggérant le début de la phase de stabilisation. La moyenne de la concentration des AGVs au fond du réacteur est de 0,513 g / L, (principalement composée d'acétate) alors qu'elle est de 0,333 g / L dans l'effluent (Figure 3.7). Au cours de la dernière semaine d'expérience, les différences entre les concentrations dans l'influent et dans l'effluent ont diminué et la production des AGVs a diminué mettant en évidence le fait que les populations microbiennes étaient également en mesure de consommer des acides.

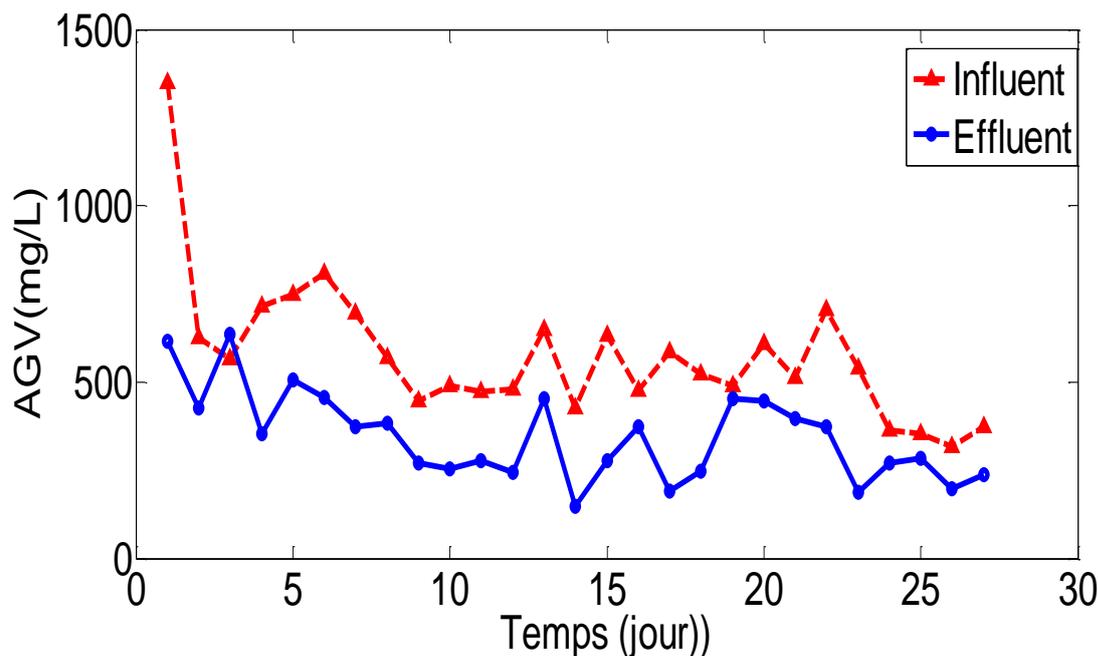


Figure 3.7: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle des AGVs pour l'Influent et l'Effluent (mg/L)

Comme cela a été rappelé précédemment dans le chapitre 1, l'alcalinité totale (AT) est une meilleure alternative que le pH pour détecter l'accumulation des AGVs, car l'augmentation des AGVs affectera directement l'alcalinité avant d'affecter, de manière généralement très brusque, le pH. Cependant, il est bien connu que l'AT n'est pas très sensible à un pH situé autour de 7 (Méndez-Acosta et al., 2010 ; Alcaraz-Gonzalez et al., 2013).

De plus, on remarque que le facteur d'alcalinité α (AI/AP avec $AI=AT-AP$) a été maintenu autour de 0,3 (Figure 3.8) empêchant l'accumulation des AGVs et, par conséquent, garantissant la stabilité opérationnelle du procédé (Ripley et al., 1986). Etant donné que l'alcalinité est souvent due au fonction tampon des bicarbonates, il a été proposé depuis le début des années soixante que sa mesure soit utilisée dans les stratégies de contrôle des digesteurs anaérobies (Jiménez et al., 2015).

En outre, à ce pH, les mesures de l'alcalinité partielle et de bicarbonate sont très proches (Zaher et al., 2002), mais la différence peut devenir très importante à $pH < 6,5$. Les concentrations de bicarbonates diminuent au cours du temps et se trouvent dans une gamme ≥ 30 mEq/L garantissant un fonctionnement stable de l'installation voir Figure 3.9.

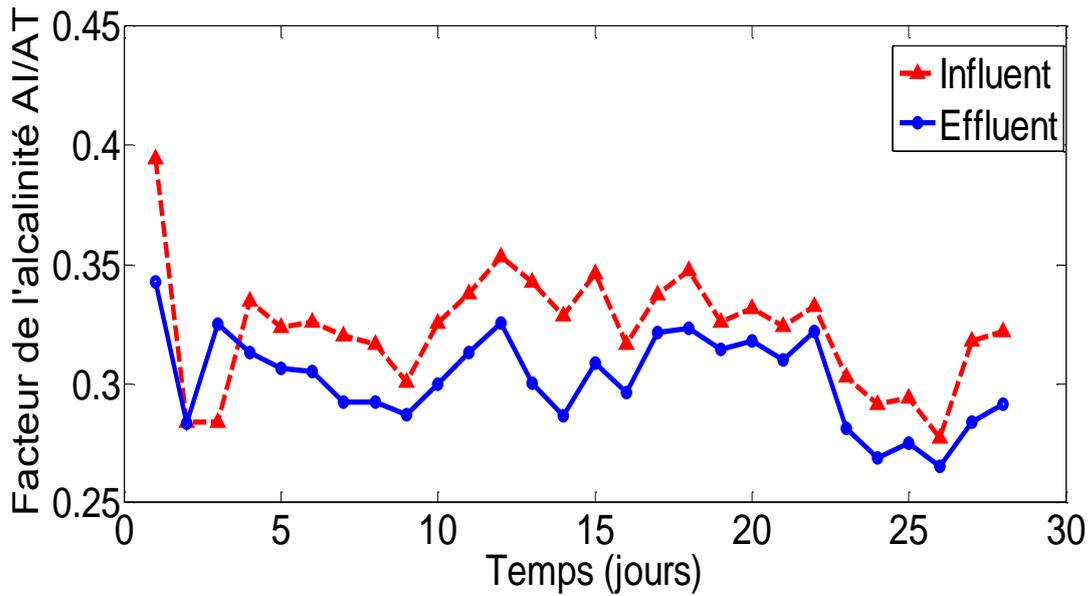


Figure 3.8: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle du facteur de l'alcalinité (sans dimension)

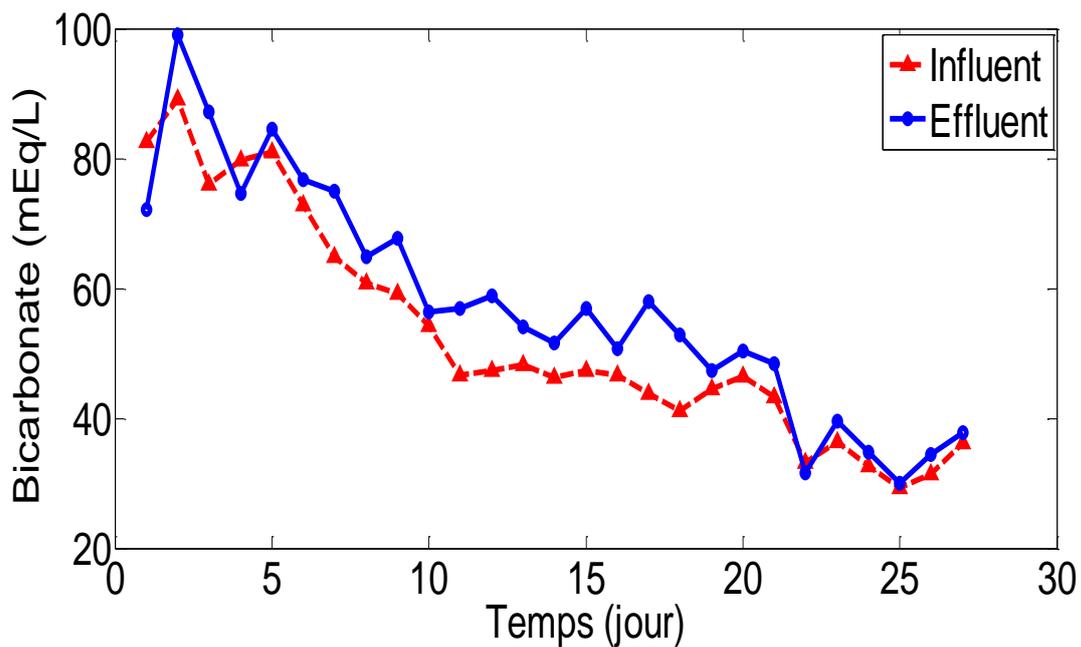


Figure 3.9: Comportement dynamique global du bioréacteur: Variation temporelle de bicarbonate pour l'Influent et l'Effluent (mEq/L)

On note également que, même si les figs. 3.7, 3.8 et 3.9 représentent le comportement dynamique de l'influent et de l'effluent pour les AGVs, le bicarbonate et le facteur d'alcalinité α (AI/AP), il existe déjà une différence importante entre les mesures effectuées à deux points

différents, ce qui suggère qu'il doit exister une répartition axiale interne dans le bioréacteur comme on le verra ci-après.

Comme prévu, dans cette expérience, on a démontré la variabilité spatiale du bicarbonate, de l'alcalinité, du pH et des AGVs dans un réacteur à lit fixe à flux ascendant.

Les Figures (3.10-3.11-3.12-3.13 et 3.14) montrent la répartition axiale de l'alcalinité, du bicarbonate, du pH et des AGV totaux le long de la hauteur du réacteur. Les échantillons ont été prélevés dans 3 emplacements : bas (vanne1), milieu (vanne2) et le sommet du réacteur (vanne3), mais pour démontrer la répartition spatiale, nous n'avons pris que les profils pour les vannes 1 et 3: nous avons donc choisi les deux vannes (1 et 3) les plus éloignées, séparées par 50 cm. En effet, le lit fixe est seulement compris entre les points 1 et 3, là où on a de la biomasse. Dans les compartiments juste à l'entrée et juste à la sortie il n'y a ni du lit, ni du support, ni de la biomasse. En outre les caractéristiques du point 1 sont les mêmes qu'à l'entrée, et celles du point 3, sont les mêmes qu'à la sortie, ou au moins très proches. En plus, nous avons éliminé le point 2 vue que les profils pour la position 2 sont confondue soit avec les profils pour la position 1 soit avec les profils pour la position 3 donc pour bien montrer le gradient de concentration des espèces impliquées dans l'alcalinité on s'est limité à deux positions à l'intérieur du réacteur.

Au début de l'expérience, le flux d'alimentation était de 7 L/h : la production des AGVs atteint le maximum. En conséquence, la production de biogaz atteint 34,9 L / h, ce qui est une indication du début d'activité de la phase méthanogène. Ensuite, le flux d'alimentation a été diminué à 5L/h ce qui a entraîné une baisse de la production des AGVs. Le gradient de concentration des AGVs totaux le long de la hauteur du réacteur est observé expérimentalement. Les substrats dans le réacteur sont répartis axialement, la concentration diminue de la position 1 à la position 3. Les concentrations d'acides gras à la position 1 et à la position 3 diffèrent de façon significative voir Figure 3.10.

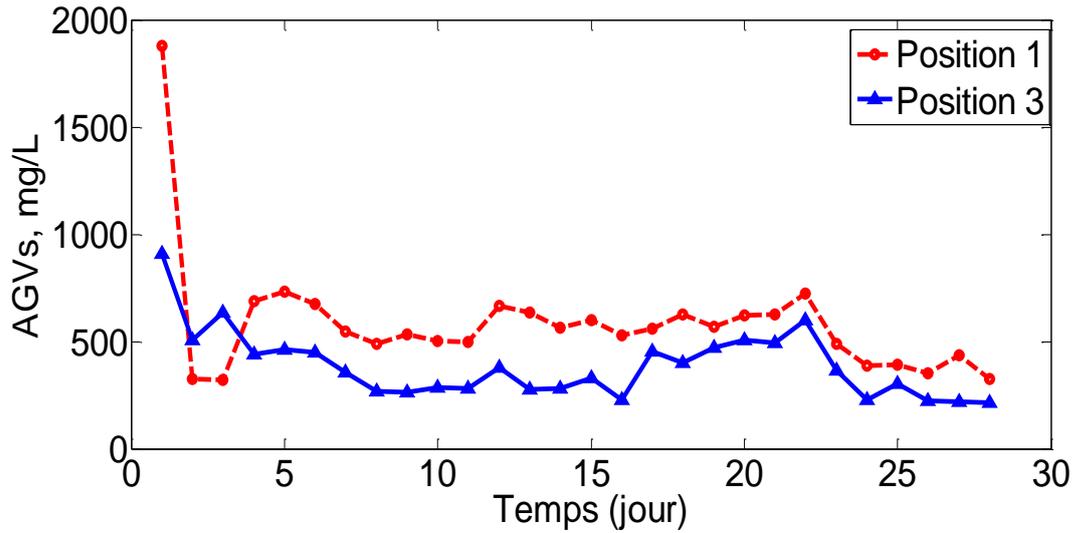


Figure 3.10: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant des AGVs (mg / L)

La Figure 3.11 montre également la variabilité du pH le long de la hauteur du réacteur. En effet le pH augmente en allant du bas vers le haut.

Les trois alcalinités, AT, AP et AI peuvent être exprimées comme des fonctions exclusives du pH (Alcaraz-Gonzalez et al., 2013). Les fluctuations du pH ont provoqué des changements observables dans l'AT (Figure 3.12). Selon Alcaraz-Gonzalez et al., 2013, dans chacune des deux titrations utilisées, un pourcentage de bicarbonate et d'AGV dissociés S^- est neutralisé. Les trois alcalinités peuvent être exprimées comme suit :

$$AT = f_{Tc} [HCO_3^-] + f_{Ta} S^- \text{ avec } f_{Tc} = \left(1 - \frac{10^{-pH} + K_c}{10^{-4.3} + K_c} \right); f_{Ta} = \left(1 - \frac{10^{-pH} + K_{ac}}{10^{-4.3} + K_{ac}} \right)$$

$$AP = f_{Pc} [HCO_3^-] + f_{Pa} S^- \text{ avec } f_{Pc} = \left(1 - \frac{10^{-pH} + K_c}{10^{-5.75} + K_c} \right); f_{Pa} = \left(1 - \frac{10^{-pH} + K_{ac}}{10^{-5.75} + K_{ac}} \right)$$

$$AI = f_{Ic} [HCO_3^-] + f_{Ia} S^- \text{ avec } f_{Ic} = f_{Tc} - f_{Pc}; f_{Ia} = f_{Ta} - f_{Pa}$$

avec K_{ac} et K_c représentent la constante de dissociation des AGVs et la constante de dissociation du CO_2 respectivement.

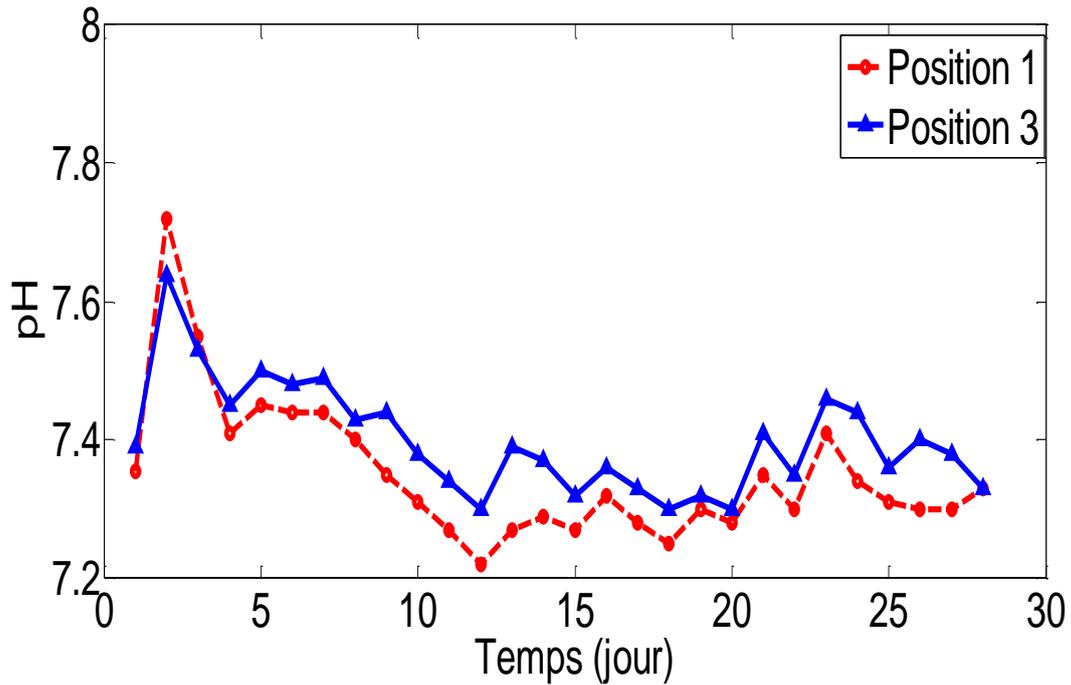


Figure 3.11: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant du pH (sans dimension)

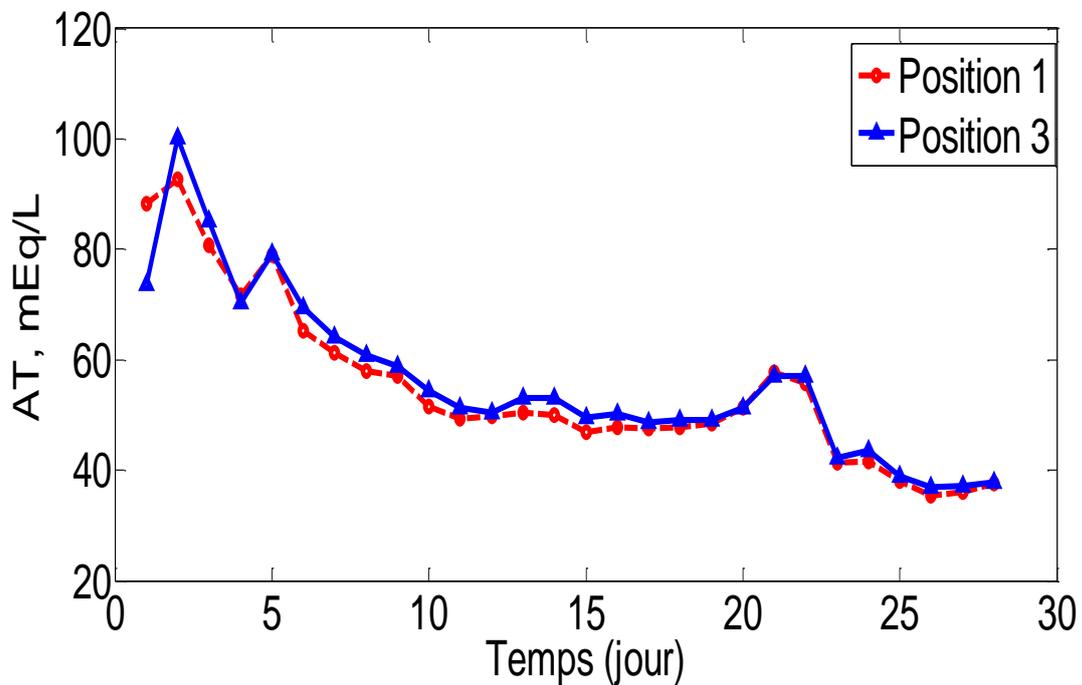


Figure 3.12: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant de l'alcalinité totale AT (mEq / L)

En outre, pour le bicarbonate et l'AP, nous observons un gradient croissant de la position 1 à la position 3. Au cours de la dernière semaine, les mesures du bicarbonate et de l'AP sont très proches (Zaher et al., 2002) (Figure 3.13) et nous observons une diminution significative des mesures du bicarbonate, ce qui a été influencé par la diminution des AGVs au cours de la même période.

