

Caractérisation cinétique de la biodégradation de substrats solides et application à l'optimisation et à la modélisation de la co-digestion

Mokhles Kouas

► **To cite this version:**

Mokhles Kouas. Caractérisation cinétique de la biodégradation de substrats solides et application à l'optimisation et à la modélisation de la co-digestion. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. <NNT : 2018MONTG021>. <tel-01908664>

HAL Id: tel-01908664

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01908664>

Submitted on 30 Oct 2018

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Génie des Procédés

École doctorale GAIA

Unité de recherche UR 0050 LBE INRA

EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITÉ DE GABÈS, TUNISIE

En Biologie

École doctorale Sciences, Ingénierie et Société

Faculté de sciences de Gabès

Unité de recherche LR15CBS01 LBPE CBS

Caractérisation cinétique de la biodégradation de substrats solides et application à l'optimisation et à la modélisation de la co-digestion

Présentée par Mokhles KOUAS

Le 21 Juin 2018

Sous la direction de Jérôme HARMAND
et Sami SAYADI

Devant le jury composé de

Mohamed CHAMKHA, Professeur, LBPE CBS, Sfax, Tunisie

Valentin FOUGERIT, Ingénieur, NASKEO Environnement, MALAKOFF, France

Michel TORRIJOS, Ingénieur, LBE INRA, Narbonne, France

Ridha BEN CHEIKH, Professeur, ENIT, Tunis, Tunisie

Jérôme HARMAND, directeur de recherche, LBE INRA, Narbonne, France

Sami SAYADI, Professeur, LBPE CBS, Sfax, Tunisie

Siham TEBBANI, Maître de conférences (équivalent), CentraleSupélec, Gif sur Yvette, France

Président du jury

Membre du jury

Membre du jury

Rapporteur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Rapporteur



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Abstract

Anaerobic digestion represents one of the major actors of sustainable development and the circular economy in the concept of "Waste to Energy". Given the great diversity of organic waste, its development requires the optimisation of co-digestion. Hence, it is needed to develop simple tools to characterize substrates and predict digester performance in order to optimize their operation. This thesis focuses on the characterization of biodegradation of solid substrates by anaerobic digestion and optimization of co-digestion using a simple modelling approach. First, a new batch protocol was implemented to quantify the Biochemical Methane Potential (BMP), integrating an acclimatization phase between the inoculum and the substrate. Then, a simple model was developed based on the fractionation of organic matter into three sub-fractions. This approach has allowed to develop a database including kinetics and BMPs of 50 substrates. Second, co-digestion experiments of two solid substrates were conducted in semi-continuous mode at a constant organic loading rate (OLR) and then at increasing applied loads. The experimental methane yields were always higher than the BMP values of the mixtures calculated from the BMPs of each substrate, underlining the importance of endogenous respiration. Four models including endogenous respiration with different assumptions were proposed and evaluated to predict raw methane production from semi-continuous digesters using substrate data (BMP and kinetics) acquired in batch mode. Two models for which the experimental methane production at increasing OLR corresponded well to the modelled data were validated. The chosen modelling approach was then applied to more complex mixtures of 3 and 5 substrates and to bio-waste. Finally, the response of a digester operated in flexible production mode, i.e. receiving regular punctual organic overloads, was also successfully modelled. The proposed modelling approach provides a simple tool that can be useful to design offices, manufacturers and operators of co-digestion units for the optimisation of feed mixtures and OLR to be used in continuous mode. This should reduce the risk of failure and optimise the profitability of co-digestion units.

Key words: Anaerobic digestion, solid waste, co-digestion, organic loading rate, fractionation, kinetic, modeling

Résumé

La digestion anaérobie représente un des acteurs majeurs du développement durable et de l'économie circulaire dans le concept « des déchets à l'énergie ». Compte-tenu de la grande diversité des déchets organiques, son développement passe par l'optimisation de la co-digestion. D'où la nécessité de développer des outils simples pour caractériser les substrats et pour prédire les performances des digesteurs afin d'optimiser leur fonctionnement. Cette thèse porte sur la caractérisation de la biodégradation des substrats solides par digestion anaérobie et l'optimisation de leur co-digestion à l'aide d'une approche de modélisation simple. En premier lieu, un nouveau protocole pour la quantification du potentiel méthane en mode batch a été mis en œuvre, intégrant une phase d'acclimatation entre l'inoculum et le substrat. Ensuite, un modèle simple a été développé sur la base du fractionnement de la matière organique en trois sous-fractions. Cette approche a permis de développer une base de données incluant les cinétiques et les potentiels en méthane (BMP) de 50 substrats. En second lieu, des expériences de co-digestion de deux substrats solides ont été menées en mode semi-continu à une charge appliquée (CVA) constante puis à des charges appliquées croissantes. Les rendements expérimentaux en méthane ont toujours été supérieurs aux valeurs des BMP des mélanges calculées à partir des BMP de chaque substrat, soulignant l'importance de la respiration endogène. Quatre modèles incluant la respiration endogène avec des hypothèses différentes ont été proposés et évalués pour prédire la production de méthane brute de digesteurs semi-continus en utilisant les données des substrats (BMP et cinétiques) acquises en mode batch. Deux modèles pour lesquels la production expérimentale de méthane à des CVA croissantes correspondait bien aux données modélisées ont été validés. L'approche de modélisation retenue a été ensuite appliquée à des mélanges plus complexes de 3 et 5 substrats ainsi qu'à des biodéchets. Enfin, la réponse d'un digesteur fonctionnant en mode de production flexible, c'est-à-dire recevant des surcharges organiques ponctuelles régulièrement a été également modélisée avec succès. L'approche de modélisation proposée fournit un outil simple pouvant être utilisé par les bureaux d'études, les constructeurs et les exploitants d'unités de méthanisation pour l'optimisation des mélanges de co-digestion et de la CVA à utiliser en mode continu. Cela doit permettre de réduire le risque de défaillance et d'optimiser la rentabilité des unités de co-digestion.

Mots clés : Digestion anaérobie, déchets solides, co-digestion, charge appliquée, fractionnement, cinétique, modélisation

Remerciement

Remerciement

Toutes les histoires ont une fin, mais pour chaque fin il y a un nouveau départ... C'est avec émotions que j'écris cette partie qui est l'une des plus importantes de ma thèse. Avec le plaisir de finir la rédaction qui marque la mise au terme d'un autre chapitre de mon histoire, distingué par une grande richesse en échanges et en collaborations. Espérant que ce travail participera à faire avancer la recherche et évoluer le secteur, c'est avec impatience et ambition que j'attends le commencement d'une vie de chercheur et alors un autre chapitre qui, je le souhaite, continuera à m'amener du bonheur et de l'expérience dans la vie professionnelle et personnelle... Mais cette réussite n'aurait pas pu être possible sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes. À cette occasion, j'ai une pensée pour les nombreuses personnes sans l'aide ou les encouragements desquels rien de tout cela n'aurait pu être réalisé.

Cette thèse fut une véritable aventure où j'ai beaucoup appris. C'est pourquoi je tiens à remercier Mes encadrants. Je remercie mon directeur de thèse **Jérôme Harmand** directeur de recherche au LBE-INRA, qui m'a fait confiance pour mener ce projet de thèse. Ton encadrement a tout simplement été exemplaire. Merci pour toute l'aide que tu m'as apporté durant cette thèse. Merci pour la formation en modélisation, à la base ingénieur en génie biologique, cette discipline m'a paru difficile mais grâce à tes aides et ta disponibilité et ton esprit collaboratif j'ai pu aller loin et effectuer une thèse en modélisation et faire le lien entre les mathématiques et les procédés. Merci pour ta patience, ton écoute et tes encouragements lors des moments du grand stress qui reflètent la bonne qualité humaine. Merci pour ton expertise, tes corrections et tes conseils qui m'ont permis d'améliorer mes recherches. J'ai beaucoup appris de toi et heureux de voir le fruit de ce travail immense, un fameux modèle simple mais robuste « la simplicité crée la beauté »....

J'adresse mes vifs remerciements à mon encadrant de thèse **Michel Torrijos** ingénieur de recherche au Laboratoire de biotechnologie de l'environnement (LBE-INRA). Merci au « **Père Torrijos** », ton encadrement m'a permis de m'épanouir et progresser en tant que chercheur depuis mon projet de fin d'étude en école d'ingénieurs jusqu'à la fin de cette thèse. Merci pour la confiance que tu m'as donnée pour réaliser ce projet de thèse innovant. Merci pour ta patience, tes aides et tes encouragements durant les moments difficiles. Malgré ton emploi du temps chargé merci de supporter mes va et vient dans ton bureau pour discuter et aboutir à une solution. Merci de me permettre d'apprendre de ton expertise dans la digestion anaérobie sur les aspects fondamentaux et appliqués. Aussi en modélisation après cette thèse, finalement on a réussi à modéliser la respiration endogène de la carotte et tu es un spécialiste en modélisation haha... Merci pour tes corrections et tes retours qui m'ont permis d'apprendre de mes erreurs et ça a été très constructif et formateur. Tu représentes vraiment le bon exemplaire d'un ingénieur de recherche avec ton esprit, ta méthode du travail et ton humeur constante qui forcent le respect et ont grandement participé à me faire aimer ce métier. Tu resteras toujours pour moi un symbole exemplaire de l'intégrité scientifique et de la bonne collaboration avec des qualités humaines et morales que j'ai toujours apprécié. Merci pour tout...

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse Professeur **Sami Sayadi** directeur de Laboratoire de bioprocédés environnementaux (LBPE) et directeur de centre de biotechnologie de Sfax (CBS), Tunisie pour ses conseils, sa collaboration et son aide toujours précieuse. Merci pour votre complémentarité et vos conseils judicieux qui ont fortement contribué à cette thèse. Merci pour vos aides et vos orientations qui m'ont permis d'arriver à cette étape.

Je tiens à remercier les membres du jury pour accepter d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie particulièrement **Sihem Tebbani** Professeur, Supélec Gif sur Yvette et **Ridha Ben Cheikh** Professeur de l'école nationale d'ingénieurs de Tunis qui ont accepté de rapporter cette thèse. Je

Remerciement

remercie aussi les autres membres, **Valentin Fougerit**, Ingénieur, NASKEO Environnement, MALAKOFF, France et **Mohamed Chamkha**, Professeur, LBPE CBS, Sfax, Tunisie qui ont accepté d'examiner ces travaux de thèse.

Je remercie également les membres des comité de thèse **André Pauss** Professeur de l'UTC Compiègne, **Alain Rapaport** directeur de recherche de UMR Mistea de l'université de Montpellier, **Jean Michel Salmon** directeur de recherche à l'INRA Pech rouge Gruissan et **Eric Trably** ingénieur de recherche au LBE-INRA qui ont participé à améliorer ces travaux de thèse avec leurs conseils, leurs orientations et leurs collaborations.

Je tiens à remercier **Nicolas Bernet** le directeur de LBE-INRA. Merci à **Jean Philippe Steyer** l'ancien directeur de LBE qui m'a permis de rentrer au sein de laboratoire et de réaliser ce que j'ai accompli. Merci à lui pour ses orientations et ses conseils pour la partie modélisation (la dégradation est simultanée ou séquentielle ?)

Il me tient également à cœur de remercier **Philippe Sousbie**, technicien au LBE-INRA, Merci pour ton aide précieuse concernant les manipulations, les petites astuces et le partage ton expertise dans le suivi des réacteurs ainsi que les autres analyses. Ça a été vraiment un plaisir de partager le bureau (Triade 7) avec toi durant ces années, merci pour tes encouragements depuis le début. Merci pour les discussions qui m'ont permis du temps en temps de déstresser. J'ai appris de ta qualité humaine et ton esprit collaboratif. Merci de participer au bon déroulement de cette thèse avec les manipulations réalisées. Merci pour tout.

Mes remerciements vont également à Mme **Sonia Khoufi** maître de conférences de LBPE-CBS, Sfax pour ses aides, ses conseils et sa qualité humaine. Merci pour sa collaboration comme responsable du projet CMCU de côté Tunisienne (Projet CMCU N°15G1133 -- Campus N 32735UJ). Merci au comité mixte de coopération universitaire de nous accorder ce projet pour financer la thèse. Merci au ministère de l'enseignement supérieur et de recherche scientifique pour la bourse d'alternance (faculté de sciences, Université de Gabes). Merci à **Najoua Mlaik** et **Slim Loukil** pour leurs aides au sein de LBPE

Merci à **Sabine Schmitz**, pour ses travaux de recherche lors de son Master et qui ont vraiment été majeurs pour moi. Merci aussi pour les riches échanges que nous avons eus, ainsi que pour ta gentillesse.

Un merci particulier pour **Sylvie, Nadine, Annie, Alexandra** et **Véronique** qui sont toujours là pour nous aider. Merci pour votre disponibilité et votre expertise qui apporte beaucoup au LBE. Merci à **Marjolaine** pour l'aide dans le choix de titres des articles scientifiques. Merci à **Eric Trably** pour ses encouragements et ses conseils constructifs, merci à **Eric Latrille** et son aide pour la partie classification avec R, sa gentillesse et son invitation dans sa maison avec Rim, Nizar et Mohamed Ali. Merci à **Julie** pour ses collaborations pour la partie modélisation et le fractionnement chimique et sa bonne humeur. Merci à **Domi** pour ses encouragements, merci à **Fred** pour l'humeur « matinale », **Audrey, Hélène, Renaud, Elie, Diana, Kim, Jérôme** et tous les autres personnels.

Merci à tous et à toutes qui j'ai rencontré au LBE, commençant par le premier stage de PFE, **Mohamed Amara, Rémi** (les journées sur la page de Gruissan), **Maximilien** (Maklele), **Ivan, Caroline, Thibaut**, (merci pour les matchs de foot avec Max et Mohamed pour les moments partagés et je garde le pseudo que tu m'as accordé BUTEUR !!!) **Alexendro, Mohana**, et à tous ceux que j'oublie. Merci à tous qui ont été la pendant la thèse, particulièrement **Lucile** et **Marie Lou** (Nous sommes le trio qui a continué en thèse après le PFE), merci pour tous les moments partagés durant ces années. Merci à **Julie, Quentin, Sofiane, Elisabeth, Elza, Violette, Angel, Maria, Mariana Juan, Razif, Djalma, Cyrille** (pour la collaborations et le débat simultanée-séquentielle), **Wendy** (pour ta gentillesse et ta collaboration pour la modélisation de flexibilité: on va le faire...), **Diane** (pour les

Remerciement

randonnées et ta gentillesse), **Flo** (pour ta humeur et joie de vivre), **Romain** (merci à toi pour la partage du bureau et ta bonne humeur), **Alice, Virginie, Clémence, Clément** (ça va la thèse ?), **Hélène** (merci pour le partage, les pauses café les randonnées), **Javiera** (bonne chance à toi et aux twins, c'est hyper beau le Chili). Merci à **Nicolas, Aurélie, Kevin, Ulysse, Hicham, Pablo, Lucia, Bastien, Esmée, Néomie...** Merci au réseau international, **Gabriel** (pour les moments partagés, ta bonne humeur à l'Espagnole et on n'oublie pas le food waste haha), **Afifi** (Professor Filter ou Bad boy, merci pour les années chez les Griseti, pour la folie, les discussions, les bêtises, les plats Malaysiens, le stress qui tu nous fournis tous les jours haha...), **Sylvio** (merci l'Italien pour ta bonne humeur et les matchs du foot...), **Anish** (l'un des meilleurs qui soit passé au LBE et que j'ai rencontré, merci pour toi amigo pour les plats partagés, les footings, les encouragements...), **Camila** (le sourire), **Fernando** (merci pour tout je n'oublie jamais ton accueil merveilleux à Valparaiso avec ta famille lors de l'AD14 et ta disponibilité et la visite du pays avec **Camila** bien sûr, Holà comoestas merci à vous les deux...), **Felipe** (merci bien Bro et Bon courage pour la fin), **Cigdem** et son mari **Murat** (merci pour tous les moments partagés pendant ton sabbatique ou t'as travaillé plus qu'un PhD student, merci pour tes encouragements et tes conseils utiles), **Gaetano** (l'Italien merci pour ton amitié, et les moments partagés ensemble pour les encouragement et les discussions dans tous les sujets et l'échange culturelle), **Anna** (merci pour les cafés Italiens), **Kiara** (la mangeuse de Banane), **Vincente** (merci pour ton humour, tu vas y arriver t'inquiète pas), **Michard** (pour ta humeur et le partage du bureau), **Linine, Marta, Cinzia, Alex, Himanshu Kumar...** Merci à **Farouk** (le voisin trop calme :p, merci pour les soirées partagées , les plats et bonne continuation, attends n'arrête jamais les pâtes à tacos hahaha), Merci à **Emna, Zineb, Dorra**, les deux **Mariam** et les trois **Nesrine, Khulood, Raya, Chabib** lors de séjours croisés au LBE, Merci à **Amine** (Groos on est là, on l'a fait, merci pour les tajines, les moments partagés à Narbonne, Toulouse et surtout Barcelone hahha je n'oublie jamais, merci pour tes coups de fil et tes encouragements, tu l'un de meilleurs amis et ça va continuer, bon courage pour cette dernière ligne droite).

Merci à **Rim** et **Nizar** et le petit **Eyed** pour les bons moments, les soirées, les encouragements et les aides durant les deux premières années avant votre déménagement, merci **Nizar** pour les activités sportives, merci pour tous, vous êtes agréables et vous faites une partie de la famille. Merci à **Mahamed Ali** pour les périodes passés ensemble à Narbonne (le premier Ramadan avec **Rim**: une très belle famille), pour le partage, l'humour, les balades et les discussions à propos de la thèse et de la science. Merci pour tout. Merci à **Alif, Wacim** et **Hatem** et tous les collègues du CBS.

Parce que sans eux, rien n'aurait été possible, je tiens à remercier ma **famille**. Je dédie ce travail à l'âme de mon père **Abdallah** que Dieu puisse l'accueillir dans son infinie miséricorde, en ce moment aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi et les regrets que je sens à cause de ton absence à cet événement que t'as attendu longtemps mais c'est notre destin. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation (mes larmes m'empêchent d'écrire...). Néanmoins je suis heureux d'avoir réalisé tes rêves et il me faut un bouquin pour énumérer tes qualités... Je remercie également la plus belle perle du monde, ma mère **Kenza** j'exprime l'expression de mon amour et ma gratitude pour sa tendresse et sa bienveillance dont elle m'a toujours entouré. Je m'excuse d'être loin pendant la thèse et là tu peux être fière de ton petit fils qui y restera toujours à tes yeux. Malgré que tu ne saches pas trop ce que je faisais tu m'as toujours encouragé à continuer mes aventures. Je t'en suis reconnaissant et j'espère continuer à réaliser tes rêves. Je tiens à remercier mes frères et sœurs, mon cher professeur **Ali** « Einstein » école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études et qui n'a jamais cessé de m'encourager pour arriver à ce but, je remercie aussi sa femme **Nabiha** et leurs enfants **Yassine, Alaa et Molka**. Mon frère **Fethi** pour ces encouragements et soutien continu, à sa

Remerciement

femme **Samira** et le petit **Abouda** qui est venu dans ce monde il y a quelques mois. Je remercie mes chères sœurs **Fatma**, **Aicha** et **Raja** qui sont les symboles d'affection, tendresse, soutien. Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je vous porte. Je vous remercie pour votre bienfaisance sans égal et votre affection si sincère. Merci à **Aicha** pour sa patience et d'avoir pris soin de ma mère durant ces années. Merci pour vos sacrifices à tous. Je remercie les petits **Mariem** et **Mouemen** qui participent à me déstresser si besoin. Je remercie **Amor** et **Kamel** pour leur soutien et leurs encouragements.

Je remercie de tout mon cœur ma chérie **Zina** et à sa famille pour m'avoir supporté durant ces années de thèse et surtout pendant les moments de stress, tu n'as jamais hésité à m'encourager et me soutenir malgré la distance Narbonne-Dijon. Merci pour tout, ça y est la thèse est terminée on va pouvoir profiter...

Enfin, un grand merci à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté, d'une manière ou d'une autre, aide et soutien pour la réalisation de cette thèse...

Je vous remercie infiniment !!!!!!!