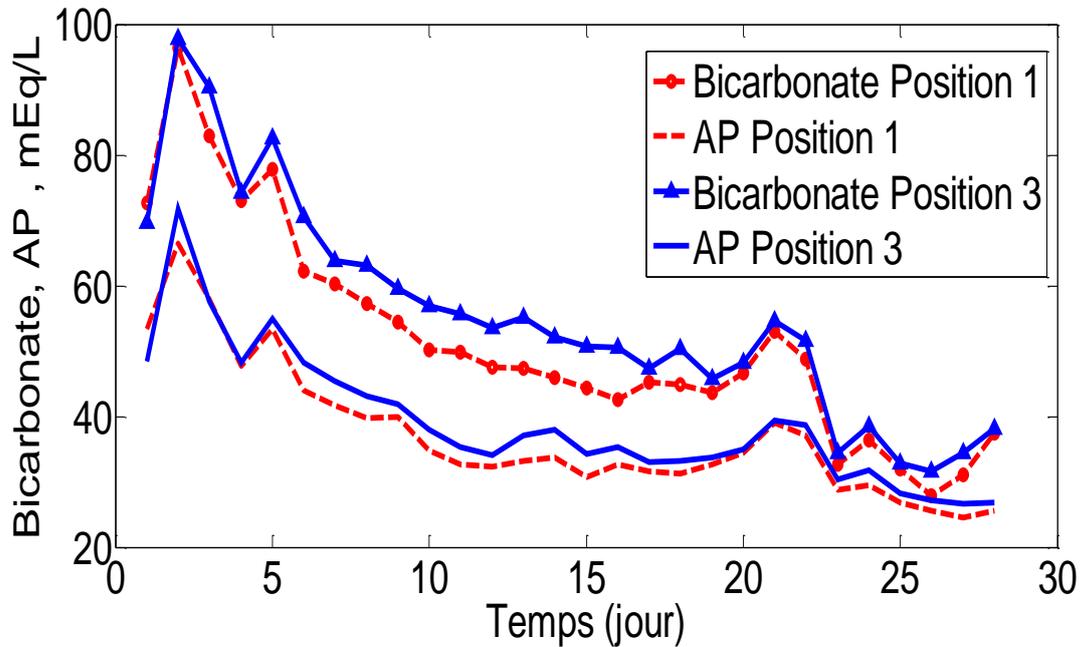


Figure 3.13: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant de l'alcalinité partielle AP (mEq / L) et du bicarbonate

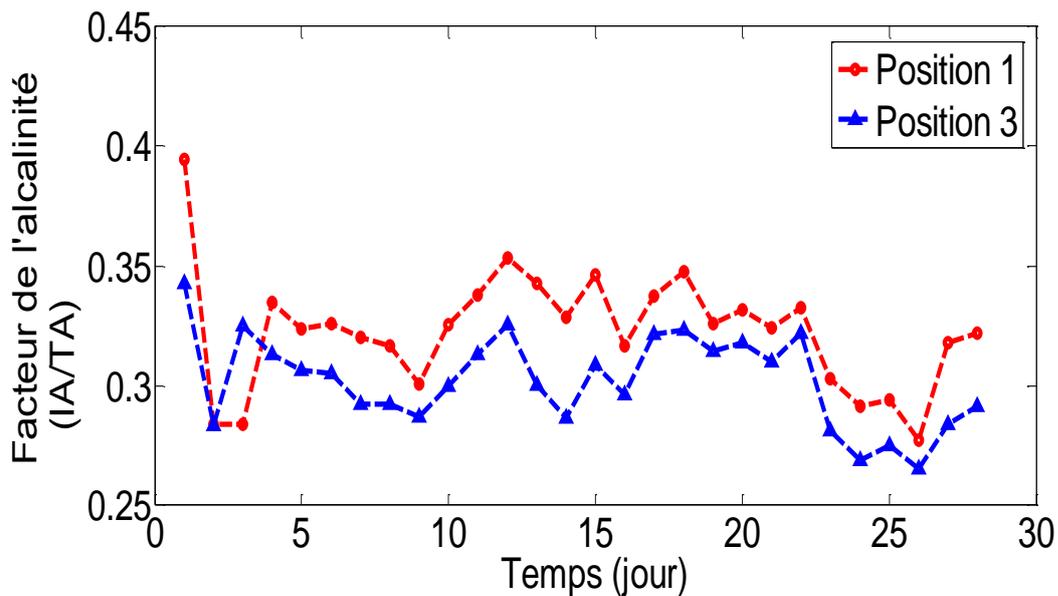


Figure 3.14: Comportement dynamique et répartition spatiale dans un bioréacteur à lit fixe à flux ascendant du facteur d'alcalinité (sans dimension)

Contrairement à de nombreuses expériences qui supposent un mélange idéal dans le réacteur, et donc une répartition homogène des composants, cette expérience met en évidence l'existence de gradients de concentration des AGVs, des alcalinités, de pH et de bicarbonate le long de la hauteur du réacteur.

Il est important de noter que les expériences ont été réalisées après que le bioréacteur n'a pas été utilisé pendant une longue période. Au début de l'expérience durant les cinq premiers jours, on peut constater que la répartition axiale n'est pas si prononcée. Néanmoins, dans tous les graphiques, il a été montré qu'après un ou deux jours, il existe une différence significative entre les deux positions d'échantillonnage et le pH conservait une valeur très « acceptable » confirmant le gradient attendu. En fait, au cours des 5 premiers jours, certains « points de croisement » des courbes ont été observés lors du démarrage, ce qui suggère que les interactions physicochimiques et les équilibres peuvent prévaloir dans ce cas par rapport aux phénomènes de diffusion et de transport simples.

3.5. Le modèle AMOCO

Nous l'avons souligné dans le Chapitre I, la digestion anaérobie est un processus extrêmement complexe. Dans le cadre de cette thèse, il nous fallait un modèle suffisamment complet pour rendre compte des principaux phénomènes intervenant dans le procédé pilote de digestion anaérobie en lit fixe que nous avons utilisé pour nos expériences. Il fallait également que le modèle soit suffisamment simple pour être utilisé pour le développement d'un modèle hydrodynamique d'un réacteur pilote de digestion anaérobie à lit fixe. C'est pour ces raisons que nous avons utilisé le modèle développé dans le cadre du projet européen « *AMOCO* » « Advanced monitoring and control of anaerobic digestion ». Ce modèle a été proposé par Bernard et al., 2002. Sa validation expérimentale est réalisée sur un digesteur à lit fixe.

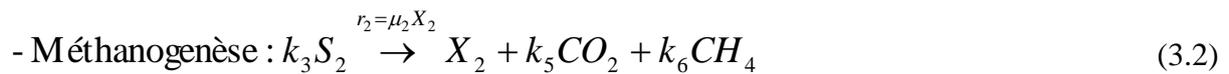
Pour ce type de réacteur anaérobie, de nombreuses recherches ont été menées et basées sur ce modèle « simple » pour le développement des lois de commande (Alcaraz Gonzalez et al., 2002 ; Lopez-Banuelos et al., 2008). Par exemple, le modèle a permis de diagnostiquer le colmatage du réacteur à lit fixe (Harmand et al., 2001).

Ce modèle, baptisé *AMOCO* ou AM2, est un modèle plus synthétique que l'ADM1. Il ne considérant que deux populations bactériennes ; les acidogènes et les méthanogènes. Sa structure simple (en comparaison du modèle ADM1) se prête plus aisément à des procédures de calibration et permet le développement de stratégies de contrôle et d'optimisation

(Méndez-Acosta et al., 2010, Fekih Salem *et al.*, 2014, Benyahya et al., 2012, A. Rodríguez et al., 2015).

Ce modèle dynamique décrit en fait l'évolution des deux principaux substrats dans la digestion anaérobie : la charge organique (exprimée en DCO) et les AGVs. Il traduit également la dynamique du Carbone Total Inorganique (C) ainsi que la concentration des ions forts dans le milieu notée Z . L'introduction de ces deux dernières variables permet de décrire l'équilibre physico-chimique et de faire un lien direct avec l'une des notions les plus importantes de la digestion anaérobie pour ce qui concerne sa stabilité, à savoir l'alcalinité. Ces aspects sont détaillés ci-après dans la section (3.5.1).

La digestion anaérobie est réduite à ses deux étapes (acidogénèse et méthanogénèse), et seuls deux substrats et deux groupes bactériens sont considérés. On représente ce procédé par le schéma réactionnel suivant :



où $\mu_1(S_1)X_1$ et $\mu_2(S_2)X_2$ représentent les vitesses des réactions.

La première étape est celle de l'acidogénèse modélisée par une population de bactéries acidoacétogènes de concentration X_1 qui décompose le substrat carboné S_1 en acides gras volatiles (AGV qui devient le substrat S_2), et en dioxyde de carbone CO_2 . On considère dans ce modèle simplifié que les AGVs sont uniquement présents sous forme non ionisées et se comportent comme de l'acide acétique. La seconde étape est celle de la méthanogénèse modélisée par une population de bactéries méthanogènes acétoclastes de concentration X_2 qui transforment les AGVs (substrat S_2 , provenant de l'alimentation et/ou issu de l'acidogénèse) en méthane et en dioxyde de carbone Figure 3.15.

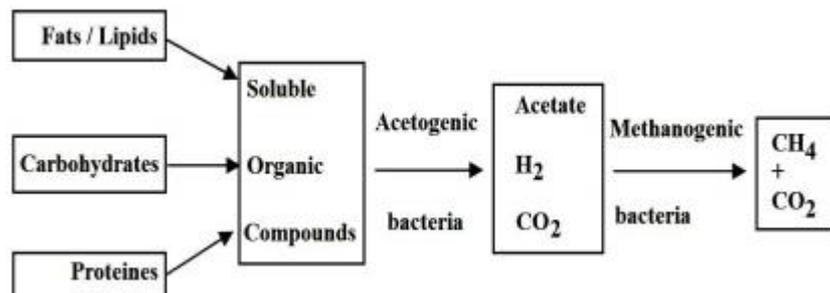


Figure 3.15: Schéma du processus biochimique de la digestion anaérobie à 2 phases

Le pH dans l'AM2 est calculé à partir de l'équilibre acide/base du couple des bicarbonates. Pour un pH proche de la neutralité où la majorité des AGVs sont sous forme non dissociée, l'alcalinité Z se réduit à la somme des bicarbonates et des AGVs (Michael Schön 2010). La concentration en CO_2 dissous est calculée à partir du carbone inorganique dissous, des AGVs et de l'alcalinité. Du fait du rôle principal joué par l'alcalinité due au bicarbonate et par les AGVs dans le processus biologique de méthanisation, nous avons entamé une étude sur l'alcalinité lorsque cette dernière est au cœur des objectifs de contrôle des réacteurs anaérobies. Parmi les différentes techniques de mesure de l'alcalinité, nous avons retenu celle proposée dans (Ripley et al., 1986). Trois notions sont introduites dans cette méthode : l'*Alcalinité Totale (AT)* définie comme la somme équivalente de toutes les bases qui peuvent être titrées avec un acide fort au premier point d'équivalence du système, l'*Alcalinité Partielle (AP)* qui représente approximativement 80 % de l'alcalinité totale due au bicarbonate et l'*Alcalinité Intermédiaire (AI)*, définie comme la différence $AI = AT - AP$. La méthode est basée sur deux titrations en descente : la première jusqu'à un pH de 5,75 constitue l'alcalinité partielle conformément à la définition donnée précédemment et la deuxième, jusqu'à un pH de 4,3 représente l'alcalinité totale.

En fait, il est généralement admis que l'alcalinité est l'une des variables les plus importantes pour évaluer la stabilité de la digestion anaérobie. Il est bien connu et généralement admis que les principaux composants d'alcalinité dans un procédé de digestion anaérobie sont des concentrations de bicarbonate et d'AGV.

Ainsi, dans le cas des effluents à fort pouvoir tampon, les mesures de pH peuvent être insuffisantes pour indiquer les changements de processus et ne sont donc pas adaptées à la supervision et au contrôle du procédé (Hawkes et al., 1993). Par conséquent, le suivi et le contrôle de l'alcalinité deviennent encore plus importants que le pH ou les AGVs uniquement pour garantir la stabilité opérationnelle du processus (Alcaraz-Gonzalez et al., 2013 ; Steyer et al., 2002 ; Ripley et al., 1986).

3.5.1. L'équilibre chimique

3.5.1.1. Le Carbone Inorganique

Selon (Bernard et al., 2002), considérons les réactions chimiques impliquant le carbone inorganique composé principalement de CO_2 dissous, de bicarbonate HCO_3^- et de carbonate CO_3^{2-} , pour toute valeur du pH comprise entre 6 et 8 et une température entre 35 et 38°.

Dans ces conditions, la constante d'affinité pour le carbonate / bicarbonate K_c (4.7×10^{-11} mol/L) indique que la concentration en carbonate est négligeable par rapport au bicarbonate $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$, et le carbone total inorganique C est défini comme suit :

$$C \cong [HCO_3^-] + [CO_2] \quad (3.3)$$

Les concentrations de bicarbonate et de CO_2 dissous sont déterminés par la réaction chimique suivante [H^+ sont les protons]:



On note K_b (6.5×10^{-7} mol/L) la constante d'acidité de cette réaction :

$$K_b = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (3.5)$$

3.5.1.2. Les Acides Gras Volatils

La concentration totale des acides gras volatils AGV est composée des ions S^- (principalement l'acétate) et de SH non ionisés (principalement de l'acide acétique).

$$S_2 = [SH] + [S^-] \quad (3.6)$$

La constante d'affinité correspondante est égale à :

$$K_a = \frac{[H^+][S^-]}{[SH]} \quad (3.7)$$

La valeur numérique de K_a (1.5×10^{-5} mol/L) dans la plage de pH considérée montre que SH est négligeable et donc :

$$S_2 \approx [S^-] \quad (3.8)$$

K_a et K_b représentent la constante de dissociation des AGV et la constante de dissociation du CO_2 respectivement.

3.5.1.3. Bilan ionique

L'alcalinité est la somme stœchiométrique de toutes les bases dans la solution, i.e., toutes les espèces chimiques qui acceptent H^+

Dans la plage de variation autorisée du pH , la concentration des anions autres que CO_3^{2-} , HCO_3^- , S^- et OH^- est négligeable devant la somme $[HCO_3^-] + [S^-]$.

L'alcalinité totale Z est définie comme la somme des acides dissociés dans le milieu :

$$Z + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [S^-] + [OH^-] \quad (3.9)$$

Or $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}] [H^+] [OH^-]$

donc :

$$Z \approx [HCO_3^-] + [S^-] \quad (3.10)$$

3.5.1.4. Les gaz

Supposons que la sortie de gaz est principalement composée de CO_2 et de CH_4 . En raison de la très faible solubilité du méthane, la concentration de méthane dissous est négligée et on suppose que le méthane produit sort directement du fermenteur avec un débit volumique q_M proportionnel au taux de réaction de la méthanogénèse :

$$q_M = k_6 \mu_2(S_2) X_2 \quad (3.11)$$

Le débit volumique de CO_2 , q_c peut être calculé en utilisant la loi d'Henry.

$$q_c = KLa(CO_2 - K_H P_c) \quad (3.12)$$

KLa étant le coefficient de transfert de liquide-gaz, K_H étant la constante de Henry et P_c étant la pression partielle de CO_2 .

3.5.2. Equations du modèle

Notons $\xi = [X_1, X_2, Z, S_1, S_2, C]^T$ le vecteur des variables du modèle (T désigne l'opérateur de transposition). D'après les équations (3.1), (3.2) et (3.4), on obtient le bilan de masse suivant :

$$\frac{dX_1}{dt} = (\mu_1(\xi) - \alpha D) X_1 \quad (3.13)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = D(S_{1in} - S_1) - k_1 \mu_1(\xi) X_1 \quad (3.14)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = (\mu_2(\xi) - \alpha D) X_2 \quad (3.15)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2in} - S_2) + k_2\mu_1(\xi)X_1 - k_3\mu_2(\xi)X_2 \quad (3.16)$$

$$\frac{dZ}{dt} = D(Z_{in} - Z) \quad (3.17)$$

$$\frac{dC}{dt} = D(C_{in} - C) - qc(\xi) + k_4\mu_1(\xi)X_1 - k_5\mu_2(\xi)X_2 \quad (3.18)$$

$$\mu_1 = \mu_{1max} \frac{S_1}{(S_1 + K_{s1})} \text{ (Monod)} \quad (3.19)$$

$$\mu_2 = \mu_{2max} \frac{S_1}{\left(S_2 + K_{s2} + \left(\frac{S_2^2}{KI2} \right) \right)} \text{ (Haldane)} \quad (3.20)$$

$$qc(\xi) = KLa(C + S_2 - Z - K_H Pc(\xi)) \quad (3.21)$$

$$q_M(\xi) = k_6\mu_2(S_2)X_2 \quad (3.22)$$

$$Pc(\xi) = \frac{\phi - \sqrt{\phi^2 - 4K_H P_T (C + S_2 - Z)}}{2K_H} \quad (3.23)$$

$$\phi = C + S_2 - Z + K_H P_T + \frac{k_6}{KLa} \mu_2(\xi)X_2 \quad (3.24)$$

$$Bic = Z - S_2 \quad (3.25)$$

$$CO_2 = C - Z + S_2 \quad (3.26)$$

$$pH(\xi) = -\log_{10} \left(K_b \frac{C - Z + S_2}{Z + S_2} \right) \quad (3.27)$$

avec :

S_{1in} (gDCO/l), S_{2in} (gDCO/l), C_{in} (mmol/L) et Z_{in} (mmol/L) sont les concentrations de l'influent de S_1 , S_2 , C et Z respectivement.

Le modèle peut être réécrit sous une forme matricielle plus générale :

$$\frac{d\xi}{dt} = Kr(\xi) - D\xi - Q + F \quad (3.28)$$

$$\xi = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ S_1 \\ S_2 \\ C \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

$$r(\xi) = \begin{bmatrix} \mu_1(\xi)X_1 \\ \mu_2(\xi)X_2 \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

$$K = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ -k_1 & 0 \\ k_2 & -k_3 \\ k_4 & k_5 \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

$$F = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ DZ_{in} \\ DS_{1in} \\ DS_{2in} \\ DC_{in} \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

$$Q = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ q_c(\xi) \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

$$D = \begin{bmatrix} \alpha D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha D & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

Le paramètre $0 \leq \alpha \leq 1$ reflète l'hétérogénéité du processus. Il a été introduit par les auteurs Bernard et al., 2002 dans le but de modéliser la rétention de biomasse : $\alpha = 0$ correspond à un réacteur à rétention totale de biomasse (par exemple, une séparation membranaire) tandis que $\alpha = 1$ correspond à un réacteur continu idéal sans système de rétention de biomasse. Dans le cas du lit fixe, une partie seulement de la biomasse est retenue. Dans les travaux de Bernard et al., 2002, $\alpha=0.5$.

3.6.Modèle Hydrodynamique

L'objectif de cette section est de montrer la structure principale et les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur à lit fixe. Pour modéliser le comportement de la phase liquide du digesteur à échelle de laboratoire en 3 positions avec l'entrée et la sortie, on a proposé une série de compartiments *CSTR* interconnectés.

Nous avons d'abord considéré trois *CSTR* en série de telle sorte que chaque point d'échantillonnage représente la sortie d'un *CSTR*. Puis, dans la mesure où nous n'avons finalement travaillé qu'avec deux points de mesure, nous avons réduit le nombre de compartiments à deux sans perdre significativement en performances de modélisation. En

plus, rappelons que le lit fixe dans nos expériences est seulement compris entre les points 1 et 3, là où on a de la biomasse. Dans les compartiments juste à l'entre et juste à la sortie il n'y a ni du lit, ni du support, ni de la biomasse. Si on veut modéliser la répartition axiale c'est justement dans le lit fixe et c'est pour ça qu'on a pris en compte ces points. En outre les caractéristiques du point 1 sont les mêmes qu'à l'entrée, et celles du point 3, sont les mêmes qu'à la sortie, ou au moins très proches. Par conséquent, afin de réduire la complexité du modèle, nous avons décidé de travailler uniquement avec deux *CSTR* en série. Ainsi, nous proposons un modèle de mélange de liquide constitué de deux régions qui sont supposées être parfaitement mélangées avec une recirculation des substrats et des biomasses ($\alpha = 1$) (Voir la figure 3.16).

Ce modèle suppose que le volume entier peut être divisé en deux volumes égaux : ($V1 = 222.5L$ et $V2 = 222.5L$), la somme de ces deux volumes correspond au volume total du réacteur. Le flux d'entrée était $Q_{in} = 5L / h$. Les bilans de masse de chaque compartiment sont décrits comme suit :

$$\text{Le bilan de masse dans } CSTR1 : V1 \frac{dC_{1j}}{dt} = Q_{in} \times C_{in,j} + Q_r \times C_{2j} - (Q_{in} + Q_r) \times C_{1j} \pm R(C_{1j}) \quad (3.35)$$

$$\text{Le bilan de masse dans } CSTR2 : V2 \frac{dC_{2j}}{dt} = (Q_{in} + Q_r) \times C_{1j} - (Q_{in} + Q_r) \times C_{2j} \pm R(C_{2j}) \quad (3.36)$$

avec j représente l'indice des différents composants impliqués dans le bilan de masse, et le terme $R(C_j)$ représente la réaction biologique du composant j à chaque compartiment.

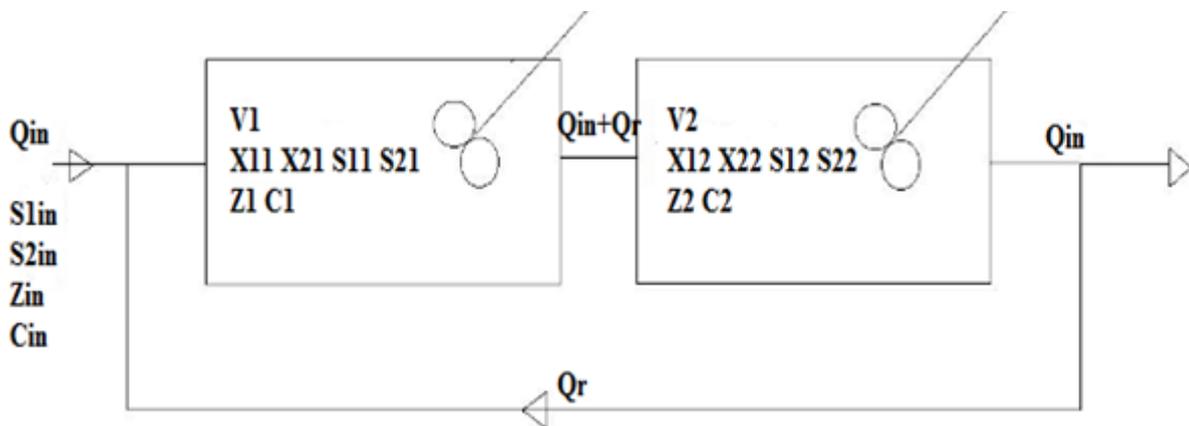


Figure 3.16: Structure des compartiments dans le modèle proposé

Cette section est consacrée à l'élaboration d'un modèle tenant compte des caractéristiques hydrodynamiques. Le modèle proposé est basé sur le modèle réduit pour les processus de digestion anaérobie proposé et validé expérimentalement par Bernard et al., 2002. Considérons le système d'équations du modèle AM2 sans rétention de biomasse ($\alpha = 1$), présenté dans la section 3.5.2.

Et rappelons que l'alcalinité totale (AT) est définie comme suit :

$$[AT] = [Cat] - [An] \quad (3.37)$$

Où $[Cat]$ et $[An]$ représentent les concentrations des cations et des anions respectivement qui ne sont pas affectés par le processus de digestion anaérobie.

Il est important de noter que la forte concentration d'ions Z est liée à l'alcalinité totale (AT) par la relation $Z = AT + 5 \text{ mmol/L}$, mais seulement à pH proche de 7 (Alcaraz Gonzalez et al., 2002). Comme c'est le point de fonctionnement normal dans le processus de digestion anaérobie, Z est souvent confondu avec l'alcalinité.

En se référant à l'équation du modèle AM2 qui fait l'hypothèse qu'à l'équilibre $Z=Z_{in}$ (Equation 3.17), on considère que l'alcalinité Z comme associé à des espèces non-réactives. Pour cette raison, la modification de la dynamique de Z doit être prise en compte pour montrer la distribution de l'alcalinité le long du réacteur. Ce point sera étudié plus en détail dans la section 5.

3.7. Identification du modèle

3.7.1. Identification des paramètres du modèle à partir des résultats expérimentaux

L'identification paramétrique a été largement étudiée dans la littérature (J.H. Seinfeld 1969; Thomas 1971; Ljung 2007; Peifer et Timmer 2007).

Les modèles dynamiques des bioprocédés sont essentiellement non linéaires et les paramètres du modèle peuvent être fortement corrélés entre eux. L'étude de l'identifiabilité des paramètres avant leur estimation est une tâche nécessaire. Il existe des méthodes non linéaires pour tester l'identifiabilité de ces modèles tels que les méthodes de développement en série (séries de Taylor, séries génératrices). Bernard et al., 2002 ont réalisé une étude systématique d'identification des paramètres sur base d'un réacteur à lit fixe du LBE de l'INRA à Narbonne. Cette procédure d'identification est appliquée à l'AM2 : Le modèle a été réécrit de façon qu'à

l'équilibre les sorties ont été exprimées en fonction des autres variables, après ils ont appliqué les régressions linéaires des moindres carrés pour estimer les paramètres du modèle.

La première approche pour identifier les paramètres d'un modèle est de trouver l'ensemble de paramètres qui minimise les critères globaux en fonction de l'erreur entre les valeurs simulées qui donnent le meilleur ajustement du modèle avec les données mesurées. On suppose qu'un certain nombre de variables d'état d'un modèle sont disponibles à la mesure ; sur la base de la structure du modèle (identifiabilité structurelle) ou sur la base du type et de la qualité des données disponibles (identifiabilité pratique), on peut s'attendre à pouvoir attribuer une valeur unique à chaque paramètre du modèle via l'estimation paramétrique. Dans le cas de l'identifiabilité structurelle, on examine si, dans le cas de mesures idéales (mesures continues non bruitées qui s'ajustent parfaitement au modèle), tous les paramètres du modèle étudié sont identifiables (Dochain et VANROLLEGHEM 1995). L'identifiabilité pratique est complémentaire de l'identifiabilité structurelle, en ce sens que l'on s'intéresse maintenant à l'impact de la qualité et de la quantité des données expérimentales disponibles (on ne considère plus des mesures idéale) sur l'identifiabilité des paramètres du modèle étudié. Un modèle peut être structurellement identifiable mais peut s'avérer non identifiable dans la pratique vue le nombre limité et la pauvre qualité des données expérimentales.

Dans notre cas, on retrouve toujours les mêmes optimaux à partir de conditions initiales différentes sur les paramètres, on peut donc déduire que le modèle doit être identifiable.

Dans ce travail, nous avons utilisé le solveur FMINCON sous MATLAB pour l'optimisation des paramètres. Le système des équations est résolu par la méthode de Runge-Kutta (ODE 45). Le tableau 3.3 récapitule les paramètres cinétiques et les coefficients de rendement estimés du modèle proposé

Tableau 3-3: Estimations des paramètres cinétiques et des coefficients de rendement

Paramètre	Définition	Valeurs (Bernard <i>et al.</i> , 2002)	Valeurs estimées du modèle proposé	Valeurs estimées après la modification	Unités
k_1	Rendement de la dégradation du substrat	42.14	28.35	4.10	g/g
k_2	Rendement de production des AGV	116.5	186.45	86.45	mmol/g
k_3	Rendement de dégradation des AGV	268	58.25	165.11	mmol/g
k_4	Rendement de production de CO ₂	50.6	50.16	50.16	mmol/g
k_5	Rendement de production de CO ₂	343.6	291.94	336.64	mmol/g
k_6	Rendement de production de CH ₄	453	453	453	mmol/g
μ_{1max}	Taux de croissance maximal de la population acidogène	1.2	1.96	1.96	d ⁻¹
μ_{2max}	Taux de croissance maximal de la population méthanogène	0.74	1.14	2.86	d ⁻¹
K_{s1}	Constante de demi-saturation	7.52	8.16	6.37	g/l
K_{s2}	Constante de demi-saturation	9.28	14.44	49.64	mmol/l
K_{I2}	Constante d'inhibition	256	416.77	416.77	mmol
K_{hyd}	Constante d'hydrolyse	-	-	10	d ⁻¹

3.7.2. Etude de sensibilité

L'analyse de sensibilité a été beaucoup appliquée pour déterminer l'impact des paramètres sur les variables des modèles et identifier les paramètres dominants.

Dans cette section, nous étudions la sensibilité du modèle par rapport à ses paramètres.

Différentes approches sont possibles pour déterminer les fonctions de la sensibilité $\frac{\partial y_i}{\partial p_i}$

Nous utilisons l'indice de sensibilité de (Dochain et Vanrolleghem, 2001) présenté dans le chapitre 3.

Le facteur de déviation Δp_i a été fixé à 20% pour tous les calculs de sensibilité. L'influence des paramètres sur le modèle proposé est présentée dans la Figure 3.17.

La concentration initiale des biomasses méthanogènes (X_{02}) et celle de l'alcalinité Z (Z_0) influencent les variables de bicarbonate et de S_2 . Ce résultat peut être interprété par le fait que les bactéries méthanogènes (via la consommation des AGVs) et l'alcalinité Z joue un rôle important dans le pH du réacteur.

Les résultats de l'analyse de sensibilité pour les paramètres cinétiques sont résumés aussi dans la Figure 3.17. En général, les paramètres de croissance des groupes bactériens X1 et X2 surtout μ_{1max} , sont les facteurs auxquels le modèle est le plus sensible.

En outre, le paramètre décrivant la cinétique de Haldane influence les AGVs : la constante de demi-saturation associée à S_2 , K_{s2} , a un impact important sur S_2 .

L'influence du paramètre d'inhibition K_{i2} sur S_2 est très faible par rapport aux autres paramètres.

Les paramètres k_1 et k_2 responsable de la dégradation de S_1 et de la production de S_2 respectivement ont un impact sur S_2 . Les fonctions de sensibilité sur les AGVs par rapport au k_1 sont inversement proportionnelles à la fonction de sensibilité sur la même sortie par rapport au k_2 . En outre, le paramètre k_3 associé à la consommation des AGVs a un impact plus important par rapport aux k_1 et k_2 .

En nous appuyant sur l'étude de sensibilité on peut conclure que les paramètres influençant S_2 sont : μ_{1max} , μ_{2max} , K_{s2} , k_1 , k_2 et k_3 ce résultat concorde avec les résultats de sensibilité réalisés dans Bernard et al., 2002. En plus, la concentration initiale des bactéries méthanogènes (X_{02}) a un impact important sur S_2 , ce résultat concorde également aux résultats trouvés dans Kalyuzhnyi et al., 1996 qui ont confirmé que les concentrations initiales des bactéries méthanogènes utilisés dans leur modèle, influencent les sorties du modèle.

D'autre part, on a montré que les paramètres k_5 et k_6 avaient très peu d'influence sur S_2 . En outre, les paramètres influençant S_2 sont ceux qui influencent le bicarbonate plus la concentration initiale de l'alcalinité Z (Z_0).

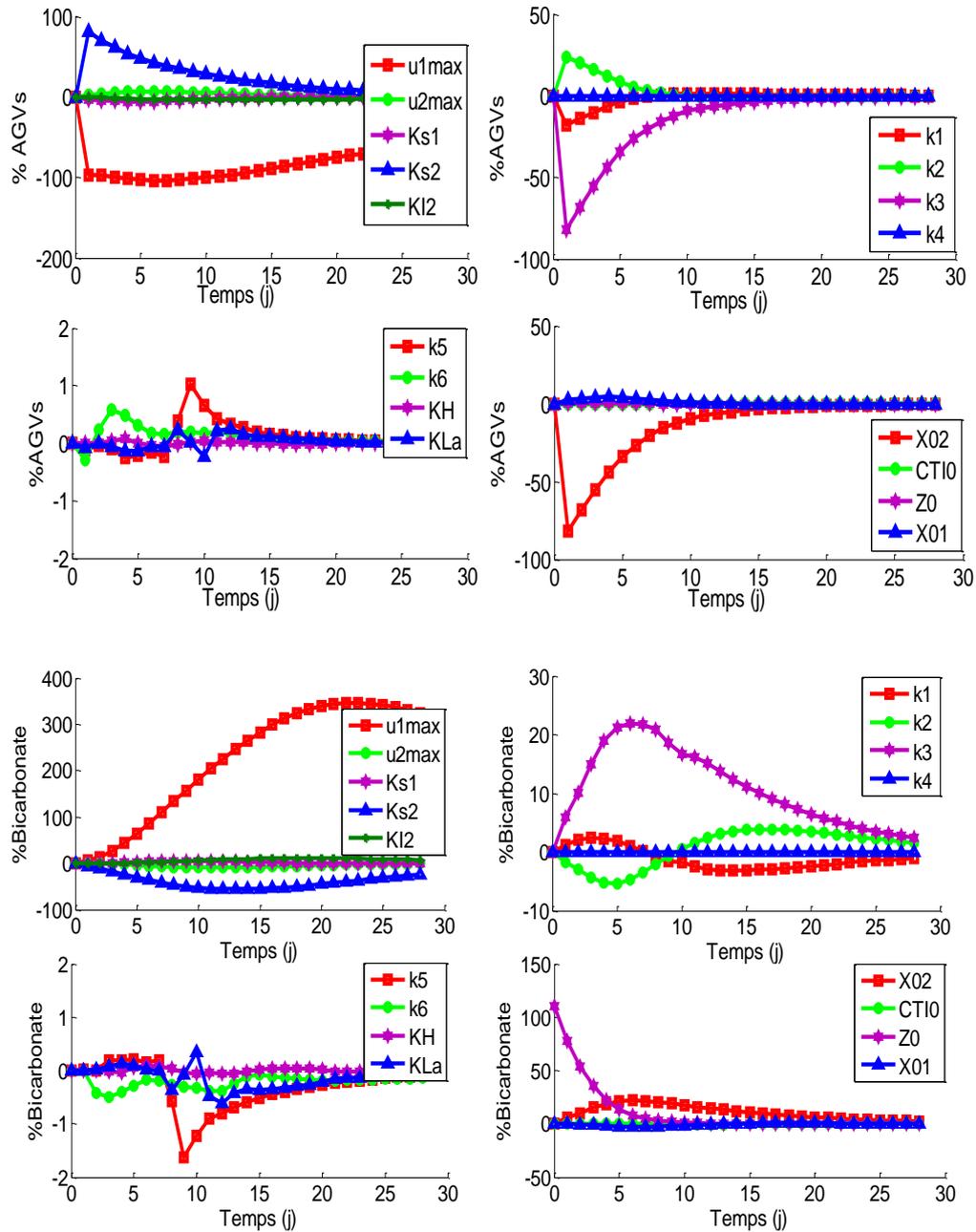


Figure 3.17: Sensibilité du modèle par rapport à ses paramètres. Les variations de l'indice de sensibilité des AGVs et du bicarbonate sont présentées par rapport à la déviation du paramètre considéré

3.8.Résultats et discussions

Dans les expériences que nous avons menées et qui sont réalisées sur un réacteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant traitant la vinasse de tequila, les variables rentrant dans le calcul de l'alcalinité sont axialement réparties. Les figures (3.18-3.19-3.20-3.21) montrent la répartition spatiale de l'alcalinité, du bicarbonate, du pH et des AGVs totaux en deux positions du réacteur. Rappelons en effet que les échantillons ont été prélevés dans 3 emplacements spatiaux : Bas (position1), milieu (position2) et le sommet du réacteur (position3) avec l'entrée et la sortie, mais pour démontrer la répartition spatiale, nous n'avons pris que les profils pour les vannes 1 et 3. Nous avons donc choisi de considérer seulement deux positions (1 et 3) séparées par 50 cm. Elles sont manifestement suffisantes pour montrer la distribution axiale des différentes variables.