Sommaire

1 .	Introduction générale.....	1
2 .	Synthèse bibliographique	7
2.1	Introduction	8
2.2	La digestion anaérobie.....	8
2.2.1	Définition	8
2.2.2	Les réactions biochimiques de la DA.....	9
2.2.2.1	L'hydrolyse	10
2.2.2.2	L'acidogénèse	10
2.2.2.3	L'acétogénèse.....	10
2.2.2.4	La méthanogénèse.....	11
2.2.3	Paramètres de la digestion anaérobie	12
2.2.3.1	La température	12
2.2.3.2	Le pH et l'alcalinité.....	13
2.2.3.3	Le rapport Carbone/azote (C/N)	14
2.2.4	Les inhibiteurs de DA	15
2.2.4.1	Les Acides gras volatiles (AGV)	15
2.2.4.2	L'oxygène	16
2.2.4.3	L'azote	16
2.2.4.4	Les sulfates.....	17
2.3	Mode de fonctionnement des digesteurs	17
2.3.1	Mode discontinu ou mode batch	17
2.3.2	Le mode continu.....	17
2.3.3	Le mode semi-continu ou fed-batch.....	19
2.4	Evaluation de la biodégradabilité de substrat : le test BMP	19
2.4.1	Les facteurs influençant les tests BMP	19
2.4.1.1	L'inoculum : activité, concentration et origine.....	19

Table de matières

2.4.1.2	Le substrat	21
2.4.1.2.1	La caractérisation du substrat.....	21
2.4.1.2.2	La concentration en substrat	21
2.4.1.2.3	La taille des particules.....	22
2.4.1.2.4	Les facteurs expérimentaux	22
2.5	La Co-digestion	23
2.5.1	Aspect général	23
2.5.2	Avantages de la co-digestion.....	24
2.5.3	Effet d'antagonisme	25
2.5.4	Les substrats utilisés en co-digestion	27
2.5.4.1	Les déchets organiques municipaux	28
2.5.4.2	Les déchets d'origine industrielle	28
2.5.4.3	Les ressources agricoles.....	29
2.5.4.3.1	La biomasse	29
2.5.4.3.2	Les cultures énergétiques	29
2.5.4.3.3	Les fumiers, lisiers et fientes (les déjections animales).....	30
2.6	Co-digestion : Impact de l'augmentation de la charge appliquée sur les BMP et les cinétiques de dégradation.	31
2.6.1	Le mode continu.....	31
2.6.2	Le mode batch	32
2.7	La modélisation	33
2.7.1	Généralités.....	33
2.7.2	Historique de la modélisation de la DA	34
2.7.3	Modélisation de la co-digestion	37
2.7.3.1	Historique.....	37
2.7.3.2	Les modèles appliqués à la co-digestion.....	39
2.7.3.2.1	Les modèles statiques	39

Table de matières

2.7.3.2.2	Les modèles statistiques.....	40
2.7.3.2.3	Les modèles dynamiques	41
2.7.3.2.3.1	ADM1.....	41
2.7.3.2.3.2	Les modèles cinétiques classiques	42
2.7.3.2.3.3	Les modèles basés sur la dynamique des fluides	44
2.7.4	Identification des paramètres cinétiques	45
2.7.4.1	Méthodes d'identification paramétrique	45
2.7.4.1.1	Fonction objectif.....	45
2.7.5	Impact de la co-digestion sur les vitesses de dégradation et la biodégradabilité.....	46
2.8	Conclusions de la synthèse bibliographique, contexte et objectifs de thèse	48
3	Matériels et méthodes.....	53
3.1	Les substrats solides utilisés	54
3.1.1	Substrats utilisés pour la création de la base de données	54
3.1.2	Substrat utilisés en réacteurs semi-continus.....	54
3.2	Préparation des substrats	55
3.3	Réacteurs utilisés	55
3.3.1	Réacteurs en verre de 6L.....	55
3.3.2	Réacteurs en inox de 10L.....	56
3.4	Protocole de caractérisation des substrats en mode batchs successifs.....	57
3.4.1	Ensemencement.....	57
3.4.2	Alimentation des réacteurs	58
3.4.3	Traitement de données : Courbe de production de biogaz en fonction du temps	58
3.5	Le fractionnement cinétique de la matière organique.....	59
3.6	Protocole de fonctionnement en mode semi-continu	63
3.6.1	Ensemencement.....	63
3.6.2	Alimentation des réacteurs semi-continus.....	63

Table de matières

3.7	Modélisation des réacteurs semi-continus :.....	64
3.7.1	Modélisation de la mono et co-digestion en réacteur semi-continu.....	64
3.8	Evaluation des modèles : Indices d'approximation.....	65
3.9	Protocoles analytiques	66
3.9.1	Préparation des échantillons.....	66
3.9.2	Mesure des concentrations en MS/MES et MV/MVS	66
3.9.3	La demande chimique en oxygène	67
3.9.4	Les acides gras volatiles	68
3.9.5	Analyse de biogaz : volume et composition.....	68
3.9.6	Le pH.....	69
3.9.7	Mesure de l'azote (NTK)	69
3.9.8	Azote ammoniacal.....	70
4.	Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs	71
4.1	Introduction	72
4.2	Études préliminaires	74
4.2.1	Détermination de la concentration initiale en substrats pour le mode batch.....	75
4.2.2	Compartimentation de la matière organique : choix des équations mathématiques pour la biodégradation des sous-fractions	78
4.2.3	Le choix des substrats	82
4.3	Publication dans la revue Waste Management	83
	ABSTRACT.....	83
	Keywords	84
	Highlights.....	84
	Abbreviations	84
	Graphical abstract	85
	1. Introduction.....	86
	2. Materials and methods	88

Table de matières

2.1. Substrates	88
2.2. Reactors	89
2.3. Inoculum.....	89
2.4. Operation of the reactors	89
2.5. Data treatment	90
2.6. Compartmentalization of the organic matter.....	91
2.7. Sampling and analysis	93
3. Results and discussion	94
3.1. Main features of the developed protocol.....	94
3.2. Assessment of methane potential and organic degradation rate of solid waste	96
3.2.1. Fruit and vegetable	98
3.2.2. Other plant products	99
3.2.3. Plant by-products from agri-food processes.....	99
3.2.4. Cooked cereal products	100
3.2.5. Animal products	100
3.2.6. Animal Manure.....	101
3.2.7. By-product from production of vegetable oil.....	102
3.2.8. Sludge from WW treatment.....	102
3.2.9. Miscellaneous products	102
3.2.10. Overview of the comparison with data from the literature	103
3.3. Compartmentalization of the organic matter based on kinetics	105
3.4. Conclusions.....	110
Acknowledgments.....	110
4.4 Conclusion du chapitre	110
5. Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus: Du batch au continu	113
5.1 Introduction	114

Table de matières

5.2	Publication soumis à waste Management.....	115
	Abstract.....	115
	1. Introduction.....	116
	2. Materials and methods.....	118
	2.1. Substrates.....	118
	2.2. Reactors.....	118
	2.3. Inoculation of the reactors.....	119
	2.4. Operating conditions.....	119
	2.5. Characterization of each substrate.....	120
	2.6. Modeling based on the kinetic fractionation of the substrates.....	121
	2.7. Modelling of AD in semi-continuous mode.....	122
	2.8. Analysis.....	122
	3. Results and discussion.....	123
	3.1. Individual substrate characterization in successive batches.....	123
	3.2. Co-digestion in semi-continuous digesters.....	126
	3.2.1. Process performance.....	126
	3.2.2. Modeling of methane production in co-digestion.....	128
	3.2.2.3. Residual substrate in the digester.....	133
	3.2.3.4. Application to a complex waste.....	134
	4. Conclusion.....	136
5.3	Conclusions du chapitre.....	137
6.	Co-digestion de substrats solides en mode semi-continu: Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes.....	139
	6.1 Introduction.....	140
	6.2 Publication à Bioresource Technology.....	141
	Abstract.....	141
	Keywords.....	141

Table de matières

Highlights.....	141
Graphical abstract	142
1. Introduction.....	142
2. Materials and methods	145
2.1. Substrates	145
2.2. Reactors	145
2.3. Inoculation of the reactors.....	145
2.4. Operating conditions	145
2.5. Kinetic fractionation of the substrates.....	147
2.6. Modeling based on the kinetic fractionation of the substrates	148
2.7. Modelling of AcoD	149
2.8. Analysis.....	149
3. Results and discussion	150
3.1. Individual substrate characterization in successive batches.....	150
3.2. Co-digestion in a semi-continuous reactor.....	150
3.2.1. Example of results with the mix of Carrot and Bread.....	150
3.2.2. Results for the four mixtures	152
3.3. Simple modeling approaches for the prediction of methane production in co-digestion	156
4. Conclusion	164
Acknowledgments.....	164
Appendix A. Supplementary data	165
6.3 Chapter annexes.....	170
6.4 Conclusion du chapitre	172
7. Différentes applications des approches de modélisation.....	175
7.1 Introduction	176
7.2 Modélisation de la production de méthane pour des mélanges de 3 et 5 substrats .	176

Table de matières

7.3	Etude de flexibilité.....	181
7.3.1	Modélisation des surcharges à une charge de base de 1,5 g MV L ⁻¹ j ⁻¹	182
7.3.2	Modélisation des surcharges à une charge de base de 2,5 g MV L ⁻¹ j ⁻¹	185
7.4	Conclusion du chapitre	187
8 .	Conclusions générales et perspectives	188
9 .	Chapitre IX : Références	197

Liste des figures

Figure 1 : Le processus de conversion de la matière organique lors de la digestion anaérobie.	9
Figure 2 : Les différentes parties de la thèse	52
Figure 3 : Photo de réacteurs de 6 L avec agitation magnétique (à gauche) ou agitation mécanique (à droite), en bas le réacteur utilisé au LBPE, CBS	56
Figure 4 : Photos d'un réacteur 15 L	57
Figure 5 : Evolution en fonction du temps du volume de biogaz produit, du volume net de biogaz produit (sans la respiration endogène) et de la courbe utilisée pour identifier la fin de la réaction	59
Figure 6 : Schéma représentative des approches de modélisation sans (addition) et avec regroupement.....	65
Figure 7 : Evolution de la production de méthane en fonction du temps en batchs successifs à des S_0 croissants pour les substrats carotte (a) et chou (c) et le suivi des AGV produits pour le batch à 1.75 g MV L^{-1} pour la carotte (b) et le chou (d)	76
Figure 8 : Evolution de la quantité de matière et du volume de méthane produit pour une sous-fraction, calculées d'après l'hypothèse 2	79
Figure 9: Les équations mathématiques utilisées dans un modèle d'ordre 1 à une seule sous-fraction et un modèle à 3 sous-fractions d'ordre 0	80
Figure 10 : Indice d'approximation : la moyenne de la somme des moindres carrés divisée par le nombre de points expérimentaux pour les différents modèles testés, et pour les 50 substrats traités	81
Figure 11 : Comparaison entre la courbe expérimentale de production de méthane obtenu en batch et celle modélisé avec un modèle à 3 sous-fractions d'ordre 0 et un modèle ordre 1 pour les deux substrats carotte (a,b) et gazon (c,d)	81
Figure 12 : Exemple de fractionnement cinétique de la matière organique de 3 substrats avec le modèle à 3 sous-fractions d'ordre 0 (rapidement $S_1(0)$, moyennement $S_2(0)$, et lentement $S_3(0)$ biodégradables)	82
Figure 13 : graphical abstarct of the article intituled Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches	85
Figure 14 : Evolution over time of: volume of biogaz produced, volume of biogaz without endogenous respiration (net volume of biogaz) and curve used to identify the end of the reaction (biogaz activity curve)	91

Liste des figures

Figure 15 : Evolution over time of biogas production in successive batches for the mango substrate.....	95
Figure 16 : Representation of the BMP over the specific degradation rate at 80% for the processed 50 substrates	98
Figure 17 : Assessment of kinetics parameters ($S_i(0)$, k_i) with the simulation of the batch curve for the carrot substrate: a) The model and the experimental result in batch mode b) The evolution over time of the three biodegradable sub-fractions.....	107
Figure 18 : Example of assessment of kinetics ($\%S_i^j$, k_i^j) with the simulation of a batch curve with carrot at 1 g VSL ⁻¹ : a- The model and the experimental result in batch mode; b- The evolution over time of the rapidly, moderately and slowly sub-fractions	125
Figure 19 : Kinetic fractionation of the seven substrates	126
Figure 20 : Comparison between the BMP of the mixes calculated using the BMP values of each substrate: a- The experimental methane yields of the different mixtures in semi-continuous reactors and; b- The experimental net methane yields in semi- continuous reactors	128
Figure 21 : Comparison between the modeled and the experimental methane productions over time, a- C+B, b-C+CM, c-C+Cab, d-T+BM, e-T+CM and f-BM+CM.....	131
Figure 22 : Comparison between the modeled and the experimental methane productions over time for mixes of: a- 3 substrates: C+B+BM; b-5 substrates: C+B+BM+CM+G	132
Figure 23 : Comparison between the experimental methane production over time and the modeled production after clustering of the rapidly- and moderately-biodegradable fractions for mixes of 3 and 5 co-substrates.....	133
Figure 24 : Evolution over time of the quantity of each sub-fraction for 2 mixes of 2 substrates: a-T+BM and b- T+CM at 1g VS L ⁻¹ d ⁻¹	134
Figure 25 : Evolution over time of: a- The experimental and modeled methane productions and b-The quantity of each sub-fraction (after clustering) remaining in the reactor, for food waste at 1g VS L ⁻¹ d ⁻¹	136
Figure 26 : graphical abstract of the article intituled Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches	142
Figure 27: Process Performance for the reactor fed with C+B: A, evolution of methane production per week over time at increasing OLRs; B, evolution of methane productivity (MP) and methane yield (MY) with OLRs; C, evolution of volatile fatty acids concentration (VFA) and of the final methane production rate (FMPR) with OLRs.	152

Liste des figures

Figure 28 : Process performance: A, evolution of methane productivity (MP); B, evolution of methane yield (MY), in relation to OLR for the four digesters	153
Figure 29 : Evolution of the final methane production rates (FMPR) in relation to increasing OLRs for all digesters	155
Figure 30 : Modelling approach diagram	157
Figure 31 : Example of the evolution of experimental and modeled (models #1 and #2) weekly methane production over time for the reactor fed with C+CM at an increasing OLR, (A) 0.5, (B) 1.75, (C) 2.5 and (D) 2.75 g VS L ⁻¹ d ⁻¹	159
Figure 32 : Comparison between experimental and modeled methane yields (MY) using the four models proposed for, (A) C+B, (B) C+CM, (C) C+Cab and (D) T+BM.....	160
Figure 33 : Evolution of final methane production rate (FMPR) and VFA concentrations with increasing OLRs in the four digesters	166
Figure 34 : Evolution over time of each sub-fraction and the remaining organic matter at the end of the week with five feedings for the reactor fed with carrot (C) + cow manure (CM), C+CM, at an increasing OLR: (A) 0.5, (B) 1.75, (C) 2.5 and (D) 2.75 g VS L ⁻¹ d ⁻¹	167
Figure 35 : Evolution of sub-fractions degradation kinetics (k ₁ , k ₂ and k ₃) with identification from batch methane curve production stopped at 95%, 90% and 80% of the batch final reaction time for: A-carrot, B-tomato, C-beef meat, D-bread, E-cow manure, F-cabbage....	168
Figure 36 : Evolution en fonction de l'augmentation de la charge appliqué de la DCO soluble dans les digesteurs (A) et DCOs non AGV (B)	170
Figure 37 : evolution over increasing organic loading rates of the TSS and VSS in the digesters	171
Figure 38 : Evolution en fonction de la CVA : de la productivité en méthane et des rendements en méthane (RM) (a,c); de la concentration en AGV et la FMPR (b,d) pour le mélange de 3 substrats (a,b) et 5 substrats (b,d).....	178
Figure 39 : Comparaison entre la courbe expérimentale et modélisée de production de méthane en fonction du temps pour la base de 1,5 g MV L ⁻¹ j ⁻¹ et pour les surcharges avec la carotte à a) 1,5 c) 2,5 et e) 3,5 gMV L ⁻¹ et ensuite leurs productions journalières expérimentales et modélisées b) 1,5 d) 2,5 et f) 3,5 gMV L ⁻¹	183
Figure 40 : Comparaison de la courbe expérimentale et modélisée de production de méthane en fonction du temps pour la base de 1,5gMV/L/j et pour les surcharges avec le mélange de base à a) 1,5; c) 2,5 et e) 3,5 g MV L ⁻¹ j ⁻¹ et ensuite leurs productions journalières expérimentales et modélisées b) 1,5; d) 2,5 et f) 3,5 gMV L ⁻¹	184

Liste des figures

Figure 41 : Production journalière de méthane expérimentale et modélisée du digesteur en fonction de la surcharge appliquée, de carotte et de mélange de base de $1,5 \text{ gMV L}^{-1}$ pour la base de $1,5 \text{ gMV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$	185
Figure 42 : Comparaison de la courbe expérimentale et modélisée de production de méthane en fonction du temps pour la base de $2,5 \text{ gMV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$ et pour les surcharges avec la carotte à a) $4,5$ et c) $5,5 \text{ gMV L}^{-1}$ et ensuite leurs productions journalières expérimentales et modélisées b) $4,5$ et d) $5,5 \text{ gMV L}^{-1}$	186

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les ratios C/N pour les différents substrats solides	15
Tableau 2 : Co-digestion de déchets solides : Performances et observations	26
Tableau 3 : Les modèles cinétiques classiques	43
Tableau 4 : BMP et paramètres cinétiques obtenus à différents S_0 pour les deux substrats carotte et chou	77
Table 5 : Characterization of particulate substrates: TS, VS, BMP, methane yield and specific organic degradation rate at 80%.....	97
Table 6 : Comparison of BMPs from successive batches experiments with corresponding results in the literature	104
Table 7 : Kinetic parameters ($S_i(0), k_i$) with compartmentalization of the organic matter into rapidly-, moderately- and slowly-biodegradable sub-fractions.....	109
Table 8 : comparison between the modeled and the experimental methane yields from all co-digestion reactors with difference percentage (DP) and relative absolute error (rAE)	129
Table 9 : Substrate characterization with fractionation of the six substrates into three sub-fractions: Rapidly ($\% S_1(0), k_1$), Moderately ($\% S_2(0), k_2$) and Slowly ($\% S_3(0), k_3$) biodegradable sub-fractions	147
Table 10 : Comparison between the experimental and the modeled methane yield (MY) using the four proposed models for all digesters at increasing OLRs	162
Table 11 : Evaluation of kinetic fits between the experimental and the modeled methane production curves by calculation of the relative absolute error (rAE) using the four proposed models with increasing OLRs	163
Table 12 : Values of the sub-fractions degradation kinetics with identification from batch methane curve production at 95%, 90% and 80% of the batch final reaction time	169
Tableau 13 : Comparaison entre les rendements en méthane expérimentales et modélisés par les différents modèles avec augmentation de la charge appliquée pour les mélanges de 3 et 5 substrats.....	180

Abbreviations

Abbreviations dans les parties en Français	Abbreviations dans les parties en Anglais
DA : digestion anaérobie	AD : anaerobic digestion
AcoD : Co-digestion	AcoD : anerobic co-digestion
ADM1 : Anaerobic Digestion Model N°1	ADM1 : Anaerobic Digestion Model N°1
BMP : Potentiel méthanogène	BMP : Bichemical Methane Potential
CVA : Charge volumique appliquée	OLR : organic loading rate
OHPA les bactéries productrices obligées d'hydrogène	OHPA : Obligate Hydrogen Producing Bacteria
AGV : Acides gras volatiles	VFA : Volatil Fatty acids
FVW : Déchets fruits et légumes	FVW : Fruits Vegtebales waste
	UASB : Upflow Anaerobic Sludge Blanket
DCO : Demande chimique en oxygène	COD : Chemical oxygen demand
MV : Matières volatiles	VS : voltil solids
MS : Matières sèches	TS : Total solids
MVS : Matières volatiles en suspension	VSS : Volatil suspended solids
MES Matières en suspension	TSS : Total suspended solids
CSTR Continuous Stirred Tank Reactor	CSTR : Continuous Stirred Tank Reactor
	AnSBR : Anaerobic Sequencing Batch Reactor
BPR:Vitesse de production de biogaz	BPR : Biogas Production Rates
ISR : rapport inoculum substrat	ISR : Inoculum to Substrate Ratio
MPR:Vitesse de production de méthane	MPR : Methane Production Rates
FMPR : vitesse finale de production de méthane	FMPR : Final Methane Production Rates
TA : Alcalinité totale	TA : Total alkalinity
C+B : Carotte+ pain	C+B : Carrot + Bread
C+CM : Carotte+ fumiers	C+CM : Carrot +Cow Manure
C+Cab : carotte+ chou	C+Cab : Carrot + Cabbage
T+BM : Tomate+ Steak hachée	T+BM : Tomato +Beef Meat
BM +CM : Steak hachée+ fumiers	BM +CM : Beef Meat +Cow Manure
T+CM : Tomate+ Fumiers	T+CM : Tomato + Cow Manure
C+B+BM : Carotte+ Pain+ Steak hachée	C+B+BM : Carrot + Bread +Beef meat
C+B+BM+CM+G : Carotte+ Pain+ Steak hachée+ Fumiers + herbe	C+B+BM+CM+G : Carrot+ Bread+Beef Meat+ Cow manure + Grass
RM : Rendement en méthane	MY : Methane Yield
DP : pourcentage de différence	DP : Difference pourcentage
rAE : erreur relatif absolu	rAE : relative absolute error
EP : production endogène	EP : endogenous production
ER : respiration endogène	ER : endogenous respiration
MP : productivité	MP : Methane productivity

Publications scientifiques

Kouas, M., Torrijos, M., Schmitz, S., Sousbie, P., Sayadi, S., Harmand, J., 2018. Co-digestion of solid waste: Towards a simple model to predict methane production. *Bioresour. Technol.* 254, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.055>

Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Steyer, J.P., Sayadi, S., Harmand, J., 2017. Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches. *Waste Manag.* 70, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.001>

Kouas M., Sousbie P., Torrijos M., Harmand J., Sayadi S. (2018) Codigestion: Toward a Simple Model to Predict Methane Production. In: Kallel A., Ksibi M., Ben Dhia H., Khélifi N. (eds) *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions. EMCEI 2017. Advances in Science, Technology & Innovation (IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development)*. Springer, Cham. doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4_273

Mlaik, N., Khcharem, M., Kouas, M., Sayadi, S., Khoufi, S. Improvement of anaerobic biodegradability of organic fraction of municipal solid waste by mechanical and thermochemical pretreatments *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2017). <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1563-0>

Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Harmand, J., Sayadi, S. Modeling anaerobic co-digestion of solid waste: from batch to semi-continuous simulation (submitted to *Bioresource Technology*: under review)

Jimenez, J., Charnier, C., Kouas, M., Latrille, E., Torrijos, M., Harmand, J., Patureau, D., Sperandio, M., Morgenroth, E., Beline, F., Ekama, G., Vanrolleghem, P.A., Robles, A., Seco, A., Batstone, D.J., Steyer, J.P., Modelling hydrolysis: simultaneous versus sequential biodegradation of the hydrolysable fractions (Soumis à *Water science and Technology*).

Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Harmand, J., Sayadi, S. Prediction of raw methane production from semi-continuous co-digesters using data acquired in batch mode. (en préparation)

Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Sayadi, S., Harmand, J., Kinetic modeling of semi-continuous anaerobic co-digestion: simple model application for complex mixtures. (En préparation)

Kouas, M., Laperrière, W., Steyer, J.P., Sayadi, S., Harmand, J., Torrijos, M. Reactors flexibility within overloading: Application of a simple model to predict methane production. (En préparation)

Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Harmand, J., Sayadi, S. Co-digestion of commercial food waste and paper residues: Experimental and modeling study. (En préparation)

Communications Internationales

Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Steyer, J.P., Sayadi, S., Harmand, J. Kinetic modelling of anaerobic digestion with new fractionation using simple model and ADM1. 14th world congress on anaerobic digestion (AD14), 15-18th November 2015, Vina del Mar, Chile (*Oral presentation*).

- Kouas, M., Kadhir, M.T., Meddour, A., Torrijos, M., Sayadi, S., Harmand, J. Clustering of Substrate Methane Production Using Kohonen Self Organising Feature Maps. ICCAD'18 : IEEE-International Conference on Control, Automation and Diagnosis March 19-21, 2018, Marrakech-Morocco (*Oral presentation*).

- Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Sayadi, S., Harmand, J. Co-digestion : Towards a simple model to predict methane production à 15th world congress on anaerobic digestion (AD15), 17-20 October 2017, Beijing, China (*Poster*).

Communications Nationales

- Kouas M., Sousbie P., Torrijos M., Harmand J., Sayadi S. Co-digestion: Toward a Simple Model to Predict Methane Production. Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration EMCEI Sousse, Tunisia 22-25 November 2017 (*Oral presentation*).

- Kouas, M., Harmand, J., Sousbie, P., Steyer, J.P., Sayadi, S., Torrijos, M. Co-digestion : Prédiction de la production de méthane en mode continu à partir des données cinétiques des substrats acquises en mode batch. 5ièmes JOURNEES de la METHANISATION Applications Agricoles et Industrielles, 6, 7 et 8 Décembre 2016, Chambéry (*Oral presentation*).

"Les alchimistes cherchaient de l'or, ils ont trouvé la science qui vaut mieux que l'or"
Victor Cherbuliez

"Notre système de pensée détruit notre environnement, il faudrait changer nos pensées pour nous protéger"

Stève Lamert

"Il n'existe pas de crise énergétique, de famine ou de crise environnementale. Il existe seulement une crise de l'ignorance"

Richard Buckminster Fuller

"Nous savons ce qui nous sommes, mais nous ignorons ce qui nous pourrions être"

William Shakespeare

"Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre"

Marie Curie

"Les grands accomplissements sont réussis non par la force mais par la persévérance"

"L'environnement c'est tout ce qui n'est pas moi"

Albert Einstein

"Trouver quelque chose en mathématiques, c'est vaincre une inhibition et une tradition"

Laurent Schwartz

1 . Introduction générale

Chapitre I : Introduction générale

La production de déchets organiques est en augmentation constante à cause des pratiques agricoles, de l'élevage, de l'industrialisation et d'une collecte de plus en plus efficace. En outre, l'augmentation des activités domestiques, agricoles ou industrielles génère un nombre élevé de résidus solides (fraction fermentescible des ordures ménagères, résidus des industries agro-alimentaires, résidus agricoles, boues résiduaires, ...). Le traitement et la valorisation de ces déchets deviennent indispensables afin de diminuer leurs impacts sur l'environnement. Les filières de traitement sont fortement liées aux caractéristiques du déchet considéré (nature et origine) et peuvent donc s'orienter soit vers un stockage contrôlé, soit vers une valorisation en tant que matière ou sous forme d'énergie. Parmi les voies de valorisation, la méthanisation ou digestion anaérobie, qui consiste en une dégradation biologique, en absence d'oxygène, de la matière organique en un mélange de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂) appelé « biogaz », est une solution pour la valorisation énergétique des déchets organiques. Cette technologie devient essentielle dans le concept de réduction des volumes de déchets et de production de biogaz, qui est une source d'énergie renouvelable et qui peut être utilisé pour la production d'électricité, de chaleur ou encore directement injecté dans les réseaux de gaz naturel. De plus, durant le processus de méthanisation, seule une partie de la matière organique est complètement dégradée et le résidu ou digestat est un excellent agent de fertilisation des terres agricoles qui peut être utilisé en tant qu'amendement organique. Grâce à la digestion anaérobie, les déchets deviennent donc une source de richesses ce qui donne un intérêt croissant à ce procédé. Cette filière s'inscrit dans le cadre de la mise en place de politiques de réduction de la dépendance énergétique et des émissions de gaz à effet de serre et connaît une croissance importante. Ainsi, le nombre d'unités de méthanisation en Europe est passé de 6 227 à 17 662 installations entre 2009 et 2016 (EBA report 2017).

La co-digestion anaérobie, qui est la digestion simultanée de 2 ou plusieurs résidus solides, fait l'objet d'une attention croissante car elle présente de nombreux avantages par rapport à la monodigestion. Les applications de la co-digestion concernent aussi bien les petites unités de méthanisation à la ferme, essentiellement réalisée à partir de déjections d'élevage (fumiers, lisiers, ...), que des installations centralisées de taille importante traitant des résidus d'origines diverses (industrielle, agro-alimentaire, agricole). La co-digestion anaérobie s'avère intéressante mais la maîtrise à l'échelle industrielle des réactions biologiques spontanées et de leurs vitesses en fonction de la qualité des substrats nécessite une bonne connaissance des phénomènes en jeu.

Aujourd'hui, le développement de la méthanisation en France se caractérise par une grande diversification des substrats utilisés et leur utilisation en co-digestion. Cependant, le manque de solutions spécifiquement adaptées à la diversité des déchets organiques représente un obstacle à la rentabilité des unités de méthanisation et au développement de ce secteur à l'échelle industrielle. En conséquence, le dimensionnement des unités de co-digestion doit être rationalisé pour améliorer leur rentabilité. En effet, le manque de gestion des intrants limite l'intérêt économique de la co-digestion. Pour les installations de méthanisation, la meilleure alimentation possible représente un challenge dans la mesure où elle est en lien direct avec la rentabilité du procédé et les conséquences d'un changement de la « recette » d'alimentation est un risque qui doit être bien étudié. A titre d'exemple, la détermination des substrats à méthaniser en mélange est généralement basée sur le potentiel méthanogène (BMP) mais ne tient pas compte des vitesses de dégradation propres à chaque substrat. Ceci met l'accent sur l'étape de caractérisation des substrats avant leur méthanisation et en particulier sur la caractérisation des cinétiques de dégradation des substrats. En revanche, une bonne caractérisation des substrats à traiter en termes de biodégradabilité et de cinétiques de dégradation doit permettre de limiter les problèmes de dysfonctionnement particulièrement pour la co-digestion des plusieurs substrats et rendre le procédé plus rentable et plus fiable en termes de coût, temps et risques. Par conséquent, il est nécessaire de développer des outils d'optimisation, de prédiction et de contrôle du procédé de méthanisation.

La modélisation représente un moyen efficace pour répondre à des questions de recherche ainsi qu'aux problématiques industrielles. Elle permet d'optimiser la conception, le fonctionnement, le contrôle et le suivi des procédés de co-digestion à l'échelle industrielle. En effet, les modèles permettent une meilleure compréhension du système, et réduisent ainsi les coûts et les risques de dysfonctionnement.

Dans la littérature, plusieurs modèles ont été proposés pour simuler les réacteurs biologiques. Depuis son développement en 2002, l'ADM1 constitue le modèle le plus appliqué dans le secteur de la digestion anaérobie. Néanmoins, ce modèle se caractérise par une structure complexe avec un nombre élevé de paramètres à identifier. De plus, à chaque nouvelle application ce modèle nécessite une étape de caractérisation du substrat étudié ce qui réduit sa flexibilité d'application surtout à l'échelle industrielle. Ceci rappelle l'importance d'établir une base de données caractérisant les substrats solides et qui peut servir aux opérateurs des réacteurs et aux bureaux d'études afin d'optimiser le procédé et faciliter la conception des bioréacteurs.

Ainsi, l'enjeu de la modélisation abordée dans cette thèse est de proposer une approche simple, intuitive et permettant une bonne prédiction de la production de méthane, et ce quelle que soit l'échelle de l'installation considérée. En outre, pour la modélisation de la co-digestion, l'objectif est la caractérisation des vitesses de dégradation des intrants et la manière de les associer/combiner. Plusieurs questions se posent sur le comportement des substrats solides dans les co-digesteurs et sur leurs vitesses de biodégradation qui peuvent influencer la performance et la stabilité de digesteur et avoir des conséquences sur le dimensionnement à grande échelle.

Dans ce cadre, une meilleure modélisation du système dépend principalement d'une bonne caractérisation des substrats afin d'avoir une meilleure identification des paramètres cinétiques qui constitueront les entrées du modèle. D'une manière générale, la caractérisation des substrats s'effectue en mode batch en réalisant des tests BMP (Biochemical Methane Potential). Dans la bibliographie, plusieurs protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre afin de mesurer le BMP des substrats. Cependant, aucun de ces protocoles ne prend en compte l'influence de la phase d'adaptation entre le substrat et l'inoculum, particulièrement sur les cinétiques de dégradation et un seul batch est généralement réalisé. Ceci peut engendrer une sous-estimation des cinétiques de dégradation et peut avoir des effets directs sur le dimensionnement des digesteurs. Par conséquent, cela souligne la nécessité de la mise en œuvre d'un protocole en mode batch intégrant une phase d'acclimatation boues/substrat pouvant permettre une estimation plus précise des vitesses de dégradation.

D'autre part, les réacteurs anaérobies sont généralement opérés en mode continu ou semi-continu alors que, ainsi que précisé ci-dessus, la caractérisation des BMP est généralement effectuée en batch. La question se pose alors de la possibilité de prédire et modéliser le fonctionnement et la performance des digesteurs semi-continus en utilisant des données en mode batch. Dans ce cadre, les valeurs de BMP sont généralement exploitées, mais sans implication des cinétiques de dégradation qui nécessite des études plus approfondies pour une meilleure optimisation.

En mode continu ou semi-continu, la charge appliquée représente l'un des paramètres les plus importants dans la conception des digesteurs car d'une part, elle permet de déterminer le volume des réacteurs à utiliser et d'autre part, elle est en lien direct avec le risque d'inhibition généré par une éventuelle surcharge organique. Donc, un outil d'optimisation efficace doit prendre en compte ce paramètre et son influence sur la performance et la stabilité des co-digesteurs.

Enfin dans un réacteur continu, la quantité totale de méthane produit vient de la dégradation de la matière organique contenue dans les substrats apportés à laquelle s'ajoute l'auto-dégradation des microorganismes dénommée 'respiration endogène'. D'après notre recherche bibliographique, cette dernière n'a été que très peu évaluée dans le cas de digesteurs traitant de déchets solides. D'où le besoin d'évaluer cette production endogène pour calculer la production totale de méthane d'un réacteur de co-digestion.

L'objectif général de cette thèse est d'étudier la dégradation de substrats solides par voie anaérobie afin de mieux appréhender leur comportement individuel puis leur comportement en co-digestion. Le but est de mieux comprendre le comportement de digesteurs de co-digestion afin d'optimiser leur alimentation, leur dimensionnement et leur gestion. Dans cette étude les tâches suivantes seront abordées

➤ Tâche 1 : Cette tâche porte sur la caractérisation des cinétiques de dégradation spécifiques de substrats solides en réacteur batch à l'échelle laboratoire avec la mise en œuvre d'un nouveau protocole expérimental incluant une phase d'acclimatation boues/substrat. L'objectif principal de cette première tâche est d'étudier la dégradation anaérobie de chaque substrat individuellement afin de les caractériser en fonction de leur biodégradabilité, de leur potentiel méthanogène et de leurs cinétiques de dégradation. Ces résultats doivent permettre l'établissement d'une base de données « substrats ». Cette tâche porte également sur le développement d'un modèle simple basé sur le fractionnement cinétique de la matière organique en plusieurs sous-fractions et sur l'utilisation d'un modèle ne comportant qu'un petit nombre d'équations mathématiques simples.

➤ Tâche 2 : La deuxième tâche porte sur l'étude du comportement de digesteurs de co-digestion à l'échelle laboratoire. Le but de cette tâche est de mieux comprendre le fonctionnement de digesteurs qui traitent différents mélanges de substrat dont la nature (glucidique, lipidique, protéique) et les cinétiques de dégradation sont différentes. Dans ce but, des réacteurs de co-digestion de 6L et 15 L fonctionnant en semi-continu ont été utilisés. Nous leur avons appliqué une augmentation de charge appliquée pour étudier leurs performances et leur stabilité :

➤ Tâche 3 : La modélisation des résultats constitue une phase importante de ce travail de thèse. En premier lieu, le but est d'étudier la possibilité de modéliser la production de méthane en co-digestion en continu ou semi-continu à une charge appliquée de 1g MVL^{-1} en

utilisant les données acquises en batchs successifs (BMP, cinétiques). En second lieu, le but est de prédire l'évolution de la production de méthane pour des charges appliquées croissantes en testant des approches de modélisation qui se basent sur la banque de données « substrats », le modèle simple développé et l'évaluation de la respiration endogène. Ensuite, les approches de modélisation seront testées pour modéliser des réacteurs traitant des mélanges plus complexes (3 et 5 substrats), un mélange de biodéchets (food waste), individuellement et en co-digestion avec des déchets de papier en augmentant progressivement la charge appliquée. Enfin, le modèle est appliqué pour l'étude de flexibilité pour des réacteurs fonctionnant en semi-continu et recevant des surcharges organiques ponctuelles.

➤ Tâche 4 : Proposer une approche de modélisation qui construira un outil simple pour les bureaux d'études, les exploitants ou les opérateurs d'installations pour l'optimisation des mélanges de co-digestion et le choix des CVA à utiliser en mode continu, le but ultime étant la diminution des risques de défaillance, l'optimisation du temps de fonctionnement et de la rentabilité du procédé de co-digestion.

2 . Synthèse bibliographique

2.1 Introduction

La production élevée et croissante de déchets organiques et leur décomposition non contrôlée suite à l'augmentation du nombre d'habitants dans le monde et à l'augmentation des activités industrielles, génèrent une énorme pollution qui présente un danger pour les êtres vivants, l'environnement et les écosystèmes. En particulier, les déchets organiques solides sont présents en grandes quantités sous forme de sous-produits industriels, agricoles et agro-alimentaires. La production de déchets augmente d'une manière continue et d'après Charles *et al.* (2009) la quantité des déchets solides produite d'ici à 2025 atteindrait une valeur de 3 milliards de tonne par année à l'échelle mondiale. De plus, Melikoglu *et al.* (2013) prévoit une augmentation de la production de déchets solides plus spécialement de biodéchets de 44% entre 2005 et 2025. Il est donc devenu indispensable de développer et d'optimiser des technologies efficaces pour traiter ces déchets. En effet, les traitements traditionnellement utilisés tels que l'incinération ou l'enfouissement conduisent à plusieurs problèmes environnementaux (production de gaz à effet de serre, mauvaises odeurs, ...) en plus de l'augmentation de leurs coûts dans les prochaines années. Par conséquent, et avec les problèmes de sécurité énergétique, l'intérêt pour l'énergie renouvelable accroît. Dans ce cadre, la digestion anaérobie (DA) ou méthanisation représente l'une des technologies les plus efficaces pour réduire les quantités de déchets produites et les transformer en source d'énergie tout en minimisant les dégâts sur l'environnement.

2.2 La digestion anaérobie

2.2.1 Définition

La digestion anaérobie (DA) est un procédé biologique de conversion de la matière organique en biogaz et en digestat (J-M Alvarez 2013) qui se déroule en absence d'oxygène. Le biogaz est formé principalement de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2). En 1776, Volta montra que le gaz produit dans les marais était combustible, Lavoisier en 1787 mit en évidence que le gaz inflammable était le « gas hidrogenium carbonatum » mais ce n'est qu'en 1865 que le nom méthane fut proposé. Il peut être valorisé par la génération de chaleur, d'électricité, en biocarburant ou en étant directement injecté dans les conduites de gaz naturel après une étape de purification. D'après Moletta (2008), un m^3 de CH_4 est équivalent en énergie à 0,94 m^3 de gaz naturel, 9,7 kWh d'électricité, 1,15 L d'essence, 2,1 kg de bois, 1 L de mazout, 1,3 kg de charbon ou 1,7 L d'alcool. Le digestat peut être utilisé comme fertilisant organique en agriculture. La méthanisation présente des rendements

intéressants lors de la valorisation des déchets ménagers, agricoles ou encore industriels. La méthanisation de deux ou plusieurs substrats est nommée « la co-digestion (AcoD) » (Astals *et al.*, 2011), voir section 2.5. En 1859, le premier digesteur fut construit à Bombay. Ensuite, dans les années 1940 la méthanisation fut appliquée essentiellement aux déchets agricoles. En 1970, la crise pétrolière et l'augmentation du coût d'énergie engendrèrent l'augmentation d'intérêt pour la DA.

2.2.2 Les réactions biochimiques de la DA

La digestion anaérobie peut être divisée en quatre grandes étapes, qui font intervenir une communauté microbienne complexe à travers différentes catégories des microorganismes, comme indiqué sur la figure suivante : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse.

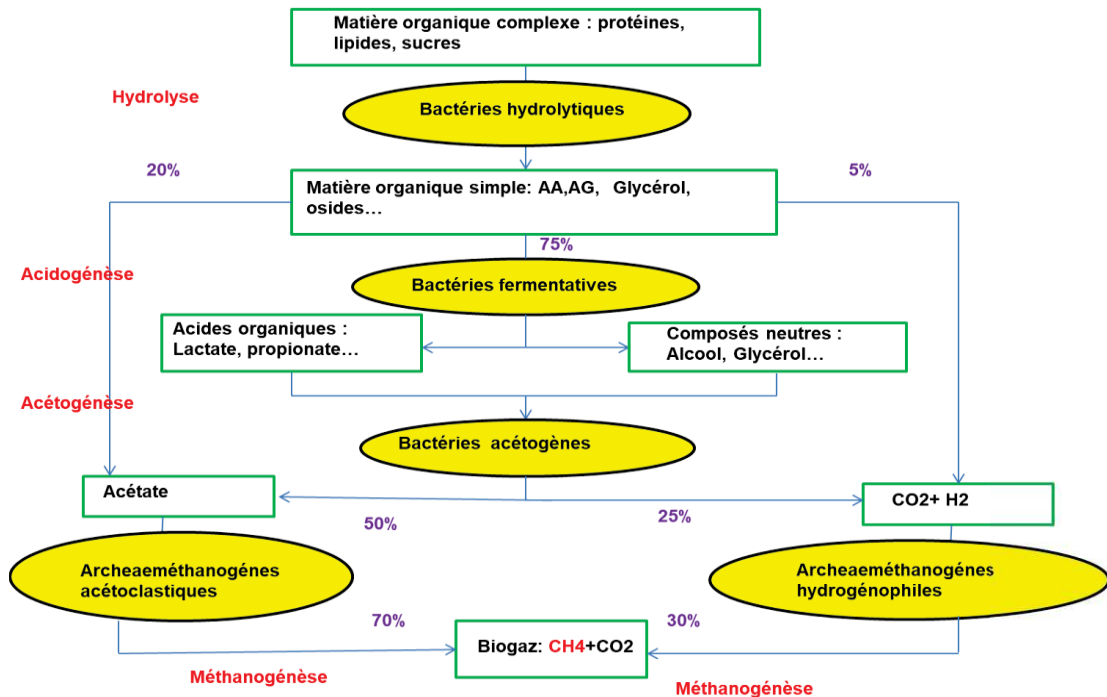


Figure 1 : Le processus de conversion de la matière organique lors de la digestion anaérobie

Dans de nombreuses études sur les substrats solides, une autre étape est ajoutée à ces 4 étapes, l'étape de désintégration qui se déroule avant l'hydrolyse et qui sert à la conversion de la matière organique complexe en lipides, carbohydrates et protéines. Cette étape a été surtout considérée pour la modélisation lors de modifications apportées au modèle l'ADM1. D'autres chercheurs considèrent que la désintégration et l'hydrolyse se déroulent en même temps et qu'il est difficile de les séparer suite à l'implication d'enzymes extracellulaires qui peuvent

commencer l'hydrolyse avant la désintégration (Batstone et al., 2015; Xie *et al.*, 2016) plus particulièrement dans le cas des substrats solides.