La figure 3.18 montre que la répartition des AGVs totaux le long de la hauteur du réacteur est observé expérimentalement, les concentrations des AGVs diminuent du bas vers le haut.

Les concentrations en position 1 et en position 3 diffèrent de façon significative indiquant que la plupart des activités bactériennes est située dans la partie supérieure du réacteur : La diminution des concentrations des AGVs du bas vers le haut indique que la méthanogenèse est plus intense dans la partie supérieure du réacteur. Comme cette diminution peut être attribuée à l'effet hydrodynamique dans le réacteur à lit fixe.

Le comportement des AGVs est lié à la répartition des taux de dégradation qui sont probablement différents dans chaque section du réacteur. Cette tendance est conforme aux résultats du modèle de Yang et al., 2015 dans un réacteur EGSB : Les auteurs ont confirmé que l'influent est réparti de manière uniforme dans toute la section transversale du réacteur. Le lit de boue était un lit poreux et fournissait une résistance à l'écoulement à l'influent, ce qui entraînait une amélioration supplémentaire de la distribution de l'influent. En raison de la distribution de l'influent, un flux piston est bien créé dans le réacteur (Yang et al., 2015).

Une comparaison des concentrations des AGVs mesurées et prédites au point bas (position 1) et au sommet (position 3) du réacteur montre des tendances similaires. Les AGVs ont été prédits avec une bonne précision et le modèle proposé reproduit adéquatement les mesures. La production des AGVs au cours du temps (durant les 15 premiers jours) était moins stable puis elle a diminué et le gradient était clairement observé du bas vers le haut. Il est à noter que certaines mesures des AGVs ont montré une variabilité et c'était à cause de la variation de la recirculation.

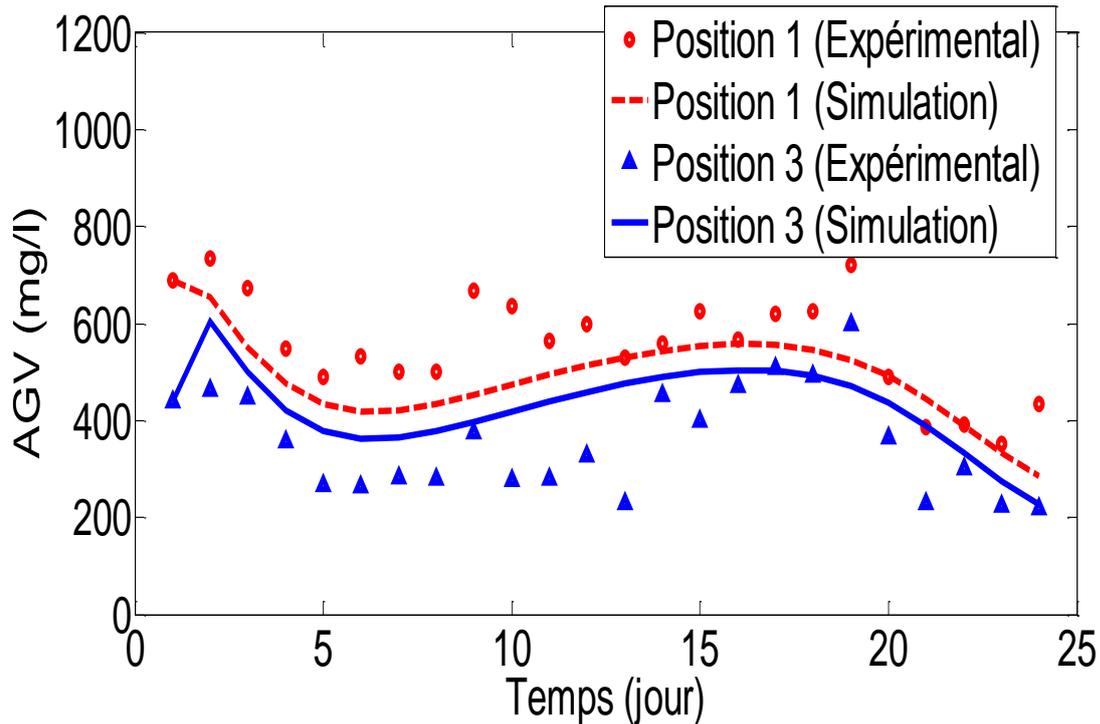


Figure 3.18: Comparaison des concentrations mesurées et prédites des AGVs (mg/L)

La figure 3.19 montre également la répartition du pH le long de la hauteur du réacteur. A l'intérieur du lit fixe, les valeurs de pH ont été observées dans l'intervalle de 7,2-7,55. Cet intervalle de pH permet de conclure qu'une performance appropriée de la phase méthanogène a été atteinte. Le pH a augmenté du bas (position 1) vers le haut (position 3). Une comparaison du pH mesuré et prédit montre également un accord raisonnable avec un écart de 0.89 %. Cependant, les prédictions ont révélé des écarts au premier jour et le pH a été sous-estimé. On peut attribuer cette sous-estimation soit à des problèmes d'initialisation des variables, soit à des phénomènes non modélisés : En considérant le pH comme une variable, plusieurs types d'inhibition peuvent apparaître lors de la digestion anaérobie à cause de l'accumulation de produits intermédiaires or dans l'AM2, le pH est calculé à partir de l'équilibre acide/base en négligeant toute sorte d'inhibition.

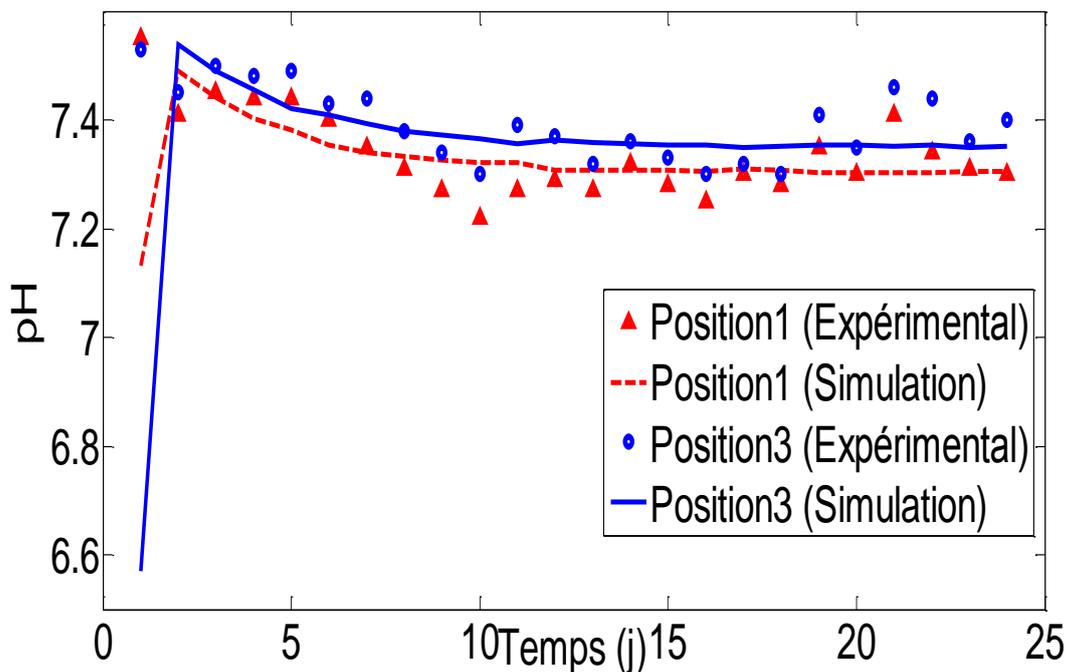


Figure 3.19: Comparaison des valeurs mesurées et prédites du pH (sans dimension)

Afin d'assurer la stabilité d'un digesteur, deux objectifs de contrôle ont été proposés en termes d'alcalinité. Le premier établit que l'alcalinité totale doit être supérieure ou égale à $3 \text{ gCaCO}_3/\text{l}$ (*i.e.*, 60 mEq/l). Le deuxième établit que le rapport AI/AT doit être inférieur ou égal à 0,3 (Bernard et al., 2000). D'autres auteurs suggèrent que c'est le rapport AI/AP qui doit être égal ou inférieur à 0,3 (Ripley *et al.*, 1986).

L'alcalinité présente un facteur important qui affecte le processus. Dans ce travail, $\text{AT} \geq 60 \text{ mEq/L}$ jusqu'au jour 21 puis elle a diminué. On note que les AGVs ont également diminué à partir du jour 21. Au cours de la dernière semaine d'expériences, nous avons observé une diminution significative des mesures du bicarbonate, ce qui a été influencé par la diminution des AGVs au cours de la même période. L'effet combiné de la diminution de ces deux variables ; AGVs et bicarbonate ; n'était pas seulement la diminution de l'AT elle-même, mais aussi une perte relative du degré de répartition spatiale. En fait, au cours de la dernière semaine l'AT était d'environ 40 mEq/L , et sa répartition spatiale a été effectivement réduite. Expérimentalement, la répartition axiale de l'AT a été observée. Par contre, le modèle proposé ne prévoit pas de gradient de concentration pour Z (voir la figure 3.21). Ceci est dû au fait que l'AM2 considère l'alcalinité Z comme associée à des espèces non-réactives (voir Equation 3.17). En conséquence, le gradient de bicarbonate simulé n'est pas été suffisamment

prononcé (voir Figure 3.20) en raison du lien entre le bicarbonate et Z. En effet, la concentration de bicarbonate présente environ 70% de Z et 20% d'AGVs.

Pour le bicarbonate, le gradient de concentration a été observé et a été bien prédit avec le modèle proposé bien que surestimé au cours des derniers jours, cf. Figure 3.20.

En ce qui concerne la diminution des mesures de bicarbonate et de l'alcalinité Z, il y a seulement deux conditions qui peuvent faire changer les bicarbonates (et Z) d'une façon importante : le pH et la pression. En regardant la Figure 3.19, le pH ne change pas de manière significative durant la dernière semaine. Donc une diminution de la pression peut expliquer ce qui se passe durant la dernière semaine. A son tour, cette diminution de pression peut s'expliquer probablement pour un décolmatage ou un entretien du système de gaz. D'une autre part, l'entretien du système d'ultrafiltration pour Anasense/AppliTek se fait de façon automatique de temps en temps et ça peut aussi affecter la pression de tout le système. Donc on peut contribuer la surestimation du bicarbonate et de Z probablement à une diminution de la pression.

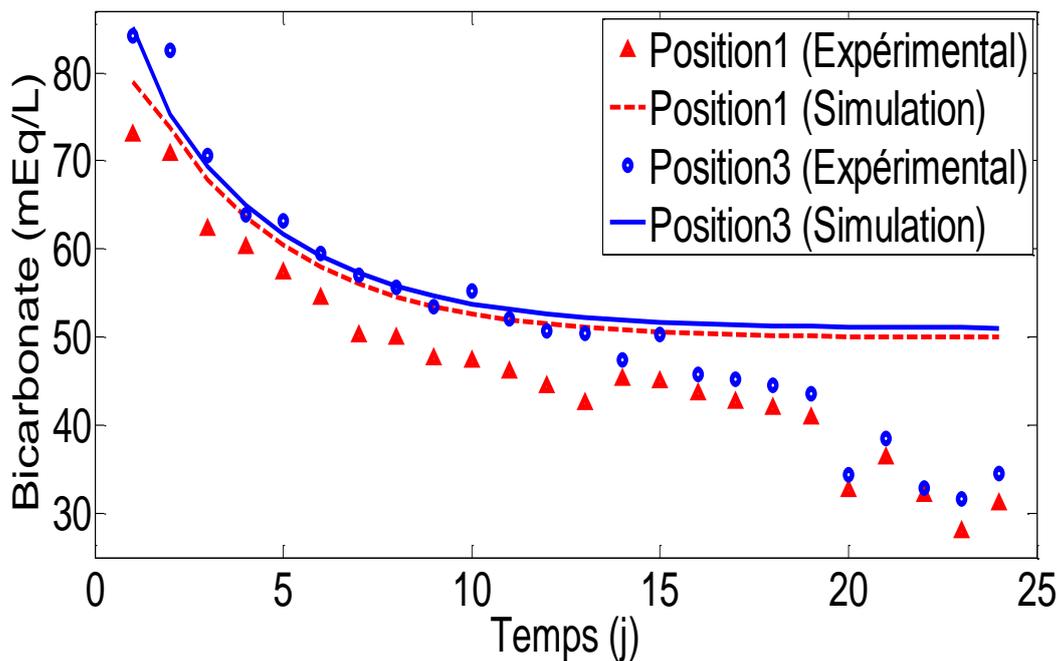


Figure 3.20: Comparaison des concentrations mesurées et prédites du bicarbonate (mEq/L)

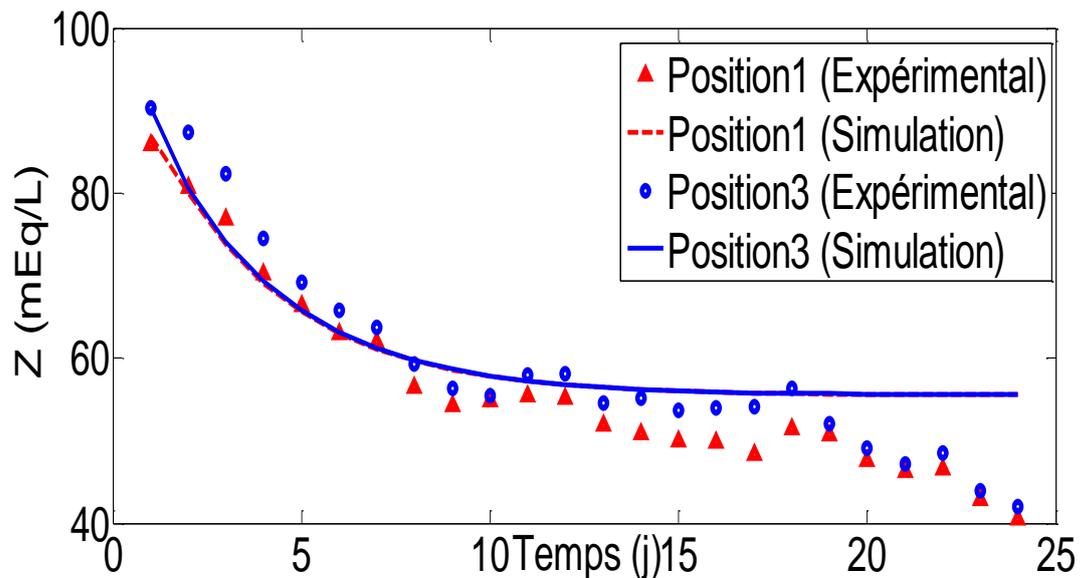


Figure 3.21: Comparaison des concentrations mesurées et prédites de l'alcalinité (mEq/L)

La variabilité spatiale de l'alcalinité à l'intérieur du réacteur suggère que les interactions physicochimiques et les équilibres sont influencés par l'effet hydrodynamique.

Le modèle proposé a été capable de simuler les gradients de concentration des AGVs, de pH et de bicarbonate dans le réacteur. Cependant, pour Z, nous avons souligné l'absence de répartition axiale. Afin de corriger cette absence, nous proposons une modification du modèle en adaptant une nouvelle version d'AM2 qui a été développée par Hassam et al., 2015. Cette modification rend Z une espèce réactive alors que ce n'était pas le cas dans l'AM2 original. Nous utilisons cette modification dans la section suivante pour évaluer si elle permet d'améliorer les prédictions du modèle.

3.9. Modification de l'AM2 : Introduction de l'étape d'hydrolyse et de la libération de l'azote ammoniacal dans l'AM2

Des travaux récents ont porté sur le développement d'un nouveau modèle dynamique pour bioréacteur membranaire (BRM) anaérobie basé sur la modification du modèle AM2 et l'intégration d'une nouvelle variable SMP (Produits Microbiens Solubles) Benyahia et al., 2012. Fekih Salem et al., 2014 ont également présenté une version modifiée de l'AM2 où l'étape d'hydrolyse a été introduite.

Rappelons que le modèle de Kiely et al., 1997 a été développé pour modéliser la co-digestion anaérobie des fractions organiques des déchets municipaux (déchets alimentaires) associées à

des boues primaires. Ils ont considéré que la dynamique des cations (autre que NH_4^+ et H^+) dépend de la biomasse acidogène X_a tel que:

$$\frac{dZ}{dt} = D(Z_{in} - Z) + \mu_a X_a Y_Z \quad (3.38)$$

où Z représente la concentration des cations dans l'effluent, Z_{in} représente la concentration des cations dans l'influent (autre que NH_4^+ et H^+), Y_Z représente le coefficient de rendement des cations et μ_a représente le taux spécifique de croissance de la biomasse acidogène.

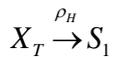
En ce qui concerne notre modèle, la première modification consiste à inclure l'étape d'hydrolyse qui décrit la dégradation en substances organiques solubles du substrat particulaire tel que les lipides, les polysaccharides et les protéines pouvant provenir de biomasse en suspension (Cedeño, 1995).

En fait, les vinasses sont pauvres en protéines, mais elles ont une teneur élevée en matières organiques, en particulier des protéines à partir de résidus de cellules de levure (Nitayavardhana et al., 2013 ; Marcia Luciana et al., 2006).

Ensuite, nous avons introduit dans le modèle AM2 l'ammonium libéré de l'hydrolyse des protéines afin de considérer sa contribution à l'alcalinité. Dans l'AM2, trois composants contiennent de l'azote : le substrat dégradé S_I , dont la teneur en azote est NS_I , la biomasse acidogène (X_I) et la biomasse méthanogène (X_2) dont la teneur en azote est N_{bac} .

Ainsi, nous ajoutons une variable d'état supplémentaire (X_T), comprenant les substrats particuliers liés aux polysaccharides, aux protéines et aux lipides.

L'hydrolyse de X_T dans l'AM2 peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



Le système différentiel décrit précédemment a ainsi été modifié en ajoutant une nouvelle équation différentielle décrivant le bilan de masse X_T :

$$\frac{dX_T}{dt} = D(X_{Tin} - X_T) - k_{hyd} X_T \quad (3.39)$$

Où k_{hyd} représente la constante d'hydrolyse ($jour^{-1}$).

La dynamique de S_I a été modifiée est comme suit :

$$\frac{dS_{I\text{modifiée}}}{dt} = D(S_{Iin} - S_I) - k_1 \mu_1(S_I) X_1 + k_{hyd} X_T \quad (3.40)$$

Concernant la dynamique de l'alcalinité Z , on a introduit la dynamique de la concentration d'azote inorganique. L'azote ammoniacal n'a pas été inclus comme une variable d'état

supplémentaire, mais la dynamique de la libération de N a été incluse dans l'équation différentielle de l'équilibre de masse de l'alcalinité Z tel que :

$$\begin{aligned} \frac{dZ_{\text{modifiée}}}{dt} = & D(Z_{in} - Z) + [k_1 N_{S1} - N_{bac}] \mu_{1\max} \frac{S_1}{S_1 + K_{s1}} X_1 - N_{bac} \mu_{2\max} \frac{S_2}{S_2 + K_{s2} + \frac{S_2^2}{K_{I2}}} X_2 \\ & + k_{d1} N_{bac} \mu_{1\max} X_1 + k_{d2} N_{bac} \mu_{2\max} X_2 \end{aligned} \quad (3.41)$$

Où N_{bac} et N_{S1} représentent la teneur en azote des bactéries et du substrat S_1 respectivement, k_{d1} et k_{d2} représente la constante de désintégration, elle a été estimée à 10% des taux de croissance bactérienne maximum, respectivement $\mu_{1\max}$ et $\mu_{2\max}$.

Après l'introduction de ces modifications, nous optimisons de nouveau le modèle et les paramètres estimés sont présentés dans le tableau 3.3. Après la modification du modèle, certains paramètres ont varié. La variation des valeurs des paramètres obtenus par ajustement reflète uniquement l'effet de la modification du modèle. Ces changements peuvent paraître importants dans certains cas mais ces changements proviennent de l'introduction de la nouvelle variable X_T dans le modèle. Premièrement, la diminution de k_1 et K_{s1} signifie qu'une partie seulement du substrat organique est disponible pour une dégradation immédiate par la biomasse X_1 . Ainsi, le substrat organique restant est considéré dans le bilan DCO en ajoutant X_T . En conséquence, la production de S_2 par dégradation de S_1 est plus faible, ce qui se traduit par une diminution de k_2 et une augmentation de K_{s2} . D'autre part, la consommation de S_2 par la biomasse X_2 est plus rapide en raison de l'augmentation de k_3 et de $\mu_{2\max}$. En ce qui concerne les AGVs et le carbone total inorganique C, il est important de rappeler qu'ils jouent un rôle important dans l'alcalinité. Ainsi, les nouvelles valeurs de k_3 et $\mu_{2\max}$ sont adoptées pour mieux ajuster le modèle aux données expérimentales d'alcalinité.

Les prédictions des profils de l'alcalinité sont bien améliorées et le gradient est clairement observé du bas vers le haut : Le même comportement est observé pour le bicarbonate. En outre, le gradient de bicarbonate est plus prononcé (voir les figures 3.22-3.23).

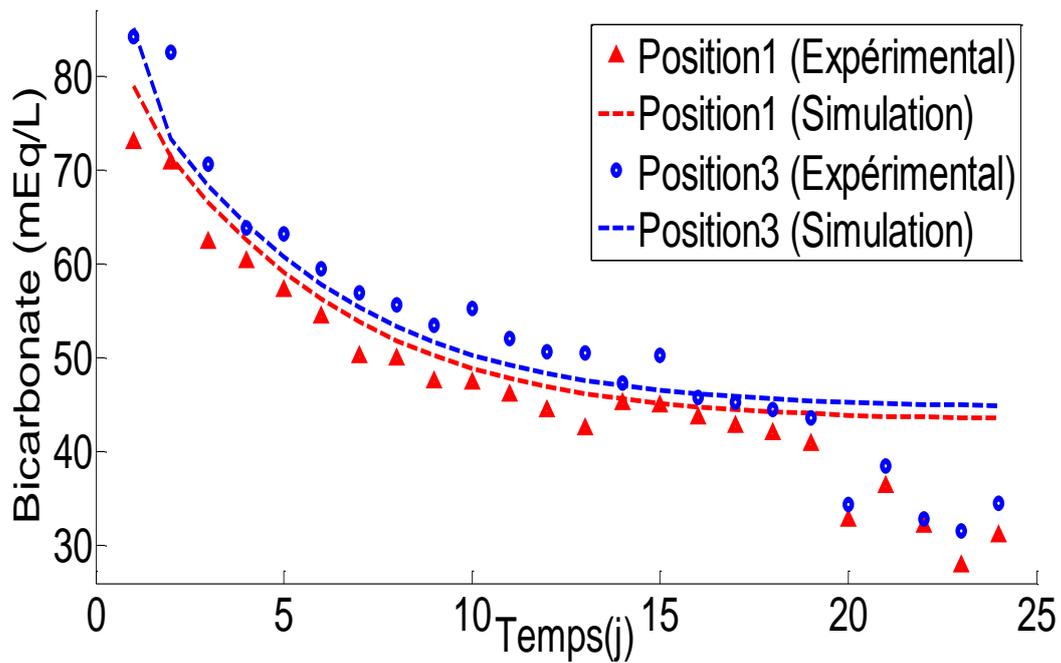


Figure 3.22 : Comparaison des concentrations mesurées et prédites du bicarbonate après les modifications du modèle

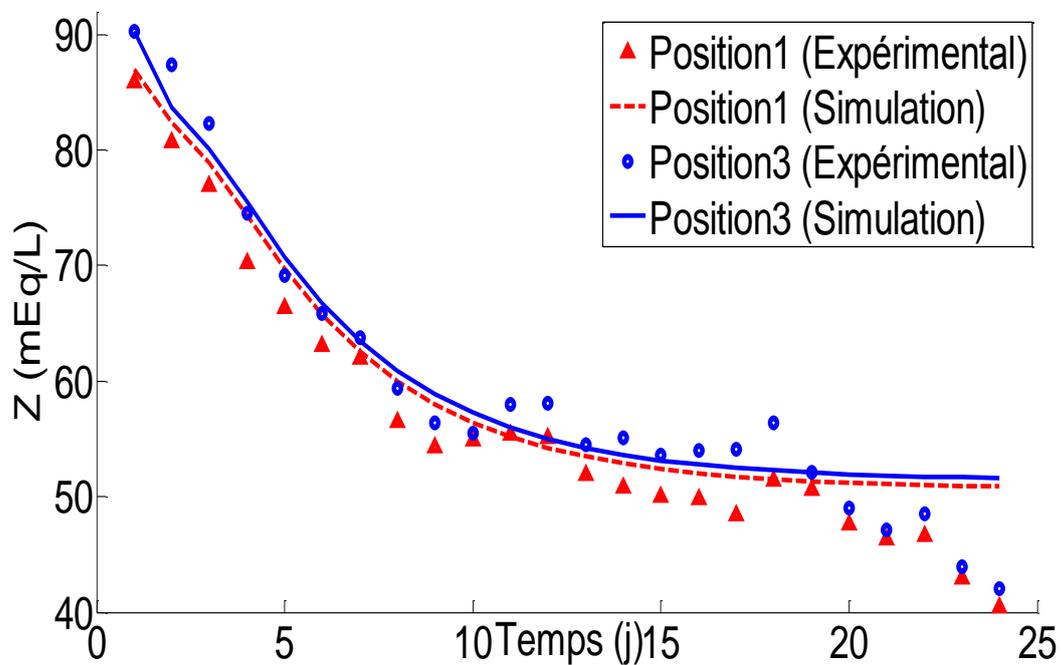


Figure 3.23: Comparaison des concentrations mesurées et prédites de l'alcalinité (mEq/L) après les modifications du modèle

Le modèle proposé avec la modification qui tient compte du rôle de l'azote dans la dynamique de Z améliore la répartition des phénomènes physico-chimiques concernant l'alcalinité. L'alcalinité et le bicarbonate sont prédits avec une bonne précision. En effet, l'écart du bicarbonate est de 3.76 % après l'introduction des modifications tandis qu'il était de 10.22 % pour l'AM2 original.

Rappelons que le pH dans *AMOCO* est calculé à partir de l'équilibre acide/base. Le gradient du pH dépend essentiellement du gradient de bicarbonate : d'après la figure 3.24 on remarque que le gradient du pH devient également plus prononcé et il est toujours bien prédit avec le modèle proposé. L'écart est de 0.82 % et il est inférieur à celui de l'AM2 original.

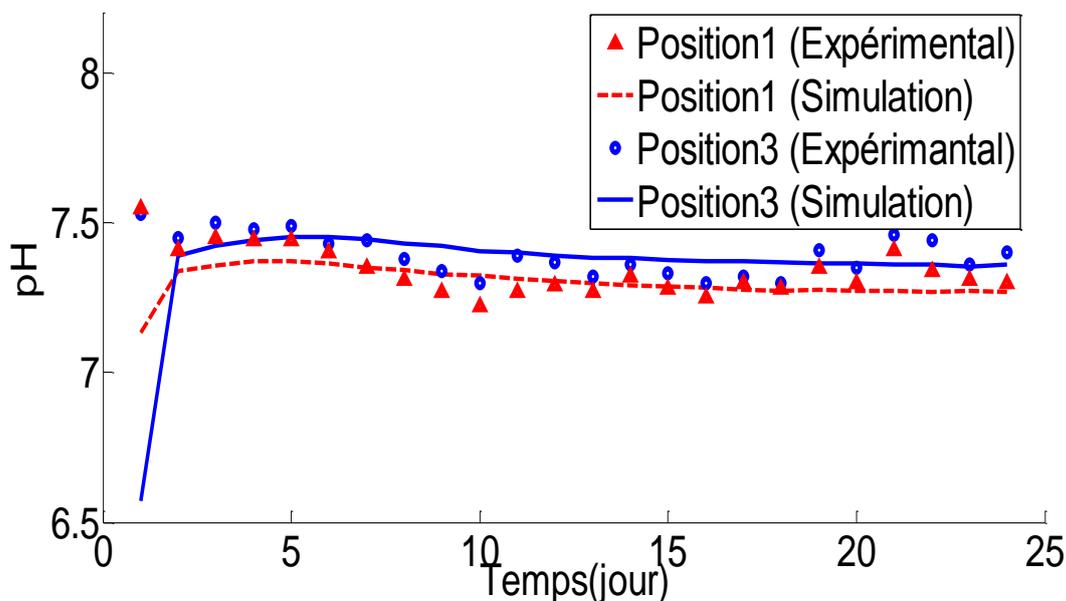


Figure 3.24: Comparaison des valeurs mesurées et prédites du pH (sans dimension) après les modifications du modèle

3.10. Conclusion

Dans ce chapitre nous proposons un modèle hydrodynamique simple basé sur les réacteurs en série qui décrivent une série de deux compartiments CSTR connectés avec un flux de recirculation. Contrairement au modèle de Bernard et al., 2002, qui suppose un mélange idéal dans le réacteur et donc une répartition homogène des composants dans le réacteur, le modèle développé est capable de prédire l'existence de gradients des AGVs, de pH et de bicarbonate

le long de la hauteur du réacteur avec une très bonne précision. Pour l'alcalinité, l'absence de gradient est due à l'absence de réactions biologiques. Cependant, en se référant à la modification proposée dans (Hassam et al., 2015) à la dynamique de Z en ajoutant la dynamique de la concentration en azote inorganique, les prédictions de l'alcalinité sont améliorées. Le modèle mathématique proposé peut simuler correctement les variables dans le réacteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant et le modèle d'équilibre de masse peut être utilisé pour prédire l'hydrodynamique du réacteur.

Conclusion générale

Dans le procédé de la digestion anaérobie, un grand nombre de populations microbiennes interviennent dans la dégradation de la matière organique. C'est en fait un procédé complexe. De nombreux modèles de la digestion anaérobie ont été proposés dans la littérature pour étudier l'aspect hydraulique, hydrodynamique ainsi que le couplage entre l'hydrodynamique et la biologie.

L'objectif principal de ce travail est la contribution au développement d'un modèle hydrodynamique permettant de prédire la répartition spatiale des espèces impliquées dans l'alcalinité. Le présent travail s'est principalement intéressé à la modélisation des réacteurs anaérobies à lit fixe. Il a visé principalement l'étude des interactions entre hydrodynamique, cinétiques biologiques et phénomènes physico-chimiques.

Dans le premier chapitre, nous proposons une étude bibliographique sur la modélisation de la digestion anaérobie et la modélisation hydrodynamique des réacteurs anaérobies. Nous mettons l'accent sur la nécessité de disposer de modèles « simples » afin d'avoir des calages robustes des paramètres permettant de faire de bonnes prédictions.

Le deuxième chapitre concerne le couplage du modèle cinétique ADM1 et du modèle piston avec dispersion axiale. Nous décrivons comment le modèle couplé a été intégré sous le logiciel COMSOL Multiphysics. Nous avons suivi une procédure à deux étapes pour vérifier l'applicabilité de COMSOL Multiphysics. L'effet de certains paramètres opérationnels comme le temps de séjour hydraulique sur les performances du réacteur a été étudié. Pour valider le modèle couplé, nous avons recours aux données « benchmarkées » fournies par le Laboratoire de Biotechnologie et l'environnement (LBE) de Narbonne, France. Une étude de sensibilité est réalisée pour déterminer les paramètres qui ont le plus grand impact sur le modèle. Dans l'ensemble de ces paramètres, on trouve les vitesses maximales de consommation du substrat ($K_{m,i}$) des substrats solubles. Un calage « manuel » est mené pour fixer les paramètres du modèle. Le modèle de simulation donne une bonne concordance entre les profils simulés et mesurés des AGVs et de la Demande Chimique de l'Oxygène (DCO). Toutefois, cette concordance ne garantit pas que le modèle soit « identifiable ».

Le troisième chapitre a pour objectif de contribuer au développement d'un modèle hydrodynamique qui décrit l'interaction entre les cinétiques biologiques et les phénomènes physico-chimiques. Nous y développons un modèle hydrodynamique basé sur le modèle cinétique du modèle en deux étapes, dit modèle AM2. Le modèle hydrodynamique est une

interconnexion de deux réacteurs parfaitement mélangés (CSTR) avec une recirculation entre l'entrée et la sortie. Ce chapitre est divisé en deux parties : l'acquisition de données expérimentales pour la détermination des paramètres de calage du modèle et l'élaboration d'un modèle hydrodynamique et sa validation.

Les expériences ont été réalisées sur un réacteur anaérobie à flux ascendant à lit fixe avec des vinasses de tequila brutes obtenues à partir d'une usine de tequila située à Guadalajara-Jalisco, au Mexique.

L'alcalinité est définie comme le pouvoir tampon du système, qui est en fait fonction des acides et des bases faibles, des concentrations en ions forts et, bien sûr, du pH. En fait, tout l'équilibre physico-chimique doit être pris en compte. D'une part, il faut considérer que l'AGV ne participe qu'à l'équilibre chimique mais c'est un acide faible et donc, d'un point de vue équilibre de masse en phase liquide, il est évident que sa répartition spatiale est importante. D'autre part, les bicarbonates sont également en équilibre avec la phase gazeuse, et il n'est donc pas étrange que sa répartition spatiale soit moindre. Cependant elle existe, ce qui n'avait jamais été mis en évidence ! Bien qu'assez limitée, notre travail a également confirmé une distribution axiale du pH. Le fait de démontrer et de modéliser la répartition axiale des alcalinités dans un digesteur anaérobie où l'équilibre chimique est beaucoup plus rapide que les réactions biologiques, montre l'utilité de cette étude menée à l'échelle pilote. Dans cette étude expérimentale, la concentration des AGVs diminue le long du réacteur, l'AT, l'AP et le bicarbonate augmente dans le sens du flux.

Après l'identification des paramètres du modèle à partir des résultats expérimentaux, nous constatons que, contrairement au modèle AM2 de Bernard et al., 2002 qui suppose un mélange idéal dans le réacteur et donc une répartition homogène des composants, notre modèle hydrodynamique est capable de prédire l'existence de gradients des AGVs, du pH et du bicarbonate le long du réacteur avec une bonne précision. Pour l'alcalinité, l'absence de gradient est due à l'absence de réactions biologiques. Une modification de l'AM2 afin de prendre en considération des processus incluant l'étape d'hydrolyse et la libération de l'azote ammoniacal est alors proposée : la dynamique de la libération de l'azote est incluse dans l'équation différentielle de l'équilibre de masse de l'alcalinité Z. Le gradient de concentration de l'alcalinité est alors bien observé et prédit par le modèle proposé. En conclusion, le modèle hydrodynamique proposé permet de reproduire correctement les résultats expérimentaux réalisés sur un réacteur anaérobie à flux ascendant à lit fixe.

Perspectives

Le calage du modèle global sur le réacteur expérimental est une démarche méthodologique pour montrer l'intérêt d'une amélioration de la description de l'hydrodynamique, notamment en ce qui concerne la répartition axiale des espèces impliquées dans l'alcalinité. Le modèle proposé n'est pas directement extrapolable à un réacteur à l'échelle industrielle sans calage préalable du modèle hydrodynamique (i.e. détermination du taux de dispersion axiale ou Pe). Néanmoins, il est important de noter que l'étude expérimentale réalisée a été effectuée sur un réacteur pilote de longueur axiale relativement courte. Cependant, la modification proposée sur le modèle a permis de prédire la répartition axiale observée expérimentalement. A l'échelle industrielle, une répartition spatiale plus élevée est attendue et d'autres considérations doivent être prises pour mieux apprécier et étudier cet effet. Par exemple, une approche plus pratique pour modéliser ce type de systèmes est l'utilisation des équations différentielles partielles (EDP) pouvant être éventuellement résolues par collocation orthogonale.

Parmi les perspectives de cette thèse, l'utilisation de ce modèle pour la simulation des réacteurs anaérobies à lit fixe à l'échelle industrielle s'avère intéressante. D'autres études, y compris de traçage ou un suivi à l'aide des capteurs spécifiques situés à l'intérieur du réacteur, sont envisagées. Des études de répartition spatiale de la biomasse peuvent également être envisagées.