2.2.2.1 L'hydrolyse

L'hydrolyse consiste en la décomposition d'un substrat constitué de matières organiques complexes en molécules plus simples et facilement assimilables par les micro-organismes. Lors de cette étape, les lipides, les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques sont décomposés en monomères tels que les acides gras, les sucres, les acides aminés les bases azotées, etc. sous l'action d'enzymes produits par des microorganismes hydrolytiques (Montero *et al.*, 2008). Lors du traitement de substrats solides, cette étape est souvent considérée comme l'étape limitante de la DA (V. . Vavilin et al., 2008b). Dans le but de faciliter la première étape de la DA, en particulier pour les déchets solides à cause des difficultés liées à l'accessibilité des substrats, différents types de prétraitement peuvent être mis en œuvre (Monlau *et al.*, 2013).

2.2.2.2 L'acidogénèse

Cette phase, également appelée phase fermentative, transforme les différents monomères issus de l'hydrolyse en acides organiques à courtes chaînes (2 à 6 carbones), alcools, acides organiques, hydrogène et dioxyde de carbone... Les principaux acides produits sont l'acide acétique, l'acide propionique et l'acide butyrique. Comme son nom le suggère, la phase d'acidogénèse se traduit souvent par une acidification du milieu. Elle est généralement rapide par rapport aux étapes ultérieures (acétogénèse et méthanogénèse). L'acidogénèse est une étape clé de la méthanisation dont les produits de réaction doivent être dégradés ou extraits le plus rapidement possible (Moletta, 2008). D'autres coproduits sont également générés comme le dioxyde de carbone et l'hydrogène, ainsi que de l'azote ammoniacal (sous forme NH_4^+ ou NH_3) dans le cas de l'hydrolyse des protéines.

2.2.2.3 L'acétogénèse

L'étape d'acétogénèse recouvre la transformation d'un petit nombre de composés simples en acétate, gaz carbonique et hydrogène. Deux voies métaboliques sont impliquées : une voie hétérofermentaire et une voie homoacétogène. Deux catégories des microorganismes sont alors impliquées dans cette étape :

- Les bactéries productrices obligées d'hydrogène

Les bactéries qui réalisent cette étape sont désignées comme les bactéries productrices obligées d'hydrogène (OHPB, Obligate Hydrogen Producing Bacteria). Cependant, l'accumulation d'hydrogène bloque leur développement, et il doit être éliminé. Cette élimination est réalisée soit par les Archées méthanogènes consommant l'hydrogène, soit par les bactéries sulfato-réductrices (réduction des sulfates en sulfures). Le groupe des bactéries acétogènes est souvent désigné sous le nom de bactéries syntrophes (de *syn* : ensemble et *trophein* : manger), parce qu'elles fournissent à leurs partenaires métaboliques leur source de carbone et d'énergie (hydrogène, bicarbonate ou acétate). Les relations de syntrophie entre les espèces sont souvent considérées comme une clef de voûte de la réaction.

➤ Les bactéries mono ou homoacétogènes

Ces organismes ont une production exclusive d'acétate, soit à partir du bicarbonate et de l'hydrogène, soit en hydrolysant des composés à chaîne plus longue. Elles contribuent à la régulation de l'hydrogène dans le milieu, notamment en utilisant l'hydrogène des bactéries productrices obligées.

2.2.2.4 La méthanogénèse

La méthanogénèse représente l'étape ultime de la DA, qui assure la conversion des produits des étapes précédentes principalement l'acétate, l'H₂ et le CO₂ en méthane. Plusieurs types d'Archées interviennent à ce niveau qui ont un taux de croissance plus faible que celui des bactéries acidogènes et qui présentent des différences significatives avec les bactéries, tant du point de vue de la structure que du matériel génétique. Les espèces méthanogènes les plus courantes sont généralement réparties en deux groupes et par la suite deux voies de méthanisation sont identifiées :

- La voie acétotrophe, où les Archées méthanogènes acétotrophes produisent 70% du méthane (Hattori *et al.*, 2000) dans les digesteurs par la conversion de l'acétate.
- La voie hydrogénotrophe où les Archées méthanogènes hydrogénotrophes utilisent l'H₂ et le CO₂ afin de produire du CH₄.

D'autres auteurs proposent une 3^{ème} voie de méthanisation assurée par les Archées méthanogènes méthylotrophes qui utilisent des composés méthylés comme le sulfure diméthyle ou le méthanol pour produire du CH₄ (Garcia *et al.*, 2000). Dans leur étude, Amani *et al.* (2010) détaillent les microorganismes qui sont responsables de réaliser chaque étape de la réaction de méthanisation.

La méthanogénèse peut être considérée également comme l'étape limitante de la DA (Xie *et al.*, 2017), en particulier pour les substrats solubles relativement simples.

2.2.3 Paramètres de la digestion anaérobie

2.2.3.1 La température

La température représente l'un des facteurs principaux de la réaction de méthanisation. En effet, la température agit sur l'activité des microorganismes et par la suite sur les cinétiques des réactions et les voies métaboliques. C'est un facteur décisif pour le fonctionnement des digesteurs. Trois régimes opérationnels ont été distingués en anaérobie, le régime psychrophile (25°C), mésophile (35°C) et le régime thermophile (55°C) (Kwietniewska *et al.*, 2014). L'influence de la température est déterminante sur le bon fonctionnement des réacteurs biologiques : rapidité de démarrage, stabilité de la fermentation et performance : production de biogaz et réduction de MV. Une croissance optimale des microorganismes a été obtenue en régime mésophile et thermophile. D'une façon générale, une augmentation de température affecte positivement les vitesses des réactions métaboliques et accélère le procédé de méthanisation. Bouallagui *et al.* (2005) ont rapporté que la cinétique de l'hydrolyse augmente 5 à 6 fois en régime thermophile par rapport au régime mésophile pour la cellulose et assure un meilleur abattement de la matière organique.

Le régime thermophile est plus difficile à contrôler, et nécessite une énergie supplémentaire pour le maintien de la température. Une variation de la température impacte directement la croissance microbienne et par conséquent peut réduire la production de biogaz (Divya D *et al.*, 2015). Sur le long terme, la stabilité dans le digesteur diminue, car les bactéries thermophiles sont plus sensibles aux conditions environnementales (El-Mashad *et al.*, 2004). Également, le risque d'inhibition avec l'ammoniac augmente (Angelidaki *et al.*, 2003) où une concentration élevée d'ammonium en régime thermophile rend le procédé de co-digestion instable (Chen *et al.*, 2008). En général, le régime mésophile intègre une diversité plus importante de microorganismes et il est plus stable par rapport au régime thermophile puisque les microorganismes sont plus actifs et disponibles (Hagos *et al.*, 2016). En effet, la plupart des méthanogènes sont mésophiles et sont très sensibles aux variations soudaines de température (Chandra *et al.*, 2012). Les microorganismes mésophiles ne peuvent pas fonctionner en thermophile alors que ces dernières peuvent fonctionner en mésophile, mais avec une vitesse de croissance plus faible (Jarvis A SaÅ. Microbiological 2010). En

conclusion, la température est un facteur clé de la méthanisation, plus spécialement pour la croissance des microorganismes et pour augmenter les performances des digesteurs.

2.2.3.2 Le pH et l'alcalinité

Le pH représente un facteur opérationnel principal très important dans la DA. Également, c'est un indicateur de bon fonctionnement d'un digesteur (Benlin Dai *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2013). En effet, un fonctionnement optimal de réaction de la méthanisation est assuré à un pH proche de la neutralité. Une variation importante de pH peut engendrer une inhibition du procédé suite à un effet négatif sur les microorganismes. Durant la DA, plusieurs types de microorganismes interviennent et qui possèdent différentes valeurs optimales de pH pour leur croissance et leur fonctionnement. Pour un déroulement global optimal de la DA, l'intervalle le plus convenable pour obtenir une production maximale en biogaz et se situe entre 6,8 et 7,2 (A. Ward *et al.*, 2008). Les Archées méthanogènes ont une sensibilité très élevée aux variations de pH et, leur pH optimal est aux alentours de 7. Les bactéries fermentatives fonctionnent à un pH entre 4 et 8,5 (Hagos *et al.*, 2016) alors que le pH de fonctionnement des étapes de l'hydrolyse et de l'acidogénèse se situe entre 5,5 and 6,5 (Schnurer *et al.*, 2008). Dans les procédés à deux phases avec séparation de l'acidogénèse et de la méthanogénèse (Arslan *et al.*, 2015), le pH représente un facteur décisif pour l'orientation et la sélection des réactions.

De plus, la valeur du pH influence les formes ionisées et non-ionisées de plusieurs composants (acides gras, sulfure d'hydrogène et ammonium) qui sont toxiques sous leur forme non-ionisée et qui diffusent librement à travers les membranes des microorganismes. À titre d'exemple, l'azote peut se retrouver sous différentes formes (NH_3 ou NH_4^+) à des concentrations différentes en fonction du pH. C'est la forme NH_3 (non ionisé) qui est la plus inhibitrice. Il peut y avoir un fonctionnement correct, encore à des valeurs relativement importantes, grâce au phénomène d'adaptation de la flore microbienne.

Le pH représente un facteur décisif dans les procédés à deux phases : acidogénèse et méthanogénèse (Arslan *et al.*, 2015). La co-digestion permet de stabiliser le pH en évitant les conditions extrêmes comme l'acidification. Par rapport à la monodigestion, la co-digestion de substrats avec des caractéristiques différentes et complémentaires peut être un moyen de faciliter la gestion d'un méthaniseur, car durant la co-digestion, le pH est souvent plus stable et plus facile à maintenir.

L'alcalinité, qui représente le pouvoir tampon du milieu ou pouvoir alcalin, caractérise la capacité des milieux à neutraliser les AGV produits et à maintenir le pH dans une plage optimale malgré la présence d'acides produits lors de DA.

2.2.3.3 Le rapport Carbone/azote (C/N)

Dans la réaction de méthanisation, le rapport C/N de l'alimentation est un paramètre important à prendre en considération. Ce rapport est utilisé pour assurer un bon équilibre de la ration d'entrée. Le rapport C/N optimal est d'environ 25-32/1 (Bouallagui *et al.*, 2005). Le rapport C/N des archées méthanogènes est de 3,5 à 4 (Shearer *et al.*, 1983), dans le digesteur le carbone conduit à la production de biogaz et l'azote sert à la production des microorganismes, mais intervient avec plus d'importance pour tamponner le milieu. Un rapport C/N qui est beaucoup plus élevé ou beaucoup plus petit que l'optimum peut entraîner un dysfonctionnement des digesteurs suite au manque de stabilité. En effet, une alimentation avec un ratio C/N très élevé, c'est-à-dire avec une concentration faible en N, peut entraîner une carence en azote pour la croissance des micro-organismes et le pouvoir tampon dans le digesteur sera faible et une acidification peut endommager son fonctionnement. À l'opposé, une alimentation avec un ratio C/N faible, c'est-à-dire avec une concentration forte en N, peut entraîner une inhibition de l'activité microbienne. En effet, durant la méthanisation la concentration en ammonium augmente et il existe un risque d'inhibition essentiellement liée à la présence de la forme libre (NH₃), voir le paragraphe suivant. Enfin, avec ce type d'alimentation, le pouvoir tampon dans le digesteur sera élevé.

Dans le cas de la co-digestion de plusieurs substrats, le rapport C/N est un facteur principal dans le choix des cosubstrats pour obtenir une performance maximale du digesteur en évitant toute carence en azote ou, au contraire, toute inhibition. L'un des intérêts de la co-digestion est donc d'équilibrer le rapport C/N pour un bon fonctionnement des digesteurs.

Un rapport C/N supérieur ou inférieur à l'optimum peut causer l'instabilité ou le dysfonctionnement des digesteurs. Ainsi, la co-digestion des substrats riches en carbohydrates mais pauvre en azote, (FVW, paille de blé (Hillion *et al.*, 2018), par exemple) avec des substrats riches en azote (fumier, fientes de volailles) peut favoriser la stabilité du procédé et fournir les besoins nutritifs, apporter l'azote nécessaire aux microorganismes et par la suite augmenter la performance des réacteurs (Comino *et al.*, 2010) par rapport à une digestion en mono-substrat. En outre, un substrat avec un C/N très élevé possède généralement un pouvoir alcalin faible et produit de grandes quantités d'AGV, alors que le substrat avec C/N faible possède un pouvoir alcalin élevé et durant la méthanisation la concentration en ammonium

Chapitre II: Synthèse bibliographique

augmente et peut inhiber la croissance microbienne. Pour cette raison, le rapport C/N doit être bien étudié par une caractérisation des substrats à traiter. L'un des objectifs de la co-digestion de deux ou plusieurs substrats est d'équilibrer le rapport C/N pour un bon fonctionnement du digesteur, afin d'obtenir une performance maximale en augmentant la production de biogaz. Le Tableau 1 donne les valeurs du ratio C/N pour différents types des substrats (Hagos *et al.*, 2016).

Tableau 1 : Les ratios C/N pour les différents substrats solides

Substrat avec C/N relativement faible		Substrat avec C/N relativement fort	
Substrat	C/N	Substrat	C/N
Fumiers bovins	16-25	Riz	51-67
Fientes de volailles	5-15	Paille de blé	50-150
Lisiers	6-14	Cannes à sucres	140-150
Fumiers des moutons	30-33	Tiges de maïs	50-56
Fumiers de chevaux	20-25	Paille d'avoine	48-50
Déchets de cuisine	25-29	Betteraves à sucre	35-40
Déchets d'abattoir	22-37	Feuilles mortes	50-53
Déchets alimentaires	3-17	Déchets de fruits et légumes	35
Déchets de céréales	16-40	Algues	75-100
Herbe	12-16	Pomme de terre	35-60
Fumiers de chèvre	10-17		

2.2.4 Les inhibiteurs de DA

2.2.4.1 Les Acides gras volatiles (AGV)

Les acides gras volatils produits lors de l'étape d'acidogénèse, sont des intermédiaires importants de la digestion anaérobie. Cependant, une accumulation de ces intermédiaires peut causer l'inhibition des microorganismes et endommager le fonctionnement du procédé anaérobie. En effet, une concentration importante en AGV peut bloquer l'activité de la biomasse en causant une chute du pH (Siegert and Banks, 2005). D'après Angelidaki *et al.* (2003), les AGV peuvent inhiber les méthanogènes suite à la variation de pH et par la suite

agissent sur la performance du digesteur et sur la quantité de biogaz et de méthane produits. La diminution de pH est liée à la forme non-dissociée des AGV qui peuvent accéder librement dans les microorganismes, puis ils provoquent des dysfonctionnements en se dissociant (Appels *et al.*, 2008). Concernant les concentrations inhibitrices de la DA, elles dépendent du mode de fonctionnement et du régime opérationnel utilisés ainsi que de l'alcalinité dans le milieu. Par suite, des valeurs inhibitrices assez différentes ont été signalées. Des seuils d'inhibition de 5-6 gL⁻¹ (Amon *et al.*, 2006) et de 11-12 gL⁻¹ (Nelson *et al.*, 2011) ont été trouvés. D'autre part, une instabilité du procédé anaérobie a été observée lorsque la concentration en acide propionique atteint 6 gL⁻¹ (Silvestre *et al.*, 2011). Dans d'autres études, le rapport acide propionique / acétate a été utilisé comme un paramètre de contrôle de la DA. En effet, Hill *et al.* (1987) ont identifié un rapport de 1,4 qui engendre le dysfonctionnement d'un digesteur, alors que Ferrer *et al.* (2010) ont fixé ce ratio à 2.

2.2.4.2 L'oxygène

La présence d'oxygène est contradictoire aux conditions d'anaérobie. L'O₂ est à la fois toxique pour les organismes méthanogènes, et il favorise le développement d'organismes aérobies qui consomment le substrat avec un temps de génération plus court que celui des bactéries méthanogènes. Le milieu réactionnel doit donc être fortement réducteur, les valeurs de potentiel redox de -300 à -500 mV sont généralement admises (Moletta, 2008).

2.2.4.3 L'azote

L'azote est un des nutriments principaux pour les bactéries et il doit être disponible en quantité suffisante. Au cours de la digestion anaérobie, les composés azotés, comme les protéines ou les acides aminés, sont transformés en ammoniac, qui est présent sous forme libre/non ionisée NH₃ ou sous forme ionisée NH₄⁺ (ammonium). A faible concentration, l'ammoniac, une base forte, peut neutraliser les AGV produits lors de l'acidogénèse, ce qui aide à maintenir un pH neutre, favorable à la digestion anaérobie en améliorant le pouvoir tampon du digesteur. Par contre, à forte concentration, l'ammoniac est toxique pour les bactéries impliquées dans la méthanisation. Il est donc important de maintenir une concentration en azote suffisamment élevée pour subvenir aux besoins nutritionnels des bactéries, mais pas trop haute, pour éviter une production d'ammoniac excessive qui serait toxique. Parmi les quatre types de micro-organismes anaérobies, les Archées méthanogènes sont les moins tolérants et les plus susceptibles de cesser leur croissance suite à l'inhibition par l'ammoniac (Chen *et al.*, 2008). L'intervalle de concentration d'inhibition est de 1.7-14

g.L⁻¹ (Chen *et al.*, 2008), qui dépend des conditions expérimentales telles que le type du substrat, l'inoculum, les conditions opérationnelles (comme la température et le pH) ou encore la phase d'acclimatation.

2.2.4.4 Les sulfates

Les sulfates qui peuvent être présents dans le substrat utilisé en alimentation, sont transformés en sulfure d'hydrogène (H₂S) par les bactéries sulfato-réductrices. Le (H₂S) est le produit de la dégradation des molécules contenant des composés soufrés ou lors de la réduction des ions sulfates (Chen *et al.*, 2008). Deux types d'inhibitions existent lorsque des microorganismes sulfato-réducteurs sont présents :

- Une inhibition compétitive pour le substrat, ici l'H₂, entre les microorganismes sulfato-réducteurs oxydant l'H₂ et les méthanogènes hydrogénotrophes (Stams *et al.*, 2005),
- Une inhibition des archées méthanogènes par la toxicité de l'H₂S, qui diffuse dans les cellules et dénature les protéines (Chen *et al.*, 2008).

2.3 Mode de fonctionnement des digesteurs

2.3.1 Mode discontinu ou mode batch

C'est le mode de fonctionnement le plus simple (A. J. Ward *et al.*, 2008). En effet, faire fonctionner un digesteur en discontinu consiste à mettre en contact la biomasse et le substrat une fois pour toutes et l'entièreté du substrat est apportée dès la mise en route de la fermentation. Le processus est arrêté lorsque, par épuisement du substrat et/ou accumulation de produits, la réaction ralentit provoquant une forte diminution de la vitesse de production de méthane. Ce procédé présente les avantages de la simplicité et d'un coût relativement faible. Le mode batch est très utilisé à l'échelle laboratoire pour estimer la biodégradabilité de la matière organique à travers la mesure du « Biochemical Methane potentiel » ou BMP, exprimé en mLCH₄/gMV ajoutée, tester l'activité de l'inoculum ou évaluer le risque d'inhibition (Raposo *et al.*, 2012). Les réacteurs batch représentent une méthode rapide qui met en œuvre des matériels simples et peu onéreux pour l'estimation des BMP et des vitesses de dégradation (Parawira *et al.*, 2004; Weiland, 2006). Par contre, ce mode possède des limites comme la variabilité élevée de la production et de la qualité de biogaz (Linke, 2006).

2.3.2 Le mode continu

Dans un réacteur fonctionnant en continu, il y a un apport permanent ou au moins régulier de substrat (ou de mélange substrat/digestat recirculé) accompagné d'un soutirage de

digestat. Les variables à fixer en mode continu sont le temps de séjour associé à la charge appliquée. Ce mode de fonctionnement permet une production de biogaz régulière.

Trois grandes configurations existent pour la mise en œuvre de la biomasse dans les réacteurs continus : soit les cellules microbiennes sont libres et le réacteur est agité pour maintenir son contenu homogène (réacteur mélangé), soit les cellules sont agglomérées sous forme de granules (réacteurs UASB) soit enfin, les cellules sont fixées sur un support fixe ou mobile ajouté dans le réacteur (lit fixe ou filtre anaérobie, lit fluidisé).