Références

- Aguilar-Garnica**, E., Alcaraz-González, V., and González-Álvarez, V., (2006). A Robust Interval Observer for a Class of PDE Biological Systems. Salvador, Brasil. XII Latin American Congress on Automatic Control, CLCA
- Aguilar-Garnica**, E., Dochain, D., Alcaraz-González, V., and González-Álvarez, V., (2009). A multivariable control scheme in a two-stage anaerobic digestion system described by partial differential equations. *Journal of Process Control* 19, 1324–1332.
- Ahring**, B. K (1994). Status of science and application of thermophilic anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 30, (12), 241-249.
- Ahring**, B.K. et **Westermann**, P (1988). Product inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in a thermophilic coculture. *Applied and Environmental Microbiology* 54 (10): 2393-2397.
- ALCARAZ-GONZÁLEZ**, V. Fregoso Sánchez, F. A. Méndez-Acosta, H. O. and González-Álvarez, V (2013). Robust regulation of alkalinity in highly uncertain continuous anaerobic digestion processes. *clean – soil, air, water*. 41(12), 1157- 1164
- Alcaraz-Gonzalez**, V., Harmand, J., Rapaport, A., Steyer, J.P., Gonzalez-Alvarez, V., Pelayo-Ortiz, C (2002). Software sensors for highly uncertain WWTPs: a new approach based on interval observers. *Water Research* 36, 2515–2524
- Alexis MOTTET** (2009). Recherche d’indicateurs de biodégradabilité anaérobie et modélisation de la digestion anaérobie thermophile : Application aux boues secondaires d’épuration non traitées et prétraitées thermiquement. Thèse de doctorat, Université Montpellier II sciences et techniques du Languedoc, 248p
- Andrews**, J.F (1969). A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, 10, 707–723.
- Andrews**, G.F., **Tien**, C (1979). The expansion of a fluidized bed containing biomass. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 25, 720–723.
- Angelidaki**, I., Boe, K. and Ellegaard, L (2005). “Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants” *Water Science and Technology*, 52,189-194.

- Angeladiki, I., Ellegaard, L., et Ahring, B.K (1999).** A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*, 63: 363-372.
- Arreola-Vargas, J., Jaramillo-Gante, N. E., Celis, L. B., Corona-González, R. I., González Álvarez V., and Méndez-Acosta H. O (2016).** Biogas production in an anaerobic sequencing batch reactor by using tequila vinasses: effect of pH and temperature, *Water Science and Technology*. 73(3):550-6.
- Batstone D.J., Hernandez J.L.A., Schmidt J.E (2005).** Hydraulics of laboratory and full-scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnol Bioeng*;91: 387-391.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. & Vavilin, V.A (2002).** Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *IWA Scientific and Technical Report 13*. IWA Publishing, London, UK, 77p.
- Benyahia, B., Sari, T., Cherki, B and J. Harmand.** Bifurcation and stability analysis of a two step model for monitoring anaerobic digestion processes. *Journal of Process Control*, 22(6) :1008_1019, 2012.
- Bernard, O., Chachuat, B., Helias, A., Rodriguez, J.** Can we assess the model complexity for a bioprocess? theory and example of the anaerobic digestion process. *Water Science Technology* 53, 85 – 92 (2006).
- Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A and Steyer, J.P (2001).** Dynamical model development and parameter identification for anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol. Bioeng.*, 75(4):424–438.
- Boe, K., Batstone, D.J., Steyer, J.P. and Angelidaki, I (2006).** “Comparison of process parameters for monitoring and control of the biogas process” Manuscript.
- Bolle W.L., van Breugel J., van Eybergen G.C., Kossen N.W.F., van Gils W (1986a).** An integral dynamic model for the UASB reactor. *Biotechnol Bioeng*;28: 1621-1636.
- Bolle W.L., van Breugel J., van Eybergen G.C., Kossen N.W.F (1986b).** Zoetemeyer R.J. Modeling the liquid flow in up-flow anaerobic sludge blanket reactors. *Biotechnol Bioeng*;28: 1615- 1620.

- Bollon** Julien. Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche : essais expérimentaux et modélisation (2012). Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 277p
- Bonnet**, B., Dochain, D., Steyer, J.P (1997). Dynamical modelling of an anaerobic digestion fluidized bed reactor. *Water Sci Technol*;36: 285-292.
- BOONE**, D. R., **BRYANT**, M. P (1980). Propionate-Degrading Bacterium, *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen., from Methanogenic Ecosystems.
- Borja**, R., Sanchez, E. and Weiland, P (1996). "Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors" *Process Biochemistry*, 31, (5), 477-483.
- Brito-De La Fuente**, E., Choplin, L., Tanguy, P.A. (1997). Mixing With Helical Ribbon Impellers. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(1), 45-52.
- Buffière** P., Fonade C., Moletta R (1998a). Liquid mixing and phase hold-ups in gas producing fluidized bed bioreactors. *Chem Eng Sci*;53: 617-627.
- Buffière** P., Fonade C., Moletta R (1998b). Mixing and phase hold-ups variations due to gas production in anaerobic fluidized-bed digesters: Influence on reactor performance. *Biotech Bioeng*;60: 36-43.
- Buffière** P., Fonade C., Moletta R., Steyer J.P (1998c). Modeling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion. *Water Res* ; 32: 657-668.
- Canovas-Diaz**, M., **Howell**, J.A., (1988). Stratified mixed-culture biofilm model for anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering* 32, 348–355.
- CAPRI** M.G., **MARAIS** G.V.R (1979). PH adjustment in anaerobic digestion. *Water Research*, 9: 307
- Carvalho**, K.Q., Salgado, M.T., Passig, F.H. and Pires, E.C (2008). "Hydrodynamic evaluation of UASB reactor subjected to cyclic flow variations," *Sanitary and Environmental Engineering*, 13, 226-235.
- Cedeño** C.M (1995). Tequila production. *Crit. Rev. Biotechnol.* 15, 1-11.
- Chen**, S. J., C. T. Li et W. K. Shieh (1988). " Anaerobic fluidized bed treatment od an industrial wastewater." *Journal of Water Pollution Control Federation* 60 (10): 1826-1832.

- Chen X.G.**, Zheng P., Guo Y.J., Mahmood Q., Tang C.J., Ding S (2010). Flow patterns of super-highrate anaerobic bioreactor. *Biores Technol.*; 101: 7731-7735.
- Chen, Y.R.**, **Hashimoto, A.G** (1980). Substrate utilization kinetic-model for biological treatment processes. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 2081-2095.
- Chynoweth, D. P.**, Svoronos, S. A., Lyberatos, G., Harman, J. L., Pullammanappallil, P., Owens, J. M. and Peck, M. J (1994). “Real-time expert system control of anaerobic digestion” *Water Science and Technology*, 30, (12), 21-29.
- Contois, D.E** (1959). Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *Journal of General Microbiology* 21, 40-50.
- Danckwerts P.V** (1953). Continuous flow systems, distributions of residence times. *Chem Eng Sci* ;2: 1-13.
- Della Bona, Alessandro.**, Gianni, Ferretti., Elena, Ficara., Francesca., Malpei (2015). LFT modelling and identification of anaerobic digestion. *Control Engineering Practice*. Volume 36, Pages 1-11.
- Derbal KERROUM, Bencheikh-Lehocine MOSSAAB, Meniai ABDESSALAM HASSEN** (2010). Use of ADM1 model to simulate the anaerobic digestion process used for sludge waste treatment in thermophilic conditions *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 34, 121 – 129.
- Diez Blanco V.**, Encina P.A., Fdz-Polanco F (1995). Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). *Water Res* ;29:1 649-1654.
- Dochain, D.**, Vanrolleghem, P (2001). *Dynamical modelling and estimation in wastewater treatment processes*. IWA Publishing.
- Dochain, D** and Winkin (1995). Dynamical analysis of a class of distributed parameter fixed bed reactors. *Proc. CDC 95*, 3225 3230.
- Droste, R.L.**, **Kennedy, K.L** (1986). Sequential substrate utilization and effectiveness factor in fixed biofilms. *Biotechnology and Bioengineering* 28, 1713–1720.
- Dudukovic, M.P.**, Felder, R.M. *Mixing effects in Chemical Reactors Dispersion Model*. American Institute of Chemical Engineers.
- Edeline, F** (1997). « L'épuration biologique des eaux. Théorie & technologie des réacteurs » CEDEBOC Editeur, Paris.

Escudié R., Conte T., Steyer J.P (2005). Delgenès J.P. Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor. *Proc Bioch*; 40: 2311-2323.

Fan, L.-S (1989). *Gas–Liquid–Solid Fluidization Engineering*. Butterworth, London.

Fekih-Salem, R., Abdellatif, N., Sari, T and Harmand, J (2014). Analyse mathématique d'un modèle de digestion anaérobie à trois étapes. In *ARIMA Journal*, volume 17, pages 53_71. CARI12.

Fezzani, B. and Ben Cheikh, R (2008). Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Bioresource Technology*, 99(14) :6565-6577.

Ficara, E., Hassam, S., Allegrini, A., Leva, A., Malpei, F. *Anaerobic Digestion Models: A comparative Study* (2012). MATHMOD VIENNA, Minisymposium Object-Oriented Modelling: New Challenges. 7th Vienna Conference on Mathematical Modeling, February 14-17. Austria.

Flotats, X., Palatsi, J., Ahring, B.K., Angelidaki, I (2006). Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments. *Water Science and Technology*, 54, 31-39

Fuentes, M. A Coupling Model for EGSB Bioreactors (2011). *Hydrodynamics and Anaerobic Digestion Processes*. *Chemical Engineering and Processing*, 50, 316-324

Gali A, Benabdallah T, Astals S, Mata-Alvarez J (2009). Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresour Technol* 100:2783–2790.

García-Diéguéz, Carlos., Bernard, Olivier.,Roca, Enrique (2013). Reducing the Anaerobic Digestion Model No. 1 for its application to an industrial wastewater treatment plant treating winery effluent wastewater. *Bioresource Technology* 132, 244–253

Gijzen, H.J (2002). “Anaerobic digestion for sustainable development: A natural approach” *Water Science and Technology* 45, 321-328.

Gleyce T. C, Pérez-Pérez, T., Pereda-Reyes.I., Merencio, D.O., Zaiat, M. and Kwong, W.H (2014). Mathematical modeling of the hydrodynamics of an EGSB reactor *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 8, 602-610.

Graef, S.P., Andrews, J.F (1974). Mathematical modeling and control of anaerobic digestion. *AIChE Symp Ser*, 136, 101–131.

- GRAEF, S. P., ANDREWS, J. F** (1974). Stability and control of anaerobic digestion. *Journal WPCF*, vol. 46, no 4, p. 666–683.
- Grau, P., Dohanyos, M., Chudoba, J** (1975). Kinetics of multicomponent substrate removal by activated sludge. *Water Research*, 9, 637-642.
- HALL, E. R., HULSHOFF, L. W., LETTINGA, G., MALINA, J. F. & POHLAND, J. F. G** (1992). Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, vol. 7 de Water Quality Management Library, Technomic Publishing Company.
- Hassam, S. Ficara, E. Leva, A. Harmand, J** (2015). A generic and systematic procedure to derive a simplified model from the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Biochemical Engineering Journal* 99, 193–203
- Harmand, J., Miens, F., Conte, T., Gras, P., Buffiere, P and Steyer, J.P** (2002). Model based prediction of the clogging of an anaerobic fixed bed reactor. *Water Science and Technology* 45, No 4–5 pp 255–262
- Hawkes FR, Guwy AJ, Rozzi AG, Hawkes DL** (1993) A new instrument for on-line measurement of bicarbonate alkalinity. *Water Res* 27:167–170
- Heertjes P.M., Kujivenhoven L.I., Van Der Meer R** (1982). Fluid flow pattern in upflow reactors for anaerobic treatment of beet sugar factory wastewater. *Biotechnol Bioeng* ;24: 443-459
- Heertjes P.M., Van Der Meer R** (1978). Dynamics of liquid flow in an up-flow reactor-used for anaerobic treatment of wastewater. *Biotechnol Bioeng* ;20: 1577-1594.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T. and van Loosdrecht, M** (2000). (IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment) “Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3” IWA Publishing, London, U.K.
- Hermanovicz, S.W., Ganczarczyk, J.J** (1983). Some fluidization characteristics of biological bed. *Biotechnology and Bioengineering* 25, 1321–1330.
- Hill, D.T. and Barth, C.L** (1977). A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal WPCF*, 10, 2129-2143.

Hirata, A., Takemoto, T., Ogawa, K., Auresenia, J., Tsuneda, S (2000). Evaluation of kinetic parameters of biochemical reaction in threephase fluidized bed biofilm reactor for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal* 5, 165–171.

Huang J.S., Jih C.G. Deep-Biofilm kinetics of substrate utilization in anaerobic filters. *Water Res* 1997;31: 2309-2317.

J. H. SEINFELD. Identification of parameters in partial differential equations, *Chemical Engineering Science*, 1969, Vol. 24, pp. 65-74.

Jimenez, J., Latrille, E., Harmand, J., Robles, A., Ferrer, J., Gaida, D., Wolf, C., Mairet, F., Bernard, O., Alcaraz-Gonzalez, V., Mendez-Acosta, H. O., Zitomer, D., Totzke, D., Spanjers, H., Jacobi, F., Guwy, A., Dinsdale, R., Premier, G., Mazhegrane, S., Ruiz-Filippi, G., Seco, A., Ribeiro, T., Pauss, A., and Steyer, JPh. (2015). Instrumentation and control of anaerobic digestion processes: a review and some research challenges. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 14(4), 615-648.

Kalyunzhnyi S., Federovich V (1997). Integrated Mathematical Model of UASB Reactor for Competition between sulphate reduction and methanogenesis. *Wat Sci Tech*;36: 201-208.

Kalyunzhnyi S., Federovich V., Lens P., Pol P.H., Lettinga G (1998a). Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulphate reducing and methanogenic bacteria. *Biodegradation*; 9: 187-199.

Kalyuzhnyi, S.V., Sklyar, V.I., Davlyatshina, M.A., Parshina, S.N., Simankova, M.V., Kostrikina, N.A and Nozhevnikova, A.N (1996). “Organic removal and microbiological features of UASB-reactor under various organic loading rates,” *Bioresource Technology*,55, 47–54.

Kalyunzhnyi S., Vyacheslav V., Federovich V., Lens P (1998b). Dispersed plug flow model for upflow anaerobic sludge bed reactors with focus on granular sludge dynamics. *J Ind Microbiol Biot*;33: 221-237.

Kassam, Z.A., Yerushalmi, L., Guiot, S.R (2003). A Market Study on the Anaerobic Wastewater Treatment Systems. *Water Air and Soil Poll*;143: 179-192.

Karim, K., Klasson, K.T., Drescher, S.R., Ridenour, W., Borole, A.P., Al-Dahhan, M.H (2007). Mesophilic digestion kinetics of manure slurry. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 142, 231-242.

- Kayhanian**, M. and Rich, D. “Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements” *Biomass and Bioenergy*, 8, (6), 433-444 (1995).
- Kiely**, G, Tayfur, G., Dolan, C., Tanji, K (1996). Physical and mathematical modeling of anaerobic digestion of organic wastes. *Water Resource*, 31, 534–540.
- La Motta**, E.J., **Patricio**, C (1996). Substrate consumption kinetics in anaerobic biofilm fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Engineering* 122, 198–204.
- Lay**, J.J., Li, Y.Y. et Noike, T (1998), The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion process. *Water Environment Research* 70 (5): 1075-1082.
- Lettinga**, G (2005). Personal communication. Montevideo, Uruguay
- Lettinga**, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., de Zeeuw W., Klapwijk A (1980). Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol Bioeng*;22: 699-734.
- Levenspiel** , O (1999) *Chemical Reaction Engineering* , 3rd edn , John Wiley & Sons, Inc. , New York .
- Liu** C-f., Yuan X., Zeng G., Li W., Li J (2008). Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 99, 882-888
- Lokshina**, L.Y., Vavilin, V.A., Kettunen, R.H., Rintala, J.A., Holliger, C., Nozhevnikova, A.N (2001). Evaluation of kinetic coefficients using integrated Monod and Haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis. *Water Research*, 35, 2913-2922.
- Lopez-Banuelos**, R. H., Alcaraz-Gonzalez, V., Steyer, J. P. Mendez-Acosta, H. O., Gonzalez –Alvarez, V., Pelayo-Ortiz, C (2008). Interval-Based Diagnosis of Biological Systems - Application to an Anaerobic Digestion Pilot Plant. Proceedings of the 17th World Congress The International Federation of Automatic Control Seoul, Korea, July 6-11.
- López**, I.; Borzacconi. L. Modelling of an EGSB Treating Sugarcane Vinasse Using First-Order Variable Kinetics. *Water Science & Technology* 2011, 64, 2080-2088

- Marcia Luciana** Cazetta, Maria Antonia P. C. Celligoi (2006). Study of molasses / vinasse waste ratio for single cell protein and total lipids production by microorganism. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 27, n. 1, p. 03-10.
- Mairet**, F., Bernard,O., Ras,M., Lardon,L., Steyer, J.P (2011a). Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1. *Bioresource Technology* 102, 6823–6829
- Mairet**, F., Bernard,O., Ras,M., Lardon,L., Steyer, J.P (2011b). A Dynamic Model for Anaerobic Digestion of Microalgae. Preprints of the 18th IFAC World Congress Milano (Italy) August 28 - September 2.
- McHugh**, S., O'Reilly, C., Mahony, T., Colleran, E., O'Flaherty, V. (2003). Anaerobic granular sludge bioreactor technology. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2(2-4), 225-245.
- Méndez-Acosta**, H.O. Palacios-Ruiz, B. Alcaraz-González, V. González-Álvarez, V. García-Sandoval, J.P (2010a). A robust control scheme to improve the stability of anaerobic digestion processes, *Journal of Process Control* 20, 375–383
- Méndez-Acosta** Hugo Oscar., Raul Snell-Castro. Victor Alcaraz-Gonzalez. Victor Gonzalez-Alvarez. Carlos Pelayo-Ortiz (2010b). Anaerobic treatment of Tequila vinasses in a CSTR-type Digester. *Biodegradation*, 21:357–363
- Michael Schön** (2010). Numerical Modelling of Anaerobic Digestion Processes in Agricultural Biogas Plants. Innsbruck university press
- Moletta**, R (1989). Contrôle et conduite des digesteurs anaérobies. *REVUE DES SCIENCES DE L'EAU*, 2, 265-293.
- Monod**, J (1950). La technique de culture continue théorie et applications. *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 390-410.
- Mora-Naranjo** N, Meima JA, Haarstrick A and Hempel DC (2004). Modelling and experimental investigation of environmental influences on the acetate and methane formation in solid waste. *Waste Management* 24: 763–773.
- Morau**, D. Modélisation des dispositifs de revalorisation énergétiques des déchets solides et liquides (Séchage, Méthanisation, Incinération) (2006). Mise en œuvre d'un outil d'aide a la conception multi-systèmes multi-modèles. Thèse de doctorat, Université de La Réunion, 285p

- Mulcahy, L.T., Shieh, W.K** (1987). Fluidization and reactor biomass characteristics of the denitrification fluidized bed biofilm reactor. *Water Research* 21, 451–458.
- Mulcahy, L.T., La Motta, E.J** (1978). Mathematical model of the fluidized bed biofilm reactor. In: *Proceedings of 51st Annual Conference, Water Pollution Control Federation, Anaheim, CA.*
- Mulcahy, L.T., Shieh, W.K., La Motta, E.J** (1980). Kinetics model of biological denitrification in a fluidized biofilm reactor FBBR. *Progress in Water Technology* 12, 143–157.
- Mutombo, DT** (2004). Internal circulation reactor: pushing the limits of anaerobic industrial effluents treatment technologies. In *Proceedings of the 2004 water institute of Southern Africa (WISA) biennial conference, Cape Town, South Africa; 608-616.*
- Mu S.J., Zeng Y., Wu P., Lou S.J., Tartakovsky B** (2008). Anaerobic digestion model no. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: I. Model development. *Biores Technol*;99: 3665-3675.
- Narnoli S.K. and Indu M** (1997). Sludge blanket of UASB reactor: Mathematical simulation. *Water Res Downloaded by*;31: 715-726.
- Nicolella, C., van Loosdrecht, M.C.M., Di Felice, R., Rovatti, M** (1999). Terminal settling velocity and bed expansion characteristics of biofilmcoated particles. *Biotechnology and Bioengineering* 62, 63–70.
- Nitayavardhana, Saoharit., Issarapayup, Kerati., Pavasant, Prasert., Kumar Khanal, Samir** (2013). Production of protein-rich fungal biomass in an airlift bioreactor using vinasse as substrate. *Bioresource Technology* 133: 301–306
- Noykova, N., Muller, T.G., Gyllenberg, M., Timmer, J** (2002). Quantitative analyzed of anaerobic wastewater treatment process: Identifiability and parameter estimation. *Wiley Periodicals, Inc. Biotechnology Bioengineering*, 78: 89-103.
- Ojha, C. and Singh R** (2002). Flow distribution Parameters in Relation to Flow Resistance in an UpFlow Anaerobic Reactor System. *J Environ Eng*;128: 196-200.
- Pavlostathis, S.G., Giraldogomez, E** (1991). Kinetics of anaerobic treatment *Critical Reviews in Environmental Control*, 21, 411-490

- Peifer, M.** and **Timmer, J** (2007). Parameter estimation in ordinary differential equations for biochemical processes using the method of multiple shooting, *IET Syst. Biol*, 1, (2), pp. 78 – 88
- Pena, M.R.,** Mara, D.D., Avella, G.P (2006). Dispersion and treatment performance analysis of an UASB reactor under different hydraulic loading rates. *water research* 40 ;445 – 452
- Perry, R.H., Green, D.W** (1997). *Chemical Engineers' Hand-book*. McGraw-Hill, New York.
- Poggi-Varaldo, H. M.,** Tingley, J. & Oleszkiewicz, J. A (1991). Inhibition of growth and acetate uptake by ammonia in batch anaerobic digestion. *.I. Chem. Technol. Biotechnol., 52; 135-43.*
- Pohland, F.** (1992). Anaerobic treatment: Fundamental concepts, applications, and new horizons, p.1-40. In J.F. Malina and F.G Pohland, (ed.). *Design of Anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*. Technomic Pul. Co., Lancaster, PA
- Qu, X.,** Vavilin, V.A., Mazeas, L., Lemunier, M., Duquennoi, C., He, P.J., Bouchez, T (2009). Anaerobic biodegradation of cellulosic material: Batch experiments and modelling based on isotopic data and focusing on aceticlastic and non-aceticlastic methanogenesis. *Waste Management*, 29, 1828-1837.
- Richardson, J.F., Zaki, W.N** (1954). Sedimentation and fluidization: Part I. *Transactions of Institute of Chemical Engineers* 32, 35–53.
- Ripley, L.,** Boyle, W., and Converse, J. (1986) Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation* 58, 406–411.
- Rittmann, B.E.,** McCarty, P.L (1978). Variable-order model of bacterial film kinetics. *Journal of Environmental Engineering* 104, 889–900.
- Rodríguez, A.,** Quiroz, G., Femat, R., Méndez-Acosta, H.O., de León, J (2015). An adaptive observer for operation monitoring of anaerobic digestion wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 269, 186–193
- Ro, K.S.,** Neethling, J.B (1990). Terminal settling characteristics of bioparticles. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* 62, 901–906.

- Rosen, C.** and **Jeppsson, U** (2006). Aspects on ADM1 implementation within the BSM2 framework. Technical report, Dept. of Industrial Electrical Engineering and Automation, Ljund University, Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden, November.
- Saravanan, V.** and **Sreekrishnan, T.R** (2006). Modelling anaerobic biofilm reactors-a review. *J Environ Man*;81: 1-18.
- Schoefs, O.,** **Dochain, D.,** **Fibrianto, H.,** and **Steyer, J.P** (AD2004). Modelling and identification of a PDE model for an anaerobic digestion wastewater treatment process. *Procc. Montreal, Canadá, 1,* 343-347.
- Schwarz, Alexander.,** **Yahyavi, bahram.,** **Mösche, Marek.,** **Burkhardt, Claus.,** **Jördening, Hans-Joachim.,** **Buchholz, Klaus.,** **Reuss, Matthias.** Mathematical modelling for supporting scale-up of an anaerobic wastewater treatment in a fluidized bed reactor. *Water Science and Technology.* Volume 34, Issues 5–6, 1996, Pages 501-508
- Seghezze, L.,** **Zeeman, G.,** **van Lier, J.B.,** **Hamelers, H.V.M.,** **Lettinga, G.** A review (1998). The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology,* 65(3), 175-190.
- Seok, J.,** **Komisar, S.M** (2003). Integrated modeling of anaerobic fluidized bed bioreactor for deicing waste treatment I: Model derivation. *Journal of Environmental Engineering* 129, 100–109.
- Simeonov, Iv.,** **Momchev, V.,** **Grancharov, D** (1996). Dynamic modeling of mesophilic digestion of animal waste. *Water Research,* 30: 1087-1094.
- Sinechal, X. J.,** **INSTALLE, M. J. & E.-J. NYNS** (1979). « Differentiation between acetate and higher volatile acids in the modeling of the anaerobic biomethanation process », *Botechnology Letters,* vol. 1, no 8, p. 309–314.
- Singh, K.,** **Viraraghavan, T.,** **Bhattacharyya, D** (2006). Sludge Blanket Height and Flow Pattern in UASB Reactor: Temperature effects. *J Environ Eng*;132: 895-900.
- Smith J.M** (1981). *Chemical Engineering Kinetics,* 3rd ed., McGraw Hill Inc., New York..
- Smith L.C.,** **Elliot D.J.,** **James A** (1993). Characterisation of mixing patterns in an anaerobic digester by means of tracer curve analysis. *Ecol Model*;69: 267-285.
- Smith L.C.,** **Elliot D.J.,** **James A** (1996). Mixing in upflow anaerobic filters and its influence on performance and scale-up. *Water Res*;30: 3061-3073.

- Steyer, J. P., Bouvier, J. C., Conte, T., Gras, P., Harmand, J., and Delgenes J. P (2002).** On line measurements of COD, TOC, VFA, total and partial alkalinity in anaerobic digestion process using infra-red spectrometry, *Wat. Sci. Technol.* 45(10),133–138.
- Suidan, M.T (1986).** Performance of deep biofilm reactors. *Journal of Environmental Engineering* 112, 78–93.
- Tartakovsky B., Mu S.J., Zeng Y., Lou S.J., Guiot S.R., Wu P (2008).** Anaerobic digestion model No.1 –based distributed parameter model of an anaerobic reactor: II. Model validation. *Biores Technol* ;99: 3676-3684.
- Tembhurkar, A.R. and Mhaisalkar, V.A (2006).** “Study of hydrodynamic behavior of a laboratory scale upflow anaerobic fixed film fixed bed reactor,” *Journal of Environmental Science and Engineering*, 48 (2), 75-80
- Thomas J. Rothenberg (1971).** Identification in Parametric Models, *Econometrica*, Vol. 39, No. 3, pp. 577-591
- Turan M. and Ozturk I (1996).** Longitudinal Dispersion and biomass hold-up of anaerobic fluidized bed reactor. *Water Sci Tech*;43: 461-468.
- Van Der Meer R.R. and Heertjes P.M (1983).** Mathematical description of anaerobic treatment of wastewater in upflow reactors. *Biotechnol Bioeng*;25: 2531-2556.
- Van Loosdrecht, M. C. M. et J. J. Heijnen (1993).** " Biofilm bioreactors for wastewater treatment." *TIBTECH* 11(April): 117-121.
- Van Lier, J.B., Grolle, K.C.F., Frijters, C.T.M.J., Stams, A.J.M. et Leittiga, G (1993).** Effects of acetate, propionate, and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures. *Applied and Environmental Microbiology* 59 (4): 1003-1011
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X (2008).** Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 28, 941-953.
- Vavilin, V.A., Lokshina, L.Y., Flotats, X., Angelidaki, I (2007).** Anaerobic digestion of solid material: Multidimensional modeling of continuous-flow reactor with non-uniform influent concentration distributions. *Biotechnology and Bioengineering*, 97, 354-366.
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V. Lokshina, L.Y (1996).** A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*; 56: 229-237

- Vavilin**, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Y., Rintala, J.A., Lyberatos, G (2001). Simplified hydrolysis models for the optimal design of two-stage anaerobic digestion. *Water Research*, 35, 4247-4251.
- Villiermaux** J. (1993) Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. 2 e édition, Lavoisier, Tec & Doc, Paris, 448 p.
- Wang** X., Ding J., Guo W.Q., Ren N.Q (2010). A hydrodynamics–reaction kinetics coupled model for evaluating bioreactors derived from CFD simulation. *Biores Technol*;101: 9749-9757.
- Wang** X., Ding J., Ren N.Q., Liu B.F., Guo W.Q (2009). CFD simulation of an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor for biohydrogen production. *Int J Hydrogen Energ*;34: 9686-9695.
- Wichern**, M., Gehring, T., Fischer, K., Andrade, D., Lübken, M., Koch, K., Gronauer, A (2009). and Horn, H. Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: Measurements and mathematical modeling with ADM1. *Bioresource Technology*, 100:1675_1681.
- Worden** R.M. and **Donaldson** T.L. Dynamics of a biological fixed film for phenol degradation in a fluidized bed reactor. *Biotechnol Bioeng* 1987; 30:398-405.
- Wu** J., Zhang J.B., Jiang Y., Cao Z.P., Poncin S., Li H.Z. Impacts of hydrodynamic conditions on sludge digestion in internal circulation anaerobic digester. *Process Biochem* 2012;47: 1627- 1632.
- Wu** M.M. and Hickey F.F. Dynamic Model for UASB Reactor including Reactor Hydraulics, Reaction and Diffusion. *J Environ Eng* 1997;123: 244-252.
- Yang**, Jixiang., Yang, Yanqing., Xin, Ji., Chen, Youpeng., Guo, Jinsong and Fang Fang (2015). Three-Dimensional Modeling of Hydrodynamics and Biokinetics in EGSB Reactor. Hindawi Publishing Corporation *Journal of Chemistry* Volume 2015, Article ID 635281, 7 pages
- Young** J.C and **McCarty** P.L (1969). The anaerobic filter for waste treatment. Tech. Report No. 87, Dept. of Civ. Eng., Stanford Univ., Stanford, Calif.
- Young** H.W. and **Young** J.C (1988). Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filters. *J Environ Eng*;114: 621-638.

Yu, H., Rittmann, B.E (1997). Predicting bed expansion and phase holdups for three-phase fluidized bed reactors with and without biofilm. *Water Research* 31, 2604–2616.

Zaher, U., Bouvier, J. C., Steyer, J. P., and Vanrolleghem P. A. (2002). Titrimetric Monitoring of Anaerobic Digestion: VFA, Alkalinities and more. ICA2002 IWA Conference

Zheng M.X., Wang K.J., Zuo J.E., Yan Z., Fang H., Yu J.W. Flow pattern analysis of a full-scale expanded granular sludge bed-type reactor under different organic loading rates. *Biores Technol* 2012;107: 33-40.

Zeng Y., Mu S.J., Lou S.J., Tartakovsky B., Guiot S.R., Wu P. Hydraulic modeling and axial dispersion analysis of UASB reactor. *Biochem Eng J* 2005;25: 113-123.

Annexes

Annexe A

Démonstrations des conditions aux limites de Danwerkt

Considérons l'équation différentielle partielle (e.d.p) à l'intérieur du réacteur :

$$\partial_t X = -Q\partial_z X + d\partial_{zz} X + f(t, X)$$

où $X(t, z)$ est la concentration en polluant à l' instant t et en la position (unidimensionnelle)
 $z \in [0, L]$.

Pour les conditions aux bords, on considère que l'interface est une membrane de largeur dz dans laquelle :

1. il ne se produit pas de réaction biologique.
2. la diffusion n'a lieu que de la membrane vers le réacteur

En $z = 0$, la concentration X_{in} est imposée à l'entrée de la membrane :

$$Qdz(X_{in} - X(t, 0)) = d(X(t, 0) - X(t, dz))$$

En $z = L$, rien n'est imposé $X_{out} = X(t, L)$:

$$0 = d(X(t, L) - X(t, L - dz))$$

D'où les conditions aux bords :

$$\begin{cases} d\partial_z X(t, 0) = -Q(X_{in} - X(t, 0)) \\ \partial_z X(t, L) = 0 \end{cases} \forall t \geq 0$$

Lorsque d est nul, on n'a plus qu'une seule condition au bord :

$$X(t, 0) = X_{in}, \forall t \geq 0$$

et l'équation hyperbolique $\partial_t X = -Q\partial_z X + f(t, X)$

Diffusion

Soit un réacteur tubulaire de longueur L et de section d'aire A , régi par le système d'e.d.p :

$$\begin{cases} \partial_t S = -\mu(S)X - \frac{Q}{A} \partial_z S + \delta \partial_{zz} S \\ \partial_t X = \mu(S)X - \frac{Q}{A} \partial_z X + \delta \partial_{zz} X \end{cases} \quad (1)$$

avec les conditions aux bords de Dankwerts, en $z=0$:

$$\begin{cases} \delta \partial_z S(t,0) = \frac{Q}{A} (S(t,0) - S_{in}) \\ \delta \partial_z X(t,0) = \frac{Q}{A} X(t,0) \end{cases} \quad (2)$$

et en $z=L$:

$$\begin{cases} \delta \partial_z S(t,L) = 0 \\ \delta \partial_z X(t,L) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Considérons les moyennes spatiales :

$$\bar{S}(t) = \frac{1}{L} \int_{z=0}^L S(t,z) dz, \quad \bar{X}(t) = \frac{1}{L} \int_{z=0}^L X(t,z) dz,$$

et en intégrant les équations (1) en z , on obtient :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \bar{S}(t) = -\frac{1}{L} \int_{z=0}^L \mu(S(t,z)) X(t,z) dz - \frac{Q}{AL} (S(t,L) - S(t,0)) + \frac{\delta}{L} (\partial_z S(t,L) - \partial_z S(t,0)) \\ \frac{d}{dt} \bar{X}(t) = \frac{1}{L} \int_{z=0}^L \mu(S(t,z)) X(t,z) dz - \frac{Q}{AL} (X(t,L) - X(t,0)) + \frac{\delta}{L} (\partial_z X(t,L) - \partial_z X(t,0)) \end{cases} \quad (4)$$

Puis en utilisant les conditions aux bords (2) et (3)

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \bar{S}(t) = -\frac{1}{L} \int_{z=0}^L \mu(S(t,z)) X(t,z) dz + d(S_{in} - S(t,0)) \\ \frac{d}{dt} \bar{X}(t) = \frac{1}{L} \int_{z=0}^L \mu(S(t,z)) X(t,z) dz - dX(t,L) \end{cases}$$

En posant $d = \frac{A}{V}$ ou $V = AL$

Reprenons le système (1) et les conditions aux bords (2), (3), et divisons chaque équation

membre à membre par δ en posant $\varepsilon = \frac{1}{\delta}$:

$$\begin{cases} \partial_{zz} S = \varepsilon \left(\partial_t S + \mu(S)X + \frac{Q}{A} \partial_z S \right) \\ \partial_{zz} X = \varepsilon \left(\partial_t X - \mu(S)X + \frac{Q}{A} \partial_z X \right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \partial_z S(t,0) = \varepsilon \frac{Q}{A} (S(t,0) - S_{in}) \\ \partial_z X(t,0) = \varepsilon \frac{Q}{A} X(t,0) \end{cases} \begin{cases} \partial_z S(t,L) = 0 \\ \partial_z X(t,L) = 0 \end{cases}$$

Pour une diffusion arbitrairement grande ($\varepsilon = 0$), on obtient :

$$\partial_{zz} S \equiv 0 \Rightarrow \partial_z S \equiv 0, \quad \partial_{zz} X \equiv 0 \Rightarrow \partial_z X \equiv 0$$

i.e. les solutions $S(\cdot), X(\cdot)$ sont uniformes en z et le système (4) devient le système d'équations différentielles ordinaires:

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = -\mu(S)X + D(S_{in} - S) \\ \frac{dX}{dt} = \mu(S)X - DX \end{cases}$$

Annexe B

Les équations de l'ADM1

B.1 Équations de la phase aqueuse

Équations différentielles des composés solubles

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa,li})\rho_4 - \rho_5$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{fa,in} - S_{fa}) f_{fa,li} \rho_4 - \rho_7$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa}) f_{va,aa} \rho_6 - \rho_8$$

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su}) f_{bu,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{bu,aa} \rho_6 - \rho_9$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su}) f_{pro,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{pro,aa} \rho_6 + (1 - Y_{c4}) 0.54 \rho_8 - \rho_{10}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ac}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su}) f_{ac,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{ac,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa}) 0.7 \rho_7 + (1 - Y_{c4}) 0.31 \rho_8 \\ & + (1 - Y_{c4}) 0.8 \rho_9 + (1 - Y_{pro}) 0.57 \rho_{10} - \rho_{11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{h2}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{h2,in} - S_{h2}) + (1 - Y_{su}) f_{h2,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa}) f_{h2,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa}) 0.3 \rho_7 + (1 - Y_{c4}) 0.15 \rho_8 \\ & + (1 - Y_{c4}) 0.2 \rho_9 + (1 - Y_{pro}) 0.43 \rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,8} \end{aligned}$$

$$\frac{dS_{ch4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ch4,in} - S_{ch4}) + (1 - Y_{ac}) \rho_{11} + (1 - Y_{h2}) \rho_{12} - \rho_{T,9}$$

$$\frac{dS_{ic}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ic,in} - S_{ic}) - \sum_{j=11}^{19} \left(\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j} \rho_j \right) - \rho_{T,10}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{in}}{dt} &= \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{in,in} - S_{in}) - Y_{su} N_{bac} \rho_5 + (N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}) \rho_6 - Y_{fa} N_{bac} \rho_7 - Y_{c4} N_{bac} \rho_8 - Y_{c4} N_{bac} \rho_9 \\ &- Y_{pro} N_{bac} \rho_{10} - Y_{ac} N_{bac} \rho_{11} - Y_{h2} N_{bac} \rho_{12} + (N_{bac} - N_{xc}) \sum_{i=13}^{19} \rho_i \\ &+ (N_{xc} - f_{xi,xc} N_i - f_{si,xc} N_i - f_{pr,xc} N_{aa}) \rho_1 \end{aligned}$$