Pour les réacteurs fonctionnant en continu, deux types de configurations ont été développés, le réacteur continu en une étape ou le réacteur continu à deux, ou même parfois plusieurs, étapes. Dans le premier cas, toutes les réactions biochimiques se déroulent dans la même phase, alors que dans le deuxième cas, les étapes de la DA sont séparées. Dans la configuration à deux étapes, l'hydrolyse et l'acidification sont réalisées dans un premier réacteur. Dans ce digesteur, des conditions physicochimiques particulières sont imposées avec un temps de séjour plus court et un volume plus petit. Ensuite, un deuxième digesteur sera consacré au déroulement de l'acétogénèse et la méthanogénèse (Liu *et al.*, 2006). Ce mode de fonctionnement permet de stabiliser le procédé particulièrement pour les substrats facilement biodégradables (Bouallagui *et al.*, 2005; Mata-Alvarez, 2003) et d'apporter une meilleure tolérance aux variations de la charge appliquée. A titre d'exemple, Nielsen *et al.* (2004) ont montré que la mise en œuvre de deux étapes avait permis d'améliorer la performance d'un digesteur traitant du fumier bovin dans des conditions thermophiles de 6-8% pour le rendement méthane et de 9% pour la dégradation de la matière organique, par rapport à un réacteur continu à une seule étape. Liu *et al.* (2004a, 2004b) ont trouvé une augmentation de 21% du potentiel méthane pour un digesteur à deux étapes par rapport à un réacteur à une seule étape en utilisant les déchets municipaux comme substrat pour les deux.

Les avantages du procédé à deux étapes sont : l'amélioration de la stabilité dans le digesteur, la possibilité d'augmenter la charge appliquée, augmenter l'activité spécifique des méthanogènes conduisant à l'augmentation de production de méthane, augmentation de la réduction de gMV/ DCO ajouté (Bouallagui *et al.*, 2005; Hartmann and Ahring, 2005). Par contre, parmi les inconvénients de la méthanisation à deux étapes, le coût cher au niveau de démarrage, les problèmes techniques et l'élimination des nutriments dont les microorganismes méthanogènes ont besoin.

2.3.3 Le mode semi-continu ou fed-batch

C'est un mode de fonctionnement hybride entre le mode continu et le mode discontinu. Le réacteur est alimenté régulièrement, mais sans effectuer un soutirage systématique qui n'est réalisé qu'à la fin d'un cycle dont la durée est fixée par l'opérateur. Le but est de conserver une partie des microorganismes dans le réacteur pour le cycle suivant. Le substrat est amené progressivement au cours de la fermentation, en adaptant les quantités à la biomasse déjà formée. Dans l'étude de Ganesh *et al.* (2013) par exemple, le réacteur a été alimenté en semi-continu par un mélange de 5 co-substrats et le digesteur a été alimenté 5 fois par semaine du lundi au vendredi, mais le soutirage n'a été effectué qu'une fois par semaine, le lundi matin, avant un nouveau cycle de 5 alimentations.

D'une façon générale, deux voies de DA peuvent être appliquées : la voie liquide lorsque la concentration en matières sèches en suspension dans le réacteur est inférieure à 12-15% (A. J. Ward *et al.*, 2008) ou la voie sèche la concentration en matières sèches en suspension est supérieure à ces valeurs, Karagiannidis and Perkoulidis (2009).

2.4 Evaluation de la biodégradabilité de substrat : le test BMP

Les protocoles de mesure du « Biochemical Methane potential » ou BMP en mode batch sont tous basés sur le même principe de base, soit l'incubation de la matière organique d'un substrat donné avec un inoculum contenant une variété de microorganismes. Le but est de mesurer la production de méthane afin de calculer le rendement de cette production nommé BMP et exprimé en mL de CH₄/ g MV. Plusieurs protocoles expérimentaux ont été décrits dans la littérature qui varient selon les méthodes de mesure du biogaz et les conditions opératoires. Un essai de référence qui ne contient que l'inoculum permet de mesurer la production endogène spécifique de méthane de l'inoculum, qui est soustraite à la production totale d'un substrat donné, ce qui permet de calculer le volume de méthane produit seulement suite à la dégradation de la matière organique contenue dans le substrat (Lesteur *et al.*, 2010). Cependant, les valeurs obtenues en essais batch sont très sensibles à plusieurs facteurs (Cresson, 2015), comme décrit ci-après.

2.4.1 Les facteurs influençant les tests BMP

2.4.1.1 L'inoculum : activité, concentration et origine

Théoriquement, l'inoculum est le facteur le plus important pour les tests BMP avec des influences évidentes sur les résultats de test (Raposo *et al.*, 2012). Ce facteur peut

expliquer les différences des résultats trouvés en utilisant des protocoles harmonisés et des études inter-laboratoires (cresson, 2015), et c'est principalement dû aux caractéristiques biologiques des systèmes. En effet, les caractéristiques des microorganismes varient d'un inoculum à un autre et dépend aussi du débit d'alimentation et de la composition biochimique du substrat. De plus, l'inoculum est influencé par les conditions opératoires du système (la température, la charge appliquée, le temps de rétention...). Pour le test BMP, une caractérisation de l'inoculum est obligatoire plus précisément par la mesure de MV pour savoir la quantité à ajouter après avoir fixé le rapport substrat/inoculum.

L'activité de l'inoculum représente un élément très important dans la mesure de potentiel méthanogène. Pourtant, il est rarement étudié dans la bibliographie (Moreno-Andrade and Boutron, (2004) (Neves *et al.*, 2004). Traditionnellement, l'activité a été limitée par l'estimation de la vitesse d'activité méthanogène mais pour une meilleure identification de la qualité de l'inoculum utilisé, il est nécessaire de déterminer les microorganismes impliqués dans le procédé de méthanisation (Angelidaki *et al.*, 2009). Les contrôles positifs des substrats peuvent être utilisés pour mesurer l'activité de l'inoculum et pour se rassurer de la bonne réalisation des tests. Le substrat utilisé doit être complètement biodégradable. La cellulose est le substrat le plus fréquemment utilisé comme substrat dans les contrôles positifs. Par contre en regardant le nombre des publications sur les tests BMP, on constate que l'utilisation de ce substrat restait faible. Enfin, les méthodes d'estimation de l'activité ont été aussi résumées dans la revue de Rozzi and Remigi, (2004).

Ensuite, la concentration de l'inoculum en microorganismes joue un rôle important dans le procédé de méthanisation. Les expériences effectuées en mode batch (BMP test) ont montré que la concentration de l'inoculum en microorganismes affecte directement la vitesse de dégradation. D'une façon générale, plus l'inoculum est concentré en microorganismes plus la réaction de dégradation sera rapide et le temps du batch sera réduit. De plus, cette concentration détermine la durée de la phase de latence (lag-phase) (Birch *et al.*, 1989). Pour les substrats solides, complexes, une concentration faible d'inoculum peut causer une surcharge avec le substrat, suite à l'acidification et l'inhibition de méthanogènes (Angelidaki and Sanders, 2004). Dans la littérature, la plus faible concentration utilisée est de 2,1 gMV L⁻¹ (El-Mashad and Zhang, 2010) alors que la plus forte concentration est de 37,2 gMV·L⁻¹ utilisée par Rincón *et al.* (2010). D'après VDI 4630, la concentration optimale varie entre 15-20 g MV L⁻¹. Plusieurs protocoles et différentes concentrations ont été utilisés dans la littérature (Adani *et al.*, 2001; Angelidaki *et al.*, 2009; Chynoweth *et al.*, 1993; Eleazer *et al.*, 1997; Hansen *et al.*, 2004; Owen *et al.*, 1979).

Concernant l'origine de l'inoculum, ce facteur peut influencer les résultats de biodégradabilité. En effet, des sources différentes d'inoculum donnent des biodégradabilités différentes pour le même substrat et des vitesses de dégradation différentes due à la variabilité des microorganismes (Moreno-Andrade and Bouitron, 2004) (Tabatabaei *et al.*, 2010). La boue issue des réacteurs traitant les eaux usées municipales, et des réacteurs industriels et des fumiers animaux est généralement utilisée comme source d'inoculum. Pour une meilleure performance, une boue d'un réacteur en cours de fonctionnement doit de préférence être utilisée (Rubia *et al.*, 2011).

2.4.1.2 Le substrat

2.4.1.2.1 La caractérisation du substrat

Il est bien évident que la biodégradabilité de la matière organique dépend directement de la composition biochimique du substrat à traiter (Amon *et al.*, 2006; Gunaseelan, 2007). Par la suite et afin de déterminer leur BMP, une caractérisation de substrat est essentielle. L'incertitude sur l'origine du substrat doit être évitée, car elle augmente l'incertitude sur les résultats visés. À titre d'exemple, Les BMP trouvés pour les composants de *Jatropha curcus* varient de 80 à 968 mLCH₄ g⁻¹ MV (Gunaseelan, 2007), dans ce cas la partie utilisée pour la digestion est considérée comme un paramètre clé. De plus, la caractérisation des substrats par le calcul de leurs MS et MV est nécessaire au début de l'expérience pour déterminer la quantité de matière brute à ajouter dans le digesteur et par la suite déterminer le BMP de substrat (Raposo *et al.*, 2009). En effet, la DCO du substrat représente un facteur clé et a été utilisée dans plusieurs études surtout dans les cas des eaux usées, par contre son utilisation n'est pas fréquente pour les substrats solides.

2.4.1.2.2 La concentration en substrat

La concentration en substrat représente l'un des facteurs le plus important dans les tests BMP. Si la concentration est faible, le risque d'inhibition reste faible, car les microorganismes vont utiliser une faible activité métabolique et une faible quantité du biogaz sera produite. Par contre, si la concentration en substrat est élevée, la surcharge peut engendrer une inhibition ou la production des AGV augmente et par la suite une diminution des performances des digesteurs ou son inhibition sont possibles. Hensen *et al.* (2004) décrit un protocole expérimental avec des substrats solides avec 2% de MS. En revanche, il est conseillé de ne pas dépasser 10% de MS pour les tests BMP pour assurer un bon transfert de matière (VDI 4630).

2.4.1.2.3 *La taille des particules*

Un autre facteur qui peut influencer les résultats des tests BMP est la taille des particules à dégrader, surtout que généralement l'hydrolyse représente l'étape limitante de la DA (Khalid et al., 2011; V. . Vavilin et al., 2008a). Par conséquent, la taille des particules influence la vitesse initiale de dégradation. La taille des particules doit être limitée pour faciliter l'accessibilité et la dégradation de la matière organique par les microorganismes. Également, pour les substrats lentement biodégradables, comme le fumier, la réduction de la taille permet d'élargir la surface disponible, la bioaccessibilité et donc améliorer la performance du procédé. Des chercheurs ont étudié l'effet de ce paramètre sur le BMP et ont montré une relation inversement proportionnelle entre le BMP et la taille de particule (Esposito *et al.*, 2011a; Mshandete *et al.*, 2004).

2.4.1.2.4 *Les facteurs expérimentaux*

Les résultats des tests BMP dépendent directement des facteurs et conditions expérimentaux qui ont été choisis pour le fonctionnement du système.

Pour la température, les essais batch sont généralement réalisés en régime mésophile. En outre, des études ont comparé les résultats des tests BMP effectués en régime thermophile. D'une façon générale, le régime thermophile n'a aucune influence sur la valeur de BMP, alors qu'un changement et une augmentation de la vitesse de dégradation ont été signalée (Hegde and Pul- lammanappallil, 2007). A titre d'exemple, Veeken and Hamelers (1999) ont investigué l'effet de l'augmentation de la température (20°C, 30°C et 40°C) sur le BMP des 6 composants des biodéchets. Ils ont observé une influence non-significative sur le BMP alors qu'une augmentation de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la température a été rapportée.

En outre, L'agitation favorise le contact entre les microorganismes et le substrat en augmentant la surface de contact et fait monter le gaz à l'espace libre en haut du digesteur. Dans leur étude inter-laboratoires (Raposo *et al.*, 2011) ont utilisé une agitation automatique, une autre manuelle et une statique, mais aucune corrélation claire sur les vitesses de dégradation n'a été relevée. Gartiser *et al.* (1998) ont montré que l'agitation influence la vitesse de dégradation, mais pas la valeur de BMP.

De plus, la durée de séjour dans le batch représente aussi un facteur important influant sur la valeur de BMP. Ceci est en lien directe avec la vitesse de dégradation de l'inoculum et la nature du substrat. Les tests batchs sont classés comme des consommateurs du temps et c'est l'un des inconvénients pour ce mode du fonctionnement. Owen *et al.* (1979) ont

mentionné 30 jours comme la durée en batch alors que Hensen *et al.* (2004) ont augmenté la durée jusqu'à 50 jours pour s'assurer de la dégradation maximale et complète de la matière organique, avec une production de 80 à 90% pendant les 8-10 premiers jours. Dans d'autres études, une très longue durée a été utilisée : 365 jours (Lopes *et al.*, 2004), 240 jours (Rao *et al.*, 2000), 155 jours (Kaparaju *et al.*, 2002), alors qu'un temps de séjour de 7 jours a été réalisé par Raposo *et al.*, (2011, 2009).

Enfin, le ratio inoculum-substrat (S_0/X_0) est l'un des paramètres le plus important pour les tests BMP. Théoriquement, le rapport (S_0/X_0) n'a pas d'influence que sur les cinétiques de dégradation, mais des mesures expérimentales ont montré qu'il a un effet sur la valeur de BMP en même temps que sur les cinétiques de dégradation (Lopes *et al.*, 2004; Neves *et al.*, 2004).

2.5 La Co-digestion

2.5.1 Aspect général

La co-digestion est définie comme étant la digestion simultanée de deux ou plusieurs substrats (Xie *et al.*, 2011). Durant ces dernières années, la co-digestion a connu un développement très important et le nombre de réacteurs de co-digestion à partir de différentes variétés de déchets solides a fortement augmenté (Mata-alvarez *et al.*, 2011).

D'une façon générale, l'avantage de mélanger plusieurs substrats est considéré à deux niveaux. En premier lieu, au niveau du procédé et du fonctionnement du digesteur, la co-digestion permet d'améliorer la stabilité des digesteurs, garantissant un meilleur traitement de déchets. En effet, la co-digestion peut être accompagnée d'une augmentation de la productivité et des rendements en méthane (Lo *et al.*, 2010; Sosnowski *et al.*, 2003; Xie *et al.*, 2017). En deuxième lieu, sur le plan économique, la co-digestion est considérée plus favorable que la monodigestion. En effet, cette technologie permet de traiter des substrats de types et origines différents dans une installation commune. Par conséquent, le traitement de différents types de déchets dans des installations centralisés et régionales (Macias-Corral *et al.*, 2008) permet la conception d'unités de méthanisation de taille plus importante par rapport à la monodigestion, ce qui améliore la rentabilité des installations.

Certains auteurs ont rapporté des effets d'antagonisme lors de la co-digestion. Cependant, ces études ne sont pas nombreuses et, dans d'autres cas, aucun effet ni de synergie ni d'antagonisme n'a été noté, plus particulièrement sur la production de méthane. L'évaluation de la synergie / antagonisme lors de co-digestion varie dans la littérature et

plusieurs approches ont été rapportées. Trois paramètres sont généralement utilisés pour évaluer l'effet de la co-digestion par rapport à la monodigestion : la performance et la stabilité des digesteurs, les vitesses de dégradation et le bilan DCO (Aichinger *et al.*, 2015; Astals *et al.*, 2014; Pagés-Díaz *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2017).

2.5.2 Avantages de la co-digestion

Par rapport à la monodigestion, la co-digestion permet souvent d'assurer une meilleure stabilité des réacteurs sur de plus longues durées. Ceci est le résultat d'un facteur clé qui consiste à équilibrer plusieurs paramètres du mélange de substrats servant à l'alimentation du digesteur pour ajuster la composition de l'alimentation aux besoins des micro-organismes. Par exemple, un rapport C/N élevé peut conduire à une carence en azote engendrant un ralentissement de l'activité microbienne. Au contraire, un rapport C/N élevé peut également générer un ralentissement de l'activité microbienne par toxicité due à l'azote ammoniacale. Le mélange de substrats avec des rapports C/N différents permet de limiter les risques de carence ou de toxicité par apport d'azote ou au contraire par dilution de l'azote. Le pH peut être équilibré par l'ajout d'un substrat ayant une alcalinité importante, tel que les déjections animales (fumiers bovins par exemple) ce qui assure une bonne protection contre les risques engendrés par des concentrations élevées en AGV.

Pour les substrats ayant une teneur élevée en matières sèches, comme la fraction organique des déchets urbains par exemple ou des résidus agricoles secs, le mélange avec un substrat ayant une faible teneur en matières sèches permet d'éviter des problèmes techniques liés au pompage et à l'agitation dans le digesteur (Angelidaki *et al.*, 1997).

La co-digestion permet également d'ajuster les teneurs en éléments fertilisants dans le digestat et de produire un digestat de bonne qualité en sortie de procédé (Jingura and Matengaifa, 2009).

Dans la littérature, plusieurs études ont été publiées où différents types de substrats ont été impliqués et où un effet de synergie de la co-digestion a été mis en évidence. La synergie se traduit par un rendement en méthane du mélange de substrats plus fort que celui obtenu lors de la monodigestion de chaque substrat. En particulier, pour les mélanges où les fumiers sont utilisés comme co-substrat, une augmentation des rendements en méthane pouvant atteindre 200% a été observée (Amon *et al.*, 2006; Ferreira *et al.*, 2007; Murto *et al.*, 2004; Soldano *et al.*, 2007). Pour les substrats riches en carbohydrates, la co-digestion avec des substrats riches en azote comme les fumiers ou les déchets de cuisine a fait l'objet de plusieurs études et une amélioration de la performance et de la stabilité du procédé a été

relevée (Comino *et al.*, 2010). En étudiant la co-digestion de fumiers avec de la glycérine, Astals *et al.* (2014) ont constaté une augmentation de 125% du rendement en méthane par rapport à celui calculé lors de la monodigestion des fumiers. Ils ont expliqué ce résultat par une augmentation de la vitesse de croissance des microorganismes et une régulation métabolique dans le système.

D'autres études se sont focalisées sur la co-digestion de la fraction organique de déchets ménagers possédant un rapport C/N élevé. Ainsi, Moller *et al.* (2004) ont mélangé ces déchets avec des fumiers et ils ont trouvé une amélioration des performances (surtout pour les fumiers) et de la stabilité du procédé.

2.5.3 Effet d'antagonisme

Contrairement à ce qui a été présenté dans la section précédente, certains chercheurs ont mis en évidence des effets d'antagonisme lors de leurs études sur la co-digestion (T. Xie *et al.*, 2017). En effet, des auteurs ont rapporté des effets négatifs lors de la co-digestion, appelé effet d'antagonisme, qui se sont traduits par la diminution de la performance du digesteur et son instabilité par rapport à la monodigestion. Ainsi, Silvestre *et al.* (2015) ont rapporté un effet d'antagonisme durant la co-digestion de boues d'épuration avec des déchets lipidiques. En effet, une diminution de la production de méthane a été constatée et expliquée par l'inhibition par des concentrations élevées en AGV. Dans une autre étude, les mêmes auteurs ont rapporté qu'il n'y avait aucun effet lors de la co-digestion des boues d'épurations avec du glycérol. Pour expliquer ces résultats, Xie *et al.* (2017) ont effectué des expériences de co-digestion de boues d'épuration avec des déchets alimentaires en mode batch, en faisant varier les concentrations initiales en substrats. Les auteurs ont trouvé que le potentiel méthane augmente par rapport à ceux calculés à partir de monodigestion jusqu'à une concentration initiale en substrat de 15kgMVm^{-3} . Au-delà de cette concentration, une diminution de la production de méthane a été constatée.

D'après les deux sections ci-dessus, on peut constater que l'effet de synergie/antagonisme lors de la co-digestion dépend fortement des conditions expérimentales comme le mode de fonctionnement, la concentration initiale en substrat en mode batch ou la charge appliquée en mode continu, ou encore le régime mésophile ou thermophile appliqué.

Le tableau 2 ci-après présente une synthèse de plusieurs essais de co-digestion décrits dans la littérature avec les substrats utilisés et les principaux résultats.

Tableau 2 : Co-digestion de déchets solides : Performances et observations

Substrat	Cosubstrat	Vitesse de production de biogaz (L/j)	Rendement méthane L/kg MV	Commentaires	Références
Fumiers bovins	Déchets de moulin d'huile d'olives	1,10	179	Le système de co-digestion a produit 337% de biogaz en plus par rapport aux fumiers seuls	(Goberna <i>et al.</i> , 2010)
Fumiers bovins	Déchets agricoles et cultures énergétiques	2,70	620	Une augmentation significative de la production de biogaz issue de la co-digestion a été observée.	(Cavinato <i>et al.</i> , 2010)
Déchets de fruits et légumes	Eaux usées d'abattoir	2,53	611	L'ajout des eaux usées d'abattoir dans l'alimentation a augmenté le rendement en biogaz jusqu' à 51,5 %.	(Bouallagui <i>et al.</i> , 2009)
Déchets solides municipaux	Déchets de graisses, huiles et graisses provenant de stations d'épuration	13,6	350	La co-digestion s'est traduite par une augmentation de 72% de la production de biogaz et de 46% de méthane par rapport aux déchets solides municipaux seuls.	(Martín-González <i>et al.</i> , 2010)
Lisier	Déchets de poisson et biodiesel	16,4	620	La vitesse de production de biogaz la plus élevée a été obtenue par le mélange	(Álvarez <i>et al.</i> , 2010)

Chapitre II: Synthèse bibliographique

				de déchets	
Déchets de pommes de terre	Déchets de betteraves à sucre	1,63	380	La co-digestion a amélioré le rendement en méthane jusqu' à 62% par rapport à la digestion des déchets de pommes de terre uniquement	(Parawira <i>et al.</i> , 2004)
Boues primaires	Déchets de fruits et légumes	4,4	600	La co-digestion produit plus de biogaz que les boues primaires seules.	(Gómez <i>et al.</i> , 2006)
Boues d'épuration	Déchets solides municipaux	3	532	La production de biogaz des mélanges a augmenté avec l'augmentation de la proportion des déchets solides municipaux.	(Sosnowski <i>et al.</i> , 2003)
Déchets d'abattoir	Déchets solides municipaux	8,6	500	Le rendement en biogaz des systèmes de co-digestion a doublé par rapport au système de digestion des déchets des abattoirs.	(Cuetos <i>et al.</i> , 2010)

2.5.4 Les substrats utilisés en co-digestion

Les substrats solides destinés à la méthanisation peuvent être d'origines très diverses :

- Soit d'origine urbaine comme les déchets ménagers, les boues de stations d'épuration, les déchets verts, ou les biodéchets issus des activités commerciales et des commerces alimentaires,
- Soit d'origine industrielle, tels les sous-produits et résidus provenant des industries agro-alimentaires et des agro-industries qui représentent une partie non valorisée lors des procédés de fabrication,

- Soit d'origine agricole comme les déjections animales, les déchets de production agricole et les cultures énergétiques.

2.5.4.1 Les déchets organiques municipaux

Ils sont classés parmi les substrats les plus variables puisque leur biodégradabilité et leur BMP dépendent du pays où ils sont produits, de la saison et des méthodes de collecte et de stockage. Par exemple, les déchets collectés pendant l'été sont riches en déchets de jardin qui ne possèdent pas une forte biodégradabilité (Alastair *et al.*, 2008). Cho *et al.* (1995) ont rapporté que les déchets municipaux riches en viande ont un potentiel méthane élevé, alors que ce n'est pas le cas pour des déchets contenant plus de résidus végétaux. De plus les déchets ménagers représentent un substrat potentiellement difficile car ils peuvent contenir des composants non biodégradables et susceptibles d'endommager le fonctionnement des réacteurs et de leurs équipements comme le verre, les plastiques et les ferrailles. Avant leur digestion, un tri (manuel ou mécanique) est nécessaire afin d'avoir des déchets plus aptes au traitement biologique anaérobie.

Les boues des stations d'épuration traitant des eaux usées sont considérées comme des déchets municipaux contenant de la matière organique disponible pour la décomposition. Les caractéristiques des boues dépendent de l'origine des eaux traitées (municipale ou industrielle) et des conditions de fonctionnement de la station d'épuration. Dans ce cas, la digestion anaérobie est utilisée pour la stabilisation des boues d'épuration et la réduction de la charge polluante. C'est une des étapes du processus de traitement des boues conduisant à leur valorisation à travers le biogaz produit, qui peut couvrir partiellement les besoins énergétiques de la station d'épuration, et à travers l'épandage agricole. Néanmoins, la méthanisation de boues n'est faisable que pour des boues fraîches possédant une fraction facilement biodégradable importante comme les boues primaires, les boues biologiques issues de stations fonctionnant à moyenne ou forte charge ou les boues mixtes.

2.5.4.2 Les déchets d'origine industrielle

Ces déchets, d'origines très diverses, possèdent des rendements en méthane élevés. Ils peuvent provenir des industries agroalimentaires comme les industries de transformation de viandes, les déchets de laiterie, les déchets d'huilerie (tourteau de soja, tourteau de tournesol), les déchets de sucreries, les déchets gras. Également, le tri des fruits et légumes dans les centres commerciaux, les industries pharmaceutiques ou papetière, la restauration privée ou

collective, les déchets verts. Ces substrats représentent des matières primaires essentielles pour des unités de méthanisation agricoles.

2.5.4.3 Les ressources agricoles

2.5.4.3.1 La biomasse

La biomasse agricole résulte des parties résiduelles des plantes après leur récolte, ce qui inclue, par exemple, la paille de blé, de riz, de sorgho, l'herbe et les cannes de maïs et de tournesol (Alstair *et al.*, 2008). Ces résidus sont très riches en cellulose. Par contre, ils sont ligneux, ce qui peut engendrer des problèmes d'accessibilité à la cellulose, et fibreux, ce qui peut causer des problèmes lors de l'alimentation des digesteurs. Généralement, les potentiels méthane de ces substrats sont assez élevés mais des prétraitements peuvent être nécessaire pour améliorer l'accessibilité aux substrats et leur dégradation (Lissens *et al.*, 2004a,b) (Mishima *et al.*, 2006; Petersson *et al.*, 2007). Amon *et al.* (2007) ont montré que la saison de récolte affecte aussi le potentiel méthane. En effet, lors de la DA de cultures de maïs, une augmentation du potentiel méthane entre 9% et 37% a été observée pour des échantillons récoltés après 97 jours de leur culture par rapport à ceux récoltés après 151 jours. Ces résidus sont souvent laissés au champ où ils jouent un rôle important comme source de carbone, de nutriments et pour la protection mécanique des sols.

Les déchets de fruits et légumes peuvent être aussi classés en tant que biomasse dans le cas où ils ne sont pas commercialisés suite à une surproduction. Ces substrats sont très riches en carbohydrates et ont un rapport C/N très élevé. Depuis les années 1980, ces substrats sont utilisés comme cosubstrats intéressants dans la co-digestion (Hills and Roberts, 1982). Ces déchets sont facilement biodégradables, mais avec une hydrolyse rapide qui peut présenter un risque d'inhibition lors de leur traitement. Le procédé de méthanisation à deux étapes, avec séparation des phases d'hydrolyse- acidification et d'acétogénèse-méthanogénèse, a été développé pour protéger les Archées méthanogènes de l'accumulation des AGV. A titre d'exemple, Bouallagui *et al.* (2005) ont mis en œuvre le procédé à deux étapes dans des digesteurs fonctionnant en mode SBR (Sequencing batch reactor). Ils ont montré que la séparation de phase permettait d'augmenter la stabilité du digesteur de méthanogénèse et d'augmenter ses performances.

2.5.4.3.2 Les cultures énergétiques

Les cultures dites « énergétiques » dont l'objectif est la production d'énergie, sont une option bien développée et appliquée dans certains pays, comme par exemple en Allemagne (Alastair *et al.*, 2008). Ces cultures (maïs, betterave, sorgho...) sont traditionnellement

destinées à l'alimentation du bétail, mais elles sont caractérisées par leur capacité élevée pour la production de méthane. En Allemagne, la méthanisation de ces cultures est encouragée alors qu'en France des limites, apparaissent suite à la concurrence avec leur usage dans le secteur alimentaire.

Parmi les cultures énergiques, on peut aussi citer les cultures intermédiaires à vocation énergétique. L'objectif de l'implantation de ces cultures est de protéger les sols de l'érosion, de capter l'azote, d'améliorer la structure physique des sols et d'accroître la biodiversité dans les écosystèmes. La concurrence avec la voie alimentaire est faible vu la production excédentaire, ceci rend ces cultures plus aptes à la production d'énergie par méthanisation. L'ensilage de ces substrats pendant plusieurs mois permet d'avoir une réserve de matière organique biodégradable qui peut constituer une solution intéressante pour compenser les variations d'approvisionnement de substrats dans les unités de méthanisation.

2.5.4.3.3 *Les fumiers, lisiers et fientes (les déjections animales)*

Ces substrats représentent une source importante de matière organique pour la méthanisation vue leurs productions élevées dans les fermes agricoles. D'ailleurs, les déjections animales représentent la première ressource exploitée en méthanisation agricole et l'utilisation de ce type de déchets en méthanisation permet de réduire les gaz à effet de serre (Moller *et al.*, 2004). La biodégradabilité et le potentiel méthane de ces déchets sont très variables. En effet, d'après Moller *et al.* (2004) le BMP des fumiers dépend de plusieurs facteurs : les espèces animales, la phase de croissance de l'animal, l'alimentation et la capacité de se dégrader lors du stockage. Les fumiers de ferme sont très riches en ammoniac ce qui peut présenter un risque pour le procédé de méthanisation en causant une inhibition de la flore microbienne (Sung and Liu, 2003). Par contre, le fumier représente un bon substrat de co-digestion, particulièrement, pour les substrats avec des C/N élevés, car il permet d'équilibrer ce rapport et d'apporter de l'alcalinité pour une meilleure performance et une meilleure stabilité du digesteur, par exemple pour les déchets de fruits et légumes et les cultures énergiques (Pavan *et al.*, 2007). Globalement, ces substrats sont riches en composés lignocellulosique et sont donc classés comme des substrats lentement biodégradables. Souvent, des prétraitements sont conseillés pour diminuer la taille des fibres, ce qui peut permettre d'améliorer le potentiel méthane (Carrere *et al.*, 2012). Ainsi, Angelidaki and Ahring (2000) ont rapporté 20% d'amélioration des potentiels en méthane de fumiers suite aux prétraitements. Dans la littérature, les fumiers sont très souvent utilisés comme co-

substrat aussi bien dans des réacteurs à l'échelle laboratoire qu'à grande échelle (Feng *et al.*, 2017; Ganesh *et al.*, 2013).

2.6 Co-digestion : Impact de l'augmentation de la charge appliquée sur les BMP et les cinétiques de dégradation.

2.6.1 Le mode continu

La charge volumique appliquée (CVA) est l'un des paramètres les plus importants pour le dimensionnement et la conduite de tout digesteur. Ce facteur doit être bien choisi et bien maîtrisé pour éviter l'inhibition du procédé par l'accumulation d'intermédiaires inhibiteurs, comme les AGV, engendrées suite à une surcharge organique. En conséquence, l'augmentation de la charge appliquée en mode continu est un paramètre qui a été largement étudié dans la littérature, essentiellement dans le but de déterminer la CVA optimale à utiliser à l'échelle industrielle. Ainsi, Jabeen *et al.* (2015) ont étudié les effets de l'augmentation de la charge appliquée (5, 6 puis 9 kg MV m⁻³ j⁻¹) sur la co-digestion de déchets alimentaires avec des écorces de riz en mode continu et en régime mésophile. L'augmentation de la CVA de 5 à 6 kg MV m⁻³ j⁻¹ a révélé la capacité de tampon élevée du digesteur et le rapport AGV/alcalinité est passé de 0,15 à 0,24 alors que cette valeur a atteint 0,94 à la charge de 9 kg MV/m³/j. Une inhibition du digesteur a été observée à cette dernière charge et la production journalière de biogaz est passée de 196 à 136 L j⁻¹. En conclusion d'une étude de la co-digestion de fumier bovin avec de la paille du riz, (lie *et al.*, 2015) recommandent une charge appliquée optimale de 6 kg MV.m⁻³.j⁻¹, avec 8 kg MV m⁻³ j⁻¹ comme maximum. Pour des charges plus élevées, des instabilités de réacteurs ont été observées. Ganesh *et al.* (2013) ont étudié le comportement de la co-digestion de plusieurs déchets solides (déchets de fruits et légumes (FWW), herbe et fumier bovin) avec l'augmentation progressive de la charge appliquée de 1,5 à 7, 5 kgMV m⁻³ j⁻¹. Ils ont remarqué une augmentation de la production volumétrique de biogaz avec l'augmentation de la CVA, mais avec une diminution de 20 % sur le rendement méthane entre la plus faible et la plus forte charge appliquée. Comino *et al.* (2010) ont investigué la co-digestion de fumier bovin et de cultures ensilées dans un réacteur pilote à des charges appliquées croissantes. Les rendements méthane rapportés sont de 237. 249 et 61 L CH₄ kg MV⁻¹ respectivement à des CVA de 4,45; 5,15 et 7,8 g MV L⁻¹j⁻¹, avec une inhibition à cette dernière charge expliquée par une surcharge organique. Lors de la co-digestion de la fraction solide séparée du lisier avec de l'herbe ensilée, le passage d'une charge appliquée de 1 kg m⁻³ j⁻¹ à une CVA de 3 kg m⁻³ j⁻¹ engendre une augmentation volumétrique de la production de méthane de 88%, mais avec une diminution du rendement

méthane de 38%, ce qui indique une diminution des performances avec l'augmentation de la charge appliquée (Xie *et al.*, 2012). Agyeman and Tao (2014) ont étudié l'impact de la taille de particules sur la co-digestion de déchets alimentaires avec du fumier bovin à des charges appliquées de 0,67 à 3 g MV L⁻¹j⁻¹. Les meilleures performances ont été obtenues pour la taille la plus petite. De plus, le rendement méthane le plus élevé a été mesuré à une charge appliquée de 2 g MV L⁻¹j⁻¹ avec l'élimination de 67% des matières volatiles ajoutées et la production de 1,40 à 1,53 L CH₄ L⁻¹j⁻¹. Les auteurs soulignent que la co-digestion peut se dérouler jusqu'à une charge appliquée de 3 g MV L⁻¹j⁻¹ sans inhibition par l'ammonium. Ces mêmes conclusions ont été rapportées par (Hartmann and Ahring, 2005; Zhang *et al.*, 2013; Zhang and Jahng, 2012) pour la co-digestion de fumier bovin et de déchets alimentaires. En effet, les plus faibles potentiels spécifiques en méthane (0,14 à 0,4 L CH₄ g⁻¹MV) ont été obtenus pour les charges appliquées les plus fortes (3,3 à 16,3 g MV L⁻¹j⁻¹). De même, Zhang *et al.* (2013) ont rapporté une diminution du potentiel méthane entre la plus faible et la plus forte charge appliquée en utilisant un ratio optimal de déchets alimentaires/fumier bovin de 2 en terme de MV ajoutés. Les potentiels méthane observés sont de 388 ; 317 et 139 mLCH₄g⁻¹MV pour les charges appliquées de 12; 17 et 18 g MV L⁻¹j⁻¹.

Par contre, Kougias *et al.* (2014) ont rapporté que l'augmentation de la charge appliquée pour la co-digestion d'eaux usées d'une industrie d'huile d'olive et de lisier en mode continu augmente la performance du digesteur. En effet, pour des charges appliquées de 1, 2 ; 2 ; 2,8 ; 3,4 et 3,8 g MV L⁻¹j⁻¹, les valeurs des potentiels méthane sont respectivement de 278; 202; 264; 351 et 373 mLCH₄ g⁻¹MV, bien que les eaux usées de presse d'huile d'olive soient riches en composés inhibiteurs (phénols). L'augmentation de l'efficacité du traitement a été expliquée par un possible changement des microorganismes dans le réacteur. Baserba *et al.* 2012, ont investigué l'effet de l'addition continue d'oléate sur la communauté microbienne dans un réacteur fonctionnant en mode thermophile et traitant du fumier. Ils ont rapporté que cette addition fait changer la réponse des microorganismes et conduit à un nouveau consortium spécialisé dans la dégradation des acides gras à longue chaîne.

2.6.2 Le mode batch

En mode batch, le paramètre très important à considérer pour éviter tout risque de surcharge organique est la concentration initiale en matière organique. Les études évaluant l'impact de l'augmentation de la concentration initiale en substrat restent relativement rares (Raposo *et al.*, 2011). Xie *et al.* (2017) ont étudié l'impact de la concentration initiale en substrat sur les phénomènes de synergie/antagonisme lors de la co-digestion de déchets

alimentaires et de boues urbaines. Différentes concentrations initiales en substrat ont été testées par l'augmentation de la quantité de déchets alimentaires. La concentration optimale est 15 kg MV m^{-3} . Il est intéressant de noter que le BMP trouvé en co-digestion à cette concentration optimale est plus élevé que ceux déterminés pour chaque substrat traité séparément. De plus, il a été démontré dans cette étude qu'avec l'augmentation de la concentration initiale en substrat, la phase de latence devient de plus en plus longue. Au-delà de 15 kg MV m^{-3} , les BMP diminuent suite à une surcharge organique et à l'accumulation d'AGV dans le digesteur qui conduit à l'inhibition des méthanogènes (Regueiro *et al.*, 2015).

2.7 La modélisation

2.7.1 Généralités

La DA est une réaction complexe de conversion de la matière organique en biogaz et digestat. Durant les étapes de méthanisation de nombreux microorganismes sont impliqués. Le bon état écologique de l'écosystème microbien – en lien avec les paramètres environnementaux de fonctionnement – conditionne la stabilité du procédé et permet d'éviter que ne s'accumulent des métabolites à certaines étapes de réaction pouvant entraîner l'inhibition de certaines étapes et des dysfonctionnements. Avec le développement des technologies de la DA, il est devenu indispensable de développer des outils permettant l'optimisation et le contrôle du procédé.

La modélisation représente un outil très efficace pour développer notre connaissance à propos de la DA et répondre à des questions de recherche ainsi qu'aux problématiques industrielles. Elle permet d'optimiser la conception, le fonctionnement, le contrôle et le suivi des procédés. En effet, les modèles améliorent la compréhension du système, en facilitant la formulation et la validation de certaines hypothèses et réduisent ainsi les coûts et les risques de dysfonctionnement (Donoso-Bravo *et al.*, 2011). Dans ce cadre, plusieurs modèles ont été développés pour prédire les processus physiques, chimiques et biologiques en utilisant des équations mathématiques (Esposito *et al.*, 2008b) avec une variété d'approches utilisées pour l'estimation des paramètres cinétiques et la validation des modèles. La modélisation d'un procédé biologique consiste à traduire sous forme d'équations mathématiques les cinétiques réactionnelles qui se produisent au cours du processus de DA.

Un modèle est le résultat d'une procédure de modélisation (intégrant la définition de la structure du modèle, l'identification des paramètres et les expériences permettant sa

validation) qui doit être en cohérence avec les objectifs de l'obtention du modèle. Plusieurs raisons peuvent justifier le développement d'un modèle :

- La compréhension du comportement ou du fonctionnement du digesteur et/ou des interactions des composants du système ;
- Des tests d'hypothèses sur le comportement d'un modèle dépendant de sa structure ;
- L'optimisation et le dimensionnement ;
- La prédiction du comportement ou le contrôle d'un système.

D'après (Spriet, 1985) un modèle approprié doit être développé sur les bases des principes suivants : (i) la simplicité, (ii) la causalité, (iii) l'identifiabilité (les valeurs des paramètres doivent être identifiables à partir des données disponibles) et finalement (iv) la capacité prédictive (le modèle doit rester valide dans une large gamme de conditions opératoires).

Les modèles dédiés à la DA sont nombreux. D'une façon générale, on peut distinguer 3 types de modèles en se basant sur leur niveau de complexité. Les modèles à une seule étape, à deux étapes, à trois ou plusieurs étapes. Le niveau de complexité dépend principalement de l'objectif du modèle.

Dans le premier cas, la méthanogénèse est considérée comme l'étape limitante du procédé. Son avantage principal réside en sa simplicité. Seules les mesures des paramètres globaux de fonctionnement sont nécessaires (AGV, MVS et méthane produit) à des temps de séjour différents. Ces essais expérimentaux permettent d'identifier les principaux paramètres cinétiques du modèle. Ensuite, les modèles à deux étapes supposent que les bactéries acidogènes transforment la matière organique en acides, et ces derniers seront transformés en biogaz par les méthanogènes. Ces modèles, également assez simples, sont cependant un peu plus proches de la réalité. Enfin, les modèles à trois ou plusieurs étapes proposent une représentation plus proche de celle des experts de la digestion anaérobie, en intégrant davantage d'étapes de la méthanisation. L'avantage ces modèles est qu'ils permettent d'améliorer les connaissances sur le procédé. Par contre, leur inconvénient principal est le nombre élevé des paramètres à identifier. Dans la section suivante, l'historique de l'application de différents modèles pour la DA est détaillé en se basant sur la littérature.

2.7.2 Historique de la modélisation de la DA

Comme dans de nombreux domaines de l'ingénierie, les premiers modèles ont été proposés au moment où le développement de l'informatique a amené la possibilité de simuler facilement des systèmes dynamiques. Les premières modélisations de la DA ont ainsi été proposées au début des années soixante-dix (Lyberatos and Skiadas, 1999) avec le but de

décrire la principale étape limitante (ou étape déterminante) de la méthanisation. Cette étape limitante est l'étape ayant la vitesse la plus lente, ce qui limite la vitesse de tout le processus (Hill and Barth, 1977). Lawrence *et al.* (1971) la définissent comme l'étape pouvant entraîner la déstabilisation du système par l'accumulation de métabolites intermédiaires. Les mécanismes faisant que l'étape est effectivement limitante dépendent directement des conditions opératoires de la méthanisation (la charge appliquée, la température, les caractéristiques des substrats...). De fait, cette étape n'est pas toujours la même dans les modèles développés. Ainsi, lors de la dégradation de matière organique lentement biodégradable, c'est généralement l'hydrolyse qui est considérée comme l'étape limitante de la DA (Xie *et al.*, 2017) alors que c'est l'accumulation des intermédiaires comme les AGV, inhibant la méthanogénèse qui est considérée comme étape limitante (Capson-Tojo *et al.*, 2017; T. Xie *et al.*, 2017) pour la DA de substrats rapidement fermentescibles. Ces premiers modèles sont très simples : ils ne permettent pas de considérer une grande gamme de conditions opératoires (Speece, 1996) et n'intègrent pas une description détaillée du fonctionnement du système.

Rentrant petit à petit dans une description plus fine des mécanismes d'inhibition, la pression d'hydrogène est bientôt considérée comme un facteur clé de méthanisation influençant le potentiel redox des bactéries : des modèles intégrant la différenciation des deux voies de la méthanogénèse (acétoclastique et hydrogénotrophes) sont alors proposés (Costello *et al.*, 1991; Costello and Greenfield, 1991; Moletta *et al.*, 1986; Ruzicka *et al.*, 1996). Pour valider ces modèles, des expérimentations utilisant divers substrats comme la matière organique soluble, les fumiers animaux, les substrats rapidement fermentescibles. La plupart de ces modèles utilisent des cinétiques de Monod.

La génération suivante des modèles focalise sur l'étude microbiologique des systèmes de méthanisation (Angelidaki *et al.*, 1993; Batstone *et al.*, 2000; Tartakovsky *et al.*, 2002; Vavilin *et al.*, 1996; Vavilin and Vasiliev, 1995). Dans ces modèles, plusieurs espèces de microorganismes et des cinétiques plus détaillées, tenant notamment compte des inhibitions, ont été inclus. Un état de l'art de ces différents modèles est proposé par Lyberatos and Skiadas (1999).

Dans la mesure où ces modèles intègrent des entrées via lesquelles on peut agir sur le procédé et la dynamique du système, ils peuvent être utilisés pour concevoir les installations ou encore optimiser ou contrôler les procédés, et ce, potentiellement à toute échelle. Toutefois, dans les années 90, de nombreux modèles différents sont disponibles et un besoin d'uniformisation se fait sentir, notamment pour comparer les stratégies de stabilisation des

systèmes. Les chercheurs adhérant à l'IWA développent alors un modèle générique qu'ils nomment « Anaerobic digestion Model N°1 (ADM1) » (Batstone et al., 2002).. Ce modèle inclut (i) 19 réactions de conversion biochimiques, dont 4 décrivent la dégradation de la matière organique particulaire, 8 la dégradation de matière soluble, alors que 7 représentent les concentrations en biomasse (ii) 6 équilibres acide/base permettant le calcul du pH, (iii) 3 processus du transfert de matière gaz-liquide ($\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2$), (iv) les phénomènes d'inhibition et (v) un nombre de variable important dont 24 représentent les S_i solubles et 3 représentent les composants du biogaz. L'ADM1 comprend une étape de désintégration qui est la décomposition des matières complexes en carbohydrates, protéines et lipides. Une étape d'hydrolyse des composants désintégrés et par la suite les étapes nécessaires pour former le méthane. En tout, il fait intervenir 7 groupes de microorganismes. Un phénomène de mortalité est également considéré (Batstone et al., 2002). Aujourd'hui, l'ADM1 fait véritablement office de référence par rapport à la modélisation de la DA et, d'après DJ. Batstone *et al.* (2002), c'est le modèle le plus facilement extensible et flexible permettant de contrôler et prédire le fonctionnement des digesteurs en intégrant la dynamique du procédé. Cette affirmation est en réalité à relativiser car, en ce qui concerne au moins le contrôle, il n'est souvent pas utile de disposer d'une description aussi fine des dynamiques que celles incluses dans l'ADM1. Il n'empêche qu'il a été plusieurs fois utilisé pour l'optimisation de la production de biogaz (Batstone et al., 2015; V. Vavilin et al., 2008b). Depuis 2002, l'ADM1 a été énormément utilisé et on trouve dans la littérature un très grand nombre d'articles qui lui sont dédiés. Par ailleurs, plusieurs limites du modèle ADM1 ont été soulignées dans la littérature. Par exemple, les acides gras à chaînes longues qui sont des inhibiteurs pour la DA n'ont pas été intégrés dans la version originale de l'ADM1 (Xie *et al.*, 2016). De plus, l'estimation des paramètres cinétiques des différents groupes bactériens présents dans le digesteur peut être problématique. Ensuite, la caractérisation des substrats peut être difficile, ce qui peut limiter la capacité des utilisateurs à simuler des réacteurs qui les traiteraient. Une autre limite est la modélisation des mécanismes de désintégration et d'hydrolyse des substrats solides. En effet, l'hydrolyse peut s'effectuer avant la désintégration à cause d'enzymes qui pénètrent dans la matière complexe (Batstone *et al.*, 2015). Originellement dédié à la modélisation des boues, où l'hydrolyse est considérée comme très simplifiée lorsqu'une application à des substrats solides est envisagée. Enfin, une fonctionnalité clé à incorporer dans le modèle ADM1 est de déterminer la destination du phosphore et du soufre. Cette fonctionnalité supplémentaire devrait inclure toutes les espèces de phosphore dans les fractions pertinentes du processus de co-digestion (Johnson and Shang, 2006).

Par la suite, plusieurs modifications ont été apportées au modèle afin d'incorporer les processus absents dans la version originale, pour simuler plusieurs modes de fonctionnement de digesteurs alimentés par différents types de substrats, à la fois à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote. Des extensions de l'ADM1 ont aussi été proposées pour étudier la co-digestion, les effets toxiques des substances inhibitrices des intermédiaires et des cosubstrats. Dans de nombreux cas, des modifications ont été nécessaires pour résoudre les problèmes de caractérisation des entrées et dans la définition des phases de désintégration et d'hydrolyse (Garcia-Gen *et al.*, 2015, 2013; Shi *et al.*, 2014; Zaher *et al.*, 2009). D'autres extensions de l'ADM1 incluent la biodégradation de nouveaux substrats fermentescibles (Garcia-Gen *et al.*, 2013), des contaminants organiques (Fezzani and Ben Cheikh, 2009), la désintégration de substrats solides (Esposito *et al.*, 2011a) et l'inhibition de la phase méthanogène par les AGV (Fezzani and Ben Cheikh, 2009). Récemment Flores-Alsina *et al.* (2016) ont modifié l'ADM1 en intégrant les réactions biologiques et physico-chimiques des éléments (Phosphore, Soufre et Fer). Ces modifications avaient pour but de tenir compte i) des substrats possédant une concentration élevée en soufre qui peuvent conduire à la formation de H₂S, ii) du dosage du phosphore soluble et particulaire dans la sortie du digesteur, affecté par la charge cationique, et qui est lié au pH et la précipitation de minéraux.

2.7.3 Modélisation de la co-digestion

2.7.3.1 Historique

L'intérêt croissant pour la DA des déchets solides et la grande diversité de ces derniers nous amène à étudier le comportement de la DA de plusieurs substrats différents. De nombreuses recherches ont été menées dans le but de mieux comprendre le processus de co-digestion et d'étudier l'effet de mélanger deux ou plusieurs substrats dans un digesteur. Par conséquent, la modélisation représente un atout pour optimiser le procédé, améliorer le contrôle pour assurer une meilleure stabilité et de meilleures performances de la co-digestion. Les premières tentatives de modélisation des systèmes de co-digestion ont été réalisées en 1996 par Bozinis *et al.* (1996) qui ont utilisé un modèle cinétique simple (se basant sur l'équation de Monod dont les paramètres ont été optimisés en utilisant un algorithme d'optimisation non linéaire), et qui ne dépendait que de la composition des déchets (lipides, protéines et carbohydrates). L'inhibition n'a pas été intégrée dans ce modèle qui a été appliqué pour optimiser des mélanges d'eaux usées ayant des origines différentes.

Ensuite, Gavala *et al.* (1996) ont étudié la co-digestion de déchets de presse d'huiles d'olive (olive mill wastes), de lisiers et d'eaux usées. Pour décrire le processus de dégradation le plus finement possible, un modèle considérant une réaction de méthanisation à quatre étapes (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse) et trois groupes bactériens a été proposé. Dans le même temps, les déchets ont été caractérisés par une composition simplifiée : carbohydrates (solubles et insolubles), protéines (solubles et insolubles) et AGV. Cependant, à ce stade, les modèles ne pouvaient pas prédire le pH ni la composition du biogaz, et ne tenaient pas compte de l'effet inhibiteur à de faibles valeurs de pH, de l'effet d'une forte concentration d'AGV ou d'une limitation potentielle par l'azote ammoniacal (Fezzani and Ben Cheikh, 2008a). Plus tard, Kiely *et al.* (1997) ont modélisé les performances de la co-digestion de la fraction organique de déchets solides municipaux avec des boues primaires dans un CSTR fonctionnant à 36°C, pour une période de 115j, en utilisant un modèle à deux étapes (hydrolyse / acidogénèse et méthanogénèse) en considérant l'inhibition de l'ammoniaque qui affecte le taux de croissance spécifique de la biomasse méthanogène. La formulation des équations mathématiques reprend celle proposée par Hill and Barth en 1977 et Moletta *et al.* en 1986. Le modèle a été utilisé pour la simulation du comportement d'un digesteur intégrant le pH et l'inhibition par l'azote. Ainsi, une bonne concordance entre les données modélisées et les données expérimentales a été trouvée. Ensuite, des modèles plus complets ont été développés comme celui d'Angelidaki *et al.* 1997 pour étudier la modélisation de la co-digestion de déchets issus de l'extraction d'huiles d'olive avec du fumier bovin, traités en CSTR en conditions thermophiles. Ce modèle intégrait une étape d'hydrolyse enzymatique, six groupes bactériens et deux mécanismes d'inhibition par l'azote et l'acide acétique. Angeledaki *et al.* (1999) ont ensuite modifié leur modèle pour intégrer 8 groupes bactériens, deux étapes pour l'hydrolyse enzymatique et six mécanismes d'inhibition pour la co-digestion de fumier, de glycérol et de gélatine (Astals *et al.*, 2011).

L'ADM1 (Batstone *et al.*, 2002) a été appliqué à plusieurs systèmes de co-digestion de nombreux substrats (Derbal *et al.*, 2009). Pour l'application de l'ADM1 à la co-digestion, deux hypothèses sont généralement prises en compte. En premier lieu, la caractérisation du substrat doit se faire en termes de glucides, de protéines et de lipides (Fezzani and Ben Cheikh, 2008b; Galí *et al.*, 2009; Lübken *et al.*, 2007; Zaher *et al.*, 2009). En deuxième lieu, lorsque l'on considère la dégradation de la matière organique contenue dans un substrat solide, l'étape de désintégration / hydrolyse est généralement considérée comme l'étape limitante (Derbal *et al.*, 2009; Galí *et al.*, 2009; Garcia-Gen *et al.*, 2013; Lübken *et al.*, 2007; Zaher *et al.*, 2009).

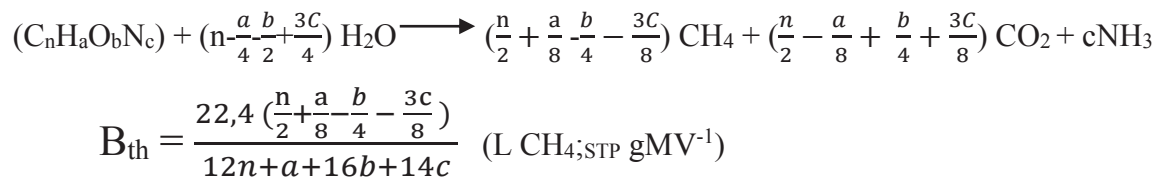
2.7.3.2 Les modèles appliqués à la co-digestion

Si les modèles utilisés pour modéliser les systèmes de co-digestion peuvent être groupés en plusieurs catégories, ils présentent quelques caractéristiques communes comme la prédiction du potentiel en méthane, la composition élémentaire, la composition biochimique, l'utilisation de la DCO comme unité principale, la composition de la fraction organique, l'utilisation des transferts d'électrons dans le bilan de masse... Selon l'objectif de modélisation, le choix du modèle se fera plutôt vers un modèle détaillé type ADM1 pour une meilleure compréhension du processus, ou un modèle simplifié pour faire du contrôle ou pour prédire la performance (Bernard *et al.* 2006). Dans la partie suivante, on illustre ce propos en rapportant quelques modèles appliqués à la co-digestion.

2.7.3.2.1 Les modèles statiques

Ces modèles estiment la biodégradabilité d'un échantillon (le BMP) en se basant sur la composition de la matière organique à travers une corrélation entre cette dernière et la biodégradabilité. Deux approches sont utilisées :

- Une première dans laquelle l'analyse de l'échantillon est basée sur la composition élémentaire ($C_nH_aO_bN_c$). (Buswell 1993) a calculé le BMP en supposant que la matière organique est totalement transformée en méthane et dioxyde de carbone.



Avec : - B_{th} est le potentiel méthanogène à produire (BMP) en utilisant sur la composition biochimique, et en se basant sur les éléments C, O, H et N

- Une deuxième approche dans laquelle l'analyse se base sur la composition biochimique en termes de carbohydrates, protéines et lipides :

$$B_{th} = 415 * \% \text{ Carbohydrates} + 496 * \% \text{ Protéines} + 1014 * \% \text{ Lipides (L } CH_{4; STP} \text{ gMV}^{-1})$$

La première approche est utilisée pour la caractérisation de différents types de boues et de déchets solides, mais les résultats théoriques surestiment les valeurs expérimentales des BMP. Ceci peut être expliqué par le fait que l'analyse des composants élémentaires tient compte de la totalité de la matière organique biodégradable et non-biodégradable (Lesteur *et al.*, 2010). De plus, une partie de la matière organique qui est utilisée pour la croissance des bactéries n'est pas intégrée dans le modèle d'Angelidaki et Sander (2004). Enfin, l'absence de certains minéraux peut limiter la biodégradation et le CO_2 est très soluble : une fraction

produite reste « piégée » en solution. Davidsson *et al.* (2007) ont confirmé que pour les déchets solides, la deuxième approche qui se base sur la composition biochimique est plus efficace que celle basée sur la composition élémentaire.

En 1980 Chandler *et al.* ont montré que la biodégradabilité est inversement proportionnelle au contenu en lignine :

$$BD=0,83-(0,028)*X_1$$

Où BD est la fraction biodégradable des matières volatiles et X_1 est le contenu initial en lignine.

Buffière *et al.* (2006) ont mis en évidence une relation entre la biodégradabilité et la somme des contenus de cellulose et lignine pour les déchets de cuisine. Dans le même cadre, Gunaseelan (2007) ont montré qu'il existe une forte corrélation entre la biodégradabilité et le contenu en carbohydrates, protéines, lipides, les fibres au détergent acide, la cellulose et les cendres. L'extraction a été réalisée à travers la méthode Van Soest.

$BD=0,045 + 1.23*[carbohydrates] + 0,24*[protéines] + 1,51*[Lipides] - 0,68*AFD - 0,81* Cellulose - 6,1*A$, avec :

- AFD : fibres aux détergents acides (acid detergent fibers content)
- A : les cendres dans les fibres au détergent acides.

Plus tard Mottet *et al.* (2010) ont fait le lien entre le fractionnement chimique en utilisant le Van Soest avec la biodégradabilité des boues en utilisant la régression des moindres carrés partiels (PLS : partial least square regression). Cette méthode se base sur l'extraction de 50% - 80% de matières sèches avec des détergents neutres. Ensuite, d'autres détergents ciblent l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. L'application de cette approche, sur la boue municipale mène à une sous-estimation de 35% des valeurs expérimentales de BMP(Jimenez *et al.*, 2014).

2.7.3.2.2 Les modèles statistiques

Ces modèles sont construits à partir de corrélations entre des paramètres opératoires (le ratio substrat / cosubstrats, rapport C/N, la charge appliquée et la température) et les sorties (le rendement méthane et la réduction de MV), à un instant donné, typiquement à la fin d'une séquence de réaction en mode batch (Xie *et al.*, 2012). Pour la co-digestion, deux types de modèles statistiques ont été utilisés. Le modèle « simplex-centroid mixture design » qui se base sur les différentes combinaisons des substrats mélangés comme variable et le plan composite centré qui fait intervenir les paramètres opératoires de la réaction de méthanisation. Dans les deux cas, ces modèles permettent l'optimisation de la production de méthane à partir

de mélanges. L'utilisation des modèles statistiques a été rapportée dans plusieurs études de la co-digestion dans le but d'optimiser la composition des mélanges. Pagés diaz *et al.* (2014) ont étudié la co-digestion des déchets d'abattoir, de fumier, des déchets municipaux et de céréales (crops) en mode batch dont l'objectif est d'optimiser la composition des mélanges et faire corrélérer le procédé biologique avec les résultats statistiques. Pour cela, ils ont utilisé un modèle (la méthodologie des surfaces de réponse - plans d'expériences).

Les modèles statistiques représentent des outils pour l'optimisation des conditions opératoires de la DA. Par contre, la variation des substrats et des conditions opératoires d'une étude à une autre limite l'utilisation de ce type de modèle. Autrement dit, ces modèles sont pertinents dès lors que l'on a balayé suffisamment de conditions différentes avec de nombreux substrats. Le nombre de combinaisons « conditions opératoires/substrat » devient très vite inaccessible à l'expérience. En outre, le faible degré de similarité des cinétiques de dégradation, des inhibitions entre le digesteur à l'échelle laboratoire et les réacteurs pilote peuvent engendrer des problèmes de prédictions lorsque l'on souhaite réaliser des changements d'échelles.

2.7.3.2.3 *Les modèles dynamiques*

2.7.3.2.3.1 *ADMI*

Malgré sa complexité, le modèle ADM1 représente le modèle le plus utilisé pour la modélisation de la co-digestion. Lübken *et al.* (2007) ont appliqué l'ADM1 pour simuler la production d'énergie d'un digesteur traitant du fumier et des cultures énergétiques dans des conditions thermophiles. Les caractéristiques d'entrée du modèle comprenaient le contenu des carbohydrates, des protéines et lipides, des particules inertes et de la biomasse. Après avoir optimisé certains paramètres cinétiques et stœchiométriques du modèle ADM1, Fezzani and Ben Cheikh, (2008a) ont obtenu des simulations satisfaisantes d'un système de co-digestion de grignons d'olive et de déchets solides d'olivier dans un réacteur tubulaire fonctionnant en semi-continu sous des conditions mésophiles (Fezzani and Ben Cheikh, 2008a) et thermophiles (Fezzani and Ben Cheikh, 2008b). Leur modèle comprenait une légère modification pour prédire des dysfonctionnements du réacteur pour de courts temps de séjours hydrauliques. Plus précisément, le facteur d'inhibition appliqué à la vitesse de conversion de l'acétate a été modifié pour tenir compte de l'inhibition de l'étape méthanogène par l'accumulation des AGV dans le digesteur. Ensuite, en 2009, les mêmes auteurs ont publié une extension de l'ADM1 pour inclure la biodégradation des composés phénoliques (Fezzani and Ben Cheikh, 2009), en incorporant le processus de dégradation du phénol d'abord dans le

benzoate puis dans l'acétate. Ceci a nécessité l'addition de cinq variables d'état, de six processus de conversion du phénol et de l'effet inhibiteur correspondant des composés phénoliques sur la vitesse de dégradation de l'acétate. Esposito *et al.* (2008a) ont concentré leurs recherches sur le processus de désintégration pour la co-digestion des boues municipales avec la fraction organique de déchets solides. La dégradation des boues a été modélisée en utilisant l'ADM1, tandis que la « cinétique basée sur la surface » (surface-based kinetics) a été utilisée pour simuler le processus de désintégration de la fraction organique des déchets. Ensuite, Derbal *et al.* (2009) ont rapporté une simulation pour la co-digestion de boues municipales avec des déchets organiques en réacteur pilote sous conditions mésophiles. Les données obtenues à partir de leur recherche indiquent que l'ADM1 est un outil approprié pour le contrôle d'un digesteur anaérobie à grande échelle. Une bonne concordance entre les résultats modélisés et expérimentaux a été trouvée, mais ce modèle s'est avéré peu flexible pour être étendu à d'autres cas (Hagos *et al.*, 2016). L'explication tient au fait que les paramètres cinétiques utilisés ont été tirés de la littérature alors qu'ils auraient dû être ré-identifiés (Derbal *et al.*, 2009). Galí *et al.* (2009) et Zaher *et al.* (2009) ont développé deux extensions de l'ADM1 en utilisant MATLAB / SIMULINK. Le modèle développé par Galí *et al.* (2009) peut être utilisé pour un ou deux réacteurs agités en série, qui peuvent être remplis séparément soit en continu soit en semi-continu. Le nombre de substrats considérés peut également être choisi (Mata Alvarez *et al.*, 2011). Des déchets agricoles ont été utilisés en mono et co-digestion et ont été traités en mode batch (puis en CSTR pour la validation). Les travaux incluent la détermination de particules complexes (X_C) suite au fractionnement de la DCO, et les constantes de désintégration. L'un des processus les plus importants de l'ADM1 est la mortalité de la biomasse, qui alimente un compartiment de matière organique particulaire. Ce modèle a été validé à partir de des données expérimentales de la mono-digestion de boues primaire et secondaire. Depuis 2010, on note une baisse des travaux sur la co-digestion utilisant l'ADM1 (Mata-Alvarez *et al.*, 2014). Depuis quelques années, plusieurs chercheurs travaillent à la simplification de l'ADM1, notamment à des fins de contrôle (Hassam *et al.*, 2015; Kleerebezem and Van Loosdrecht, 2006; Zaher *et al.*, 2009; Bernard *et al.*, 2006).

2.7.3.2.3.2 *Les modèles cinétiques classiques*

Les modèles cinétiques classiques (notamment d'ordre 0 ou d'ordre 1) sont très utilisés dans la modélisation de la digestion anaérobie. Dans leur étude, El-Mashad and Zhang (2010) ont utilisé un modèle avec une équation de premier ordre pour la simulation de la

Chapitre II: Synthèse bibliographique

production de méthane à partir de la co-digestion de fumiers et des déchets alimentaires à 35°C en mode batch. Dennehy *et al.* (2016) ont étudié la co-digestion de lisier et de déchets alimentaires en mode batch et ont testé plusieurs types des modèles pour la modélisation de systèmes fonctionnant avec une concentration élevée d'AGV. Un modèle d'ordre 1, celui de Compertz et les modèles d'ordre 1 à deux constantes (Dual pooled first order kinetic model) ont été testés puis comparés. Ils ont trouvé que ce dernier type de modèle donne les meilleurs résultats pour une co-digestion avec une concentration élevée d'AGV dans le digesteur, ce qui est assez logique si l'on note que le modèle retenu est celui qui comporte le plus de paramètres. Carrera-Chapela *et al.* (2016) ont rapporté que l'hydrolyse pourrait être modélisée en utilisant le modèle de Contois, puisque c'est une réaction intégrant des enzymes extracellulaires alors que Ya. Lokshina *et al.* (2001) soulignent qu'un modèle de Monod est suffisant. À noter que ces deux modèles intègrent la charge appliquée comme un paramètre fondamental de la performance du digesteur.

Ces modèles (tableau 3) sont faciles à implémenter sur un logiciel de simulation et permettent le calcul (et donc une estimation) de la vitesse d'hydrolyse. Par contre, des limitations ont été notées pour leur utilisation. À titre d'exemple, ces modèles sont généralement utilisés à l'échelle laboratoire et ne donnent pas des informations ou un savoir-faire valables aux réacteurs opérés à grande échelle. En outre cette étape limitante dépend aussi des conditions opératoires (température, concentration initiale en substrat, propriétés de substrat, la charge appliquée et la configuration de réacteur) (Speece RE, 1983).

Tableau 3 : Les modèles cinétiques classiques

Modèle	Expression	Exemples d'applications
Modèle d'ordre 1	$dS/dt=K_{S,max} * S$ $M(t)=P (1-e^{-kt})$	(Dennehy <i>et al.</i> , 2016; Kafle and Kim, 2011)
Modèle de Monod	$dS/dt= (-\mu_m/Y)*(SX/(K_s+S))$	(Ya.Lokshina <i>et al.</i> , 2001)
Modèle de Contois	$dS/dt= (-\mu_m/Y)*(SX/((K_xX)+S))$	(Karim <i>et al.</i> , 2007)
Modèle de Haldane	$dS/dt= (-\mu_m/Y)*(SX/(K_s+S+S*(S/k_I)))$	(Carrera-Chapela <i>et al.</i> , 2016)
Model de Gompertz	$M(t)= P_{exp} * (-e^{((-Rmax*\frac{e}{B_0}) * (\lambda-t)+1)})$	(Xie <i>et al.</i> , 2011)
Dual pooled first order kinetic model	$M(t)=P. ((1- \alpha * e^{(-kf*t)})-(1-\alpha)* e^{(-kL*t)})$	(Dennehy <i>et al.</i> , 2016; Rao <i>et al.</i> , 2000)

Dans les équations ci-dessus, S est la concentration du substrat (g/L); X est la concentration en biomasse (g/L); $K_{S,max}$ est la vitesse maximale spécifique de dégradation du modèle d'ordre 1 (j^{-1}); μ_m est la vitesse maximale de croissance des modèles de Monod, Contois et Haldane (h^{-1}); Y est le coefficient de rendement; K_x est la constante de la cinétique de Contois ; K_s est le coefficient de demi-saturation du modèle de Monod (g/L); K_I est la constante d'inhibition (g/L); M est le cumul de méthane produit (mL/g MV); P est le rendement final en méthane (mL/g MV); t est le temps de réaction (j); Rmax est la vitesse maximale de production de méthane (mL/gMV/j); λ est la phase de latence (j); e est la constante 2.7183; K_f est la constante de vitesse pour le substrat rapidement biodégradable (j^{-1}), K_L est la constante de vitesse pour le substrat lentement biodégradable (j^{-1}), α est le ratio de substrat rapidement biodégradable par rapport au substrat total.

2.7.3.2.3.3 *Les modèles basés sur la dynamique des fluides*

L'hydrodynamique joue un rôle important dans l'étude des réacteurs anaérobies parce qu'elle peut influencer les vitesses des réactions biologiques en modifiant la vitesse de transfert de matière et la vitesse de distribution des réactions dans le réacteur (Hmissi, 2018).

À titre d'exemple, l'agitation dans les réacteurs permet d'augmenter la surface de contact entre les substrats et les microorganismes. Elle augmente et favorise le transfert de masse des coproduits. Yu *et al.* (2013) ont rapporté que les modèles de dynamiques des fluides offrent une approche polyvalente pour étudier les vitesses, les turbulences, les trajectoires de particules, les taux de dissipation d'énergie, pour optimiser le transfert de composants dissous en fonction de la géométrie et définir les emplacements d'alimentation.

Wu (2012) a utilisé les modèles basés sur la dynamique des fluides pour la caractérisation de la fermentation dans des digesteurs anaérobies tout en intégrant l'agitation et le transfert thermique. Le modèle développé a permis de suivre la distribution des AGV, CH₄, CO₂, pH ainsi que le transfert thermique. Van Hulle *et al.* (2014) ont couplé l'ADM1 avec les modèles basés sur la dynamique des fluides pour l'évaluation de la performance des procédés avec des agitations non-idéales. Ils ont rapporté une diminution de 10% sur le rendement en méthane à cause de l'accumulation des AGV suite à l'arrêt de l'agitation. (Hmissi *et al.* 2018) ont couplé l'ADM1 avec un modèle hydrodynamique à dispersion axiale pour étudier l'effet du taux de dilution ($D = \text{débit d'alimentation} / \text{volume de réacteur}$) sur la biomasse. Ils ont trouvé qu'avec l'augmentation du taux de dilution, les concentrations en carbohydrates et en lipides augmentent, alors que les concentrations en glucides simples et acides gras volatiles commencent à diminuer. Ils ont noté aussi qu'une augmentation du taux

de dilution entraîne une modification de la composition des microorganismes dans le système et les concentrations de toutes les variables d'état. Les résultats avec le modèle spatial sont proches de ceux obtenus avec l'ADM1. Ces auteurs affirment que la capacité d'un ADM1 spatialisé pour prédire la distribution spatiale des variables d'états peut être très utile pour développer une approche systématique de conception et d'optimisation de réacteurs anaérobies.

2.7.4 Identification des paramètres cinétiques

L'identification des paramètres cinétiques représente une étape très importante dans la procédure de modélisation. En effet, une bonne identification des paramètres cinétiques permet d'avoir une bonne prédiction et une bonne qualité de calage entre les données expérimentales et les données simulées.

2.7.4.1 Méthodes d'identification paramétrique

2.7.4.1.1 Fonction objectif

Pour identifier les paramètres d'un modèle à l'aide de données expérimentales, le choix de la fonction objectif (ou fonction coût) joue un rôle primordial. Plusieurs fonctions coût ont été utilisées dans les modèles de DA : ces fonctions se basent sur l'erreur entre les résultats expérimentaux et les simulations du modèle. La fonction sélectionnée influence la procédure d'optimisation et agit, par conséquent, sur l'identification des paramètres (Batstone *et al.*, 2003).

La fonction coût la plus utilisée est la somme des moindres carrés (Batstone *et al.*, 2009; Bhunia and Ghangrekar, 2008; Donoso-Bravo and Pérez-Elvira, 2011; López and Borzacconi, 2010; Noykova and Gyllenberg, 2000).

$$J = \min \sum_{i=1}^N (vol_{exp}(t_i) - vol_{sim}(t_i, \theta))^2$$

J est la fonction objectif, vol_{exp} sont les mesures de méthane collectées, vol_{sim} sont les données prédites par le modèle, θ représente les paramètres à déterminer et N est le nombre de mesures.

D'autres fonctions objectifs, comme l'erreur relative, ont été utilisées (Batstone *et al.*, 2003; Haag *et al.*, 2003) (Vande Wouwer *et al.*, 2006) dans des cas où les fonctions précédentes ne donnaient pas une bonne estimation des paramètres :

$$J = \min \sum_{t=1}^N \left((vol_{exp}(t) - vol_{sim}(t, \theta)) / vol_{exp}(t) \right)^2$$

Ou encore « l'erreur absolue à logarithme »

$$J = \min \sum_{t=1}^N \left(\ln(vol_{exp}(t)) - \ln(vol_{sim}(t, \theta)) \right)^2$$

Lorsqu'une fonction coût a été choisie, une procédure numérique doit être lancée pour la minimiser.

2.7.5 Impact de la co-digestion sur les vitesses de dégradation et la biodégradabilité

L'impact de la co-digestion sur les cinétiques de dégradation et sur la biodégradabilité par rapport à la mono-digestion a été récemment étudié pour les déchets solides. Astals *et al.*, (2015) ont étudié la co-digestion du lisier et des algues : ils ont établi que les performances pendant la co-digestion (rendement en méthane et cinétique de dégradation) peuvent être évaluées et estimées à partir des résultats obtenus de la mono-digestion de chaque substrat. Ces auteurs ont affirmé par la suite que la co-digestion n'a pas d'influence sur les paramètres cinétiques, ainsi que sur les rendements en méthane. Xie *et al.* (2017) ont étudié l'effet synergique de la co-digestion de boues primaires, soit avec des déchets alimentaires soit avec des déchets de papiers avec 50% de chaque substrat. À l'aide d'un modèle de Gompertz, ces auteurs ont constaté que le taux maximal de production de méthane ($R_{max} : mLCH_4 j^{-1}$) pour le système de co-digestion peut être estimé en utilisant des valeurs obtenues lors de leurs mono-digestions. Les valeurs observées pour la co-digestion de boues avec des déchets alimentaires, d'une part, et boues avec des déchets de papiers, d'autre part, sont respectivement de 502 et 470 $mL CH_4 j^{-1}$, alors que les valeurs calculées à l'aide de la mono-digestion étaient respectivement 536 et 428 $mLCH_4 j^{-1}$. Fernández-Rodríguez *et al.* (2014), ont réalisé la co-digestion de grignons d'olives, obtenus lors de la fabrication d'huile d'olive, et de micro-algues : ils ont révélé que la biodégradabilité la plus élevée pour le mélange était d'utiliser 50% de MV de chaque substrat par rapport à la mono-digestion et deux mélanges obtenues avec 75% et 25% de MV de chaque substrat. À cet optimum, la valeur de la constante de vitesse spécifique ou constante cinétique apparente ($k : j^{-1}$) est très similaire à celle calculée en utilisant la valeur de vitesse de dégradation k de chaque substrat. En effet, k a été de 0,49, 078 et 0,69 j^{-1} respectivement pour les micro-algues, les grignons d'olives et le mélange consistant à utiliser 50% de chaque substrat.

Chapitre II: Synthèse bibliographique

Contrairement aux observations ci-dessus, d'autres auteurs ont trouvé des résultats différents et un effet de synergie a été relevé pour les systèmes de co-digestion. Astals *et al.*, (2013a), ont étudié la co-digestion de sept mélanges de deux substrats en mode batch. Les substrats utilisés ont été choisis pour présenter les différentes familles biochimiques (carbohydrates, protéines et lipides). L'objectif a été d'étudier les interactions lors de la co-digestion et leurs impacts sur les cinétiques de dégradations et les BMP. Les auteurs ont rapporté une amélioration des cinétiques de dégradation attribuée principalement à la dilution des inhibiteurs dans le mélange par rapport à la monodigestion. Parameswaran and Rittmann (2012) ont étudié la faisabilité de la co-digestion de boues de papiers avec des déchets de porcs en mode batch. Ces auteurs ont constaté que la valeur de la vitesse d'hydrolyse k_{hyd} du modèle exponentiel augmente proportionnellement avec la fraction des boues de papier dans le mélange. Ceci doit être dû à la dilution des inhibiteurs contenus dans les déchets de porcs.

En termes de performances, Holliger *et al.* (2017) ont étudié la possibilité d'estimer le BMP d'un mélange de deux substrats dans deux installations industrielles en utilisant les valeurs de BMP obtenues en mono-digestions à l'échelle laboratoire. Ils ont justifié l'additivité des BMP et la possibilité de calculer la BMP d'un mélange de substrats pour une installation à grande échelle en utilisant les BMP obtenus en mono-substrats à l'échelle laboratoire. Dans leur étude Girault *et al.* (2013) ont testé plusieurs essais de co-digestion en utilisant 3 substrats comme matrice qui sont un lisier, une boue secondaire et du fumier bovin. Ces trois matrices ont été mélangées avec plusieurs substrats tels que les déchets agroalimentaires, les déchets d'abattoir et les déchets des charcuteries. Des essais de BMP ont été réalisés avec la co-digestion de différentes matrices et différents cosubstrats. Les BMP expérimentaux et théoriques calculés à partir des BMP obtenus pour les substrats seuls ont été comparés. De manière générale, les pourcentages de différences entre les prédictions et les valeurs expérimentales sont inférieurs à 10%.

Dans l'étude d'Astals *et al.* (2013a), un effet de synergie a été constaté pour les cinétiques de dégradation lors de co-digestion de lipides, protéines et carbohydrates. En revanche, Ces auteurs n'ont pas indiqué un effet sur la biodégradabilité. Par suite, les valeurs de BMP de mélange peuvent être estimées à partir de celles de substrats seuls.

En conclusion, des résultats différents ont été rapportés dans la littérature concernant l'effet de la co-digestion sur la biodégradabilité (BMP) et les cinétiques de dégradation. L'effet varie d'une étude à une autre et dépend des substrats traités, de la composition des mélanges (pourcentage de chaque substrat en termes de MV ajoutée), de la composition biochimique des mélanges et du mode de fonctionnement des digesteurs. En plus, les essais

sont majoritairement réalisés en batch. Par conséquent, l'effet de co-digestion doit être étudié davantage.

Dans cette thèse, une discussion portera sur l'effet de co-digestion sur la biodégradation (biodégradabilité et cinétique) de substrats solides dans deux différents modes de fonctionnement. Ceci est réalisé à travers le développement et la validation d'approches de modélisation différentes qui se basent sur l'addition et/ou sur le regroupement des vitesses pour des mélanges de plusieurs substrats.

2.8 Conclusions de la synthèse bibliographique, contexte et objectifs de thèse

Dans le concept de développement durable, la digestion anaérobie (DA) a gagné durant ces dernières années une grande importance parmi les voies de valorisation de déchets organiques. Dans la revue bibliographique, les étapes, les paramètres et les facteurs impliqués dans la DA ont été détaillés. Le développement de ce secteur passe par l'optimisation de la co-digestion. Le nombre d'études s'adressant à cette dernière a augmenté durant ces dernières années. Ce procédé permet d'éviter le dysfonctionnement des réacteurs par la dilution des inhibiteurs ou en équilibrant le rapport C/N... Ensuite, la recette utilisée dans l'alimentation est en lien direct avec la rentabilité, la fiabilité du procédé de co-digestion. La grande diversité des intrants impose une étape de caractérisation afin d'optimiser l'alimentation. Dans ce chapitre, les substrats les plus utilisés dans la co-digestion ont été mentionnés. Les digesteurs actuels souffrent d'une sous optimisation de leur production de méthane, liée principalement à une mauvaise gestion des intrants. Ceci représente un inconvénient pour la rentabilité des installations de co-digestion. Dans ce cadre, la modélisation apparaît comme un moyen efficace et donne des solutions pour optimiser la conception, le fonctionnement, le contrôle et le suivi des procédés de co-digestion. Plusieurs modèles ont été développés dans la littérature. Un retour a été effectué sur l'historique d'application des modèles et leurs niveaux de complexité. L'ADM1 souffre d'une grande complexité vu son nombre élevé de paramètres et la difficulté de les estimer. L'ADM1 a été originellement appliqué pour étudier la digestion anaérobie des boues de station d'épuration. Mais l'étape d'hydrolyse est modélisée d'une manière trop simplifiée par rapport à la complexité de l'hydrolyse des substrats solides, ce qui réduit son application pour ce type des déchets. Ce modèle est caractérisé par un manque de flexibilité et ne peut donc être utilisé qu'à condition de définir simplement les paramètres du modèle et de modifier l'étape d'hydrolyse. Nous nous proposons de développer des outils de modélisation plus simples et plus fiables afin d'optimiser le procédé de co-digestion. Ces outils sont dédiés aux opérateurs des digesteurs, aux exploitants et aux spécialistes de la filière

pour l'optimisation de recettes d'alimentation, de conception, de la rentabilité et la faisabilité des procédés.

L'étape de caractérisation des substrats représente une étape clé pour le procédé de co-digestion. Dans la littérature, cette étape s'effectue généralement en mode batch. Dans ce cadre, plusieurs protocoles ont été publiés comme ceux de (Angelidaki *et al.*, 2009; Angelidaki and Sanders, 2004; Hansen *et al.*, 2004; Owen *et al.*, 1979). Les tests BMP ont été utilisés pour mesurer la biodégradabilité des substrats et dans une étape ultérieure leurs cinétiques (Vavilin *et al.*, 2006). Il a été noté que la courbe de production de méthane obtenue en mode batch était généralement exploitée pour l'estimation des paramètres cinétiques. Le fractionnement de la matière organique est un moyen utilisé couramment pour une meilleure identification des cinétiques. Souvent, deux fractions (rapidement et lentement biodégradables) sont utilisées.

Bien que la caractérisation des substrats soit généralement effectuée en mode batch, les réacteurs sont généralement opérés soit en mode semi-continu soit en mode continu. Dans ces deux derniers modes de fonctionnement, le paramètre principal dans le dimensionnement et la conception du digesteur est la charge appliquée. Dans ce contexte, l'étude bibliographique menée a montré que plusieurs études ont focalisé sur l'influence de l'augmentation de la charge appliquée sur la performance et la stabilité des co-digesteurs (Ganesh *et al.*, 2013). En revanche, les études autour de la modélisation dans ces conditions expérimentales ne sont pas nombreuses. Dans les travaux publiés, les prédictions des performances pour les mélanges des substrats sont généralement basées sur les BMPs et dans une moindre mesure les cinétiques de dégradation.

Cependant, malgré le nombre de travaux croissant dans ce domaine et les informations disponibles sur la co-digestion des substrats solides soit en batch ou en semi-continu, il reste quelques zones d'ombre qui ont besoin d'études plus approfondies afin de répondre à plusieurs questions autour de l'aspect expérimental ainsi que l'aspect modélisation.

Sur l'aspect expérimental, particulièrement pour les tests BMP, le batch se réalise en un seul essai en attendant la dégradation complète du substrat. (Martinez *et al.*, 2009) qui ont étudié la méthanisation de déchets d'abattoirs en fed-batch. Ils ont trouvé que la vitesse de dégradation change et augmente entre plusieurs batches. Ceci est dû à une phase dite d'acclimatation entre l'inoculum et le substrat. Par conséquent, l'intégration de cette phase semble donner une meilleure identification des cinétiques, et donc une meilleure caractérisation des substrats. En mode semi-continu, le comportement des substrats solides a besoin d'être envisagé à travers l'étude des mélanges avec des substrats possédant une

biodégradabilité et des caractéristiques cinétiques différentes. En outre, il est nécessaire d'étudier l'influence de l'augmentation de la charge appliquée sur la performance et la stabilité des co-digesteurs afin de mieux choisir ce paramètre lors du dimensionnement des unités. Rarement étudiée dans la bibliographie, la production endogène qui représente le méthane produit par l'auto-dégradation des microorganismes générés durant le procédé, nécessite des études plus détaillées afin de l'évaluer (validation des hypothèses). Pour minimiser l'impact de la diversité des substrats sur la rentabilité et le coût du procédé, l'établissement d'une base de données « substrats » permettra d'éviter de réitérer l'étape de caractérisation à chaque fois qu'un nouveau substrat est considéré.

Concernant l'aspect modélisation, l'enjeu principal est de proposer des approches simples, intuitives et permettant une bonne prédiction de la production de méthane, et ce quelle que soit l'échelle de l'installation considérée. Ces approches seront utiles pour étudier le comportement des substrats dans les digesteurs avec une caractérisation des vitesses de dégradation des entrées et la manière de les associer/combiner.

Dans ce contexte, cette thèse se propose de développer des réponses aux questions autour de la co-digestion sur l'aspect expérimental ainsi que l'aspect modélisation.

- Dans la première partie de la thèse les points suivants seront abordés
 - La mise en œuvre d'un nouveau protocole expérimental pour caractériser les substrats solides en mode batch en réalisant des batchs successifs, et ce dans le but d'intégrer une phase d'acclimatation inoculum/substrat pour éviter la sous-estimation de cinétiques de dégradation pour les substrats solides qui peut être obtenue lors des tests BMP.
 - Le développement d'un nouveau modèle qui se base sur le fractionnement de la matière organique en plusieurs