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{i,in} - S_i) + f_{si,xc} \rho_1$$

Équations différentielles des composés particuliers

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{c,in} - X_c) - \rho_1 + \sum_{i=13}^{19} \rho_i$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{ch,in} - X_{ch}) + f_{ch,xc} \rho_1 - \rho_2$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{pr,in} - X_{pr}) + f_{pr,xc} \rho_1 - \rho_3$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{li,in} - X_{li}) + f_{li,xc} \rho_1 - \rho_4$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su} \rho_5 - \rho_{13}$$

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa} \rho_6 - \rho_{14}$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa} \rho_7 - \rho_{15}$$

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4} \rho_8 + Y_{c4} \rho_9 - \rho_{16}$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro} \rho_{10} - \rho_{17}$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac} \rho_{11} - \rho_{18}$$

$$\frac{dX_{h2}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{h2,in} - X_{h2}) + Y_{h2} \rho_{12} - \rho_{19}$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{i,in} - X_i) + f_{xi,xc} \rho_1$$

Équations différentielles des cations et anions

$$\frac{dS_{cat}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{cat,in} - S_{cat})$$

$$\frac{dS_{an}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{an,in} - S_{an})$$

Équations différentielles des ions

$$\frac{dS_{vam}}{dt} = -\rho_{a,4}$$

$$\frac{dS_{bum}}{dt} = -\rho_{a,6}$$

$$\frac{dS_{acm}}{dt} = -\rho_{a,7}$$

$$\frac{dS_{hco3}}{dt} = -\rho_{a,10}$$

$$\frac{dS_{nh3}}{dt} = -\rho_{a,11}$$

Équation algébrique

$$S_{nh4} = S_{in} - S_{nh3}$$

$$S_{co2} = S_{ic} - S_{hco3}$$

B.2 Équations de la phase gazeuse

Équations différentielles

$$\frac{dS_{gas,h2}}{dt} = -\frac{S_{gas,h2}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,8} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

$$\frac{dS_{gas,ch4}}{dt} = -\frac{S_{gas,ch4}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,9} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

$$\frac{dS_{gas,co2}}{dt} = -\frac{S_{gas,co2}q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,10} \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

Équations algébriques

$$P_{gas,h2} = S_{gas,h2} \frac{RT_{op}}{16}$$

$$P_{gas,ch4} = S_{gas,ch4} \frac{RT_{op}}{64}$$

$$P_{gas,co2} = S_{gas,co2} RT_{op}$$

Le débit de gaz est donné par :

$$q_{gas} = k_p (P_{gas} - P_{atm}) \frac{P_{gas}}{P_{atm}}$$

La somme dans l'équation (1.10) est donnée par :

$$\sum_{j=11}^{19} \left(\sum_{i=1-9,11-24} C_i \nu_{i,j} \rho_j \right) = \sum_{k=1}^{12} s_k \rho_k + s_{13} (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19})$$

$$s_1 = -C_{xc} + f_{si,xc} C_{si} + f_{ch,xc} C_{ch} + f_{pr,xc} C_{pr} + f_{li,xc} C_{li} + f_{xi,xc} C_{xi}$$

$$s_2 = -C_{ch} + S_{su}$$

$$s_3 = -C_{pr} + C_{aa}$$

$$s_4 = -C_{li} + (1 - f_{fa,li}) C_{su} + f_{fa,li} C_{fa}$$

$$s_5 = -C_{su} + (1 - Y_{su})(f_{bu,su} C_{bu} + f_{pro,su} C_{pro} + f_{ac,su} C_{ac}) + Y_{su} C_{bac}$$

$$s_6 = -C_{aa} + (1 - Y_{aa})(f_{va,aa} C_{va} + f_{bu,aa} C_{bu} + f_{pro,aa} C_{pro} + f_{ac,aa} C_{ac}) + Y_{aa} C_{bac}$$

$$s_7 = -C_{fa} + (1 - Y_{fa})0.7C_{ac} + Y_{fa} C_{bac}$$

$$s_8 = -C_{va} + (1 - Y_{c4})0.54C_{pro} + (1 - Y_{c4})0.31C_{ac} + Y_{c4} C_{bac}$$

$$s_9 = -C_{bu} + (1 - Y_{c4})0.8C_{ac} + Y_{c4} C_{bac}$$

$$s_{10} = -C_{pro} + (1 - Y_{pro})0.57C_{ac} + Y_{pro} C_{bac}$$

$$s_{11} = -C_{ac} + (1 - Y_{ac})C_{ch4} + Y_{ac} C_{bac}$$

$$s_{12} = (1 - Y_{h2})C_{ch4} + Y_{h2} C_{bac}$$

$$s_{13} = -C_{bac} + C_{xc}$$

Taux des processus biochimiques

$$\rho_1 = k_{dis} X_c$$

$$\rho_2 = k_{hyd,ch} X_{ch}$$

$$\rho_3 = k_{hyd,pr} X_{pr}$$

$$\rho_4 = k_{hyd,li} X_{li}$$

$$\rho_5 = k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{s,su} + S_{su}} X_{su} I_5$$

$$\rho_6 = k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{s,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_6$$

$$\rho_7 = k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{s,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_7$$

$$\rho_8 = k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{s,c4} + S_{va}} X_{c4} \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 1e^{-6}} I_8$$

$$\rho_9 = k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{s,c4} + S_{bu}} X_{c4} \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 1e^{-6}} I_9$$

$$\rho_{10} = k_{m,pro} = \frac{S_{pro}}{K_{s,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{10}$$

$$\rho_{11} = k_{m,ac} = \frac{S_{ac}}{K_{s,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{11}$$

$$\rho_{12} = k_{m,h2} = \frac{S_{h2}}{K_{s,h2} + S_{h2}} X_{h2} I_{12}$$

$$\rho_{13} = k_{dec,Xsu} X_{su}$$

$$\rho_{14} = k_{dec,Xaa} X_{aa}$$

$$\rho_{15} = k_{dec,Xfa} X_{fa}$$

$$\rho_{16} = k_{dec,Xc4} X_{c4}$$

$$\rho_{17} = k_{dec,Xpro} X_{pro}$$

$$\rho_{18} = k_{dec,Xac} X_{ac}$$

$$\rho_{19} = k_{dec,Xh2} X_{h2}$$

Cinétiques d'équilibre acide-base

$$\rho_{a,4} = k_{a,Bva} (S_{vam} (K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va} S_{va})$$

$$\rho_{a,5} = k_{a,Bbu} (S_{bum} (K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu} S_{bu})$$

$$\rho_{a,6} = k_{a,Bpro} (S_{prom} (K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro} S_{pro})$$

$$\rho_{a,7} = k_{a,Bac} (S_{acm} (K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac} S_{ac})$$

$$\rho_{a,10} = k_{a,Bco2} (S_{hco3} (K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2} S_{ic})$$

$$\rho_{a,11} = k_{a,Bin} (S_{nh3} (K_{a,in} + S_{H^+}) - K_{a,in} S_{in})$$

$$\rho_{T,8} = KLa (S_{h2} - 16K_{H,h2} P_{gas,h2})$$

$$\rho_{T,9} = KLa (S_{ch4} - 16K_{H,ch4} P_{gas,ch4})$$

$$\rho_{T,10} = KLa (S_{co2} - 16K_{H,co2} P_{gas,co2})$$

Inhibitions

$$I_{5,6} = I_{ph,aa} I_{IN,lim}$$

$$I_7 = I_{ph,aa} I_{IN,lim} I_{h2,fa}$$

$$I_{8,9} = I_{ph,aa} I_{IN,lim} I_{h2,c4}$$

$$I_{10} = I_{ph,aa} I_{IN,lim} I_{h2,pro}$$

$$I_{11} = I_{ph,ac} I_{IN,lim} I_{nh3}$$

$$I_{12} = I_{ph,h2} I_{IN,lim}$$

$$I_{pH,aa} = \begin{cases} \exp\left(-3\left(\frac{pH - pH_{UL,aa}}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}}\right)^2\right) & : pH < pH_{UL,aa} \\ 1 & : pH > pH_{UL,aa} \end{cases}$$

$$I_{pH,ac} = \begin{cases} \exp\left(-3\left(\frac{pH - pH_{UL,ac}}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}}\right)^2\right) & : pH < pH_{UL,ac} \\ 1 & : pH > pH_{UL,ac} \end{cases}$$

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + \frac{K_{s,in}}{S_{in}}}$$

$$I_{h2,fa} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{I,h2,fa}}}$$

$$I_{h2,c4} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{I,h2,pro}}}$$

$$I_{h2,pro} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{I,h2,pro}}}$$

$$I_{nh3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{nh3}}{K_{I,nh3}}}$$

Annexe C

Processus et taux du modèle ADM1 pour les composés solubles (C.1) et particulaires (C.2)

TABLE 3.2: Biochemical rate coefficients (V_{ij}) and kinetic rate equations (f_{ij}) for particulate component ($i=13-24$, $j=19$)

Component	Process												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Desintegration	Ssu	Saa	Ssa	Ssa	Ssu	Spro	Sac	Sh2	Ssa4	Se	Sn	Si	Rate kg cod m-3 .d-1
Hydrolysis carbohydrates	1												$k_{des} X_e$
Hydrolysis of Proteins	1												$k_{hd1} X_p$
Hydrolysis of Lipids	$1-f_{h1}$		f_{h1}										$k_{hd2} X_l$
Uptake of Sugar	-1				$(1-Y_{su})f_{bu, su}$	$(1-Y_{su})f_{pro, su}$	$(1-Y_{su})f_{ac, su}$	$(1-Y_{su})f_{h2, su}$					$k_{su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} f_i$
Uptake of Aminos Acids		-1		$(1-Y_{sa})f_{sa, sa}$	$(1-Y_{sa})f_{bu, sa}$	$(1-Y_{sa})f_{pro, sa}$	$(1-Y_{sa})f_{ac, sa}$	$(1-Y_{sa})f_{h2, sa}$					$k_{sa} \frac{S_{sa}}{K_s + S_{sa}} X_{sa} f_i$
Uptake of LCFA			-1					$(1-Y_{la})0.7$					$k_{la} \frac{S_{la}}{K_s + S_{la}} X_{la} f_i$
Uptake of Valerate				-1		$(1-Y_{vd})0.54$	$(1-Y_{vd})0.31$	$(1-Y_{vd})0.15$					$k_{va} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{va} \frac{1}{1 + \frac{S_{va}}{K_{i1}}}$
Uptake of Butyrate					-1		$(1-Y_{bd})0.8$	$(1-Y_{bd})0.2$					$k_{bu} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{bu} \frac{1}{1 + \frac{S_{bu}}{K_{i1}}}$
Uptake of Propionate						-1	$(1-Y_{pd})0.57$	$(1-Y_{pd})0.43$					$k_{pr} \frac{S_{pr}}{K_s + S_{pr}} X_{pr} f_i$
Uptake of Acetate							-1		$(1-Y_{ad})$				$k_{ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} f_i$
Uptake of Hydrogen								-1	$(1-Y_{h2})$				$k_{h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} f_i$
Decay of Xsu													$k_{des} X_{su}$
Decay of Xsa													$k_{des} X_{sa}$
Decay of Xla													$k_{des} X_{la}$
Decay of Xva													$k_{des} X_{va}$
Decay of Xbu													$k_{des} X_{bu}$
Decay of Xpr													$k_{des} X_{pr}$
Decay of Xac													$k_{des} X_{ac}$
Decay of Xh2													$k_{des} X_{h2}$
Monosaccharides (kg COD-m-3)													
Amino Acids (kg COD-m-3)													
Long chain fatty acids (kg COD-m-3)													
Total valerate (kg COD-m-3)													
Total butyrate (kg COD-m-3)													
Total propionate (kg COD-m-3)													
total acetate (kg COD-m-3)													
Hydrogen gas (kg COD-m-3)													
methane gas (kg COD-m-3)													
inorganic carbon (kg COD-m-3)													
Inorganic nitrogen (kg COD-m-3)													
Soluble inerts (kg COD-m-3)													
Inhibition factors(3,7) :													
$I_1 = \frac{I_{p1} I_{h1} I_{h2}}{1 + I_{p1} I_{h1} I_{h2}}$													
$I_2 = \frac{I_{p1} I_{h1} I_{h2}}{1 + I_{p1} I_{h1} I_{h2} + I_{h2}^2}$													
$I_3 = \frac{I_{p1} I_{h1} I_{h2} I_{h2}^2}{1 + I_{p1} I_{h1} I_{h2} + I_{h2}^2}$													

Figure C.1 : Processus et taux du modèle ADM1 pour les composés solubles (Batstone et al.,2002)

TABLE 3.2: Biochemical rate coefficients (V_i), and kinetic rate equations (P_j) for particulate component ($i=13-24, j=1-19$)

Component	i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Rate (kg cod m ⁻³ d ⁻¹)
Process		X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{sa}	X_{fa}	X_{ca}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_i	$K_{d1} X_c$
Desintegration		-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{li,xc}$	$K_{d1} X_c$
Hydrolysis carbohydrates			-1											$K_{hyd,pr} X_{pr}$
Hydrolysis of Proteins				-1										$K_{hyd,pr} X_{pr}$
Hydrolysis of Lipids					-1									$K_{hyd,li} X_{li}$
Uptake of Sugar						Y_{su}								$K_{s,su} \frac{S}{K_s + S} X_{su} f_i$
Uptake of Aminos Acids							Y_{sa}							$K_{s,sa} \frac{S}{K_s + S} X_{sa} f_i$
Uptake of LCFA								Y_{fa}						$K_{s,fa} \frac{S}{K_f + S} X_{fa} f_i$
Uptake of Valerate									Y_{ca}					$K_{s,ca} \frac{S}{K_s + S} X_{ca} f_i$
Uptake of Butyrate									Y_{ca}					$K_{s,ca} \frac{S}{K_s + S} X_{ca} f_i$
Uptake of Propionate									Y_{pro}					$K_{s,pro} \frac{S}{K_s + S} X_{pro} f_i$
Uptake of Acetate							Y_{ac}							$K_{s,ac} \frac{S}{K_s + S} X_{ac} f_i$
Uptake of Hydrogen								Y_{h2}						$K_{s,h2} \frac{S}{K_s + S} X_{h2} f_i$
Decay of X_{su}		1				-1								$K_{dec,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} f_i$
Decay of X_{sa}		1					-1							$K_{dec,sa} X_{sa}$
Decay of X_{fa}		1						-1						$K_{dec,fa} X_{fa}$
Decay of X_{ca}		1							-1					$K_{dec,ca} X_{ca}$
Decay of X_{pro}		1								-1				$K_{dec,pro} X_{pro}$
Decay of X_{ac}		1									-1			$K_{dec,ac} X_{ac}$
Decay of X_{h2}		1										-1		$K_{dec,h2} X_{h2}$

Inhibition factors(3,7) :

$I_1 = I_{su}$ I_{h2} I_{sa}

$I_2 = I_{pr}$ I_{ch} I_{li} I_{ca}

$I_3 = I_{pr}$ I_{ch} I_{li} I_{ca} I_{sa} I_{fa} I_{ca} I_{pro} I_{ac}

Figure C.2 : Processus et taux du modèle ADM1 pour les composés particuliers (Batstone et al., 2002)

Annexe D

Valeurs d'entrée, conditions initiales et valeurs d'équilibre considérées dans l'ADM1

Table D.1 : Valeurs d'entrée ($q_{in} = 170 \text{ m}^3/\text{jour}$, Rosen and Jeppsson 2006) et conditions initiales considérées dans l'ADM1

Composé	Concentrations d'entrée	Conditions initiales
S_{su}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.01195 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{aa}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.00534 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{fa}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.10246 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{va}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.0108 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{bu}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.01418 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{pro}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.016818 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{ac}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.1811 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{h2}	0 kgCODm^{-3}	$2.4149 \cdot 10^{-7} \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{ch4}	0 kgCODm^{-3}	$0.04927 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{IC}	$0.0041256 \text{ kmolm}^{-3}$	$0.09476 \text{ kmolm}^{-3}$
S_{IN}	$0.17846 \text{ kmolm}^{-3}$	$0.2299 \text{ kmolm}^{-3}$
S_I	0.03 kgCODm^{-3}	$5.538 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_c	$59.0229 \text{ kgCODm}^{-3}$	$5.508 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{ch}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.055307 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{pr}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.055307 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{li}	0.1 kgCODm^{-3}	$0.08271 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{su}	0 kgCODm^{-3}	$0.85547 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{aa}	0 kgCODm^{-3}	$0.63749 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{fa}	0 kgCODm^{-3}	$0.6734 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{c4}	0 kgCODm^{-3}	$0.28309 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{pro}	0 kgCODm^{-3}	$0.13572 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{ac}	0 kgCODm^{-3}	$0.90074 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_{h2}	0 kgCODm^{-3}	$0.43638 \text{ kgCODm}^{-3}$
X_I	$34.2811 \text{ kgCODm}^{-3}$	$45.298 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{cat}	$0.039126 \text{ kmolm}^{-3}$	$0.039126 \text{ kmolm}^{-3}$
S_{an}	$0.178460 \text{ kmolm}^{-3}$	$0.17846 \text{ kmolm}^{-3}$
S_{va-}	-	$0.01075 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{bu-}	-	$0.01412 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{pro-}	-	$0.016735 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{ac-}	-	$0.18060 \text{ kgCODm}^{-3}$

S_{hco_3}	-	$0.08365 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{nh_3}	-	$0.0038260 \text{ kgCODm}^{-3}$
S_{H^+}	-	$6.5597 \cdot 10^{-8} \text{ kgCODm}^{-3}$
$S_{\text{gas,h}_2}$	-	$9.6638 \cdot 10^{-6} \text{ kmolm}^{-3}$
$S_{\text{gas,ch}_4}$	-	$1.3763 \text{ kmolm}^{-3}$
$S_{\text{gas,co}_2}$	-	$0.01586 \text{ kgCODm}^{-3}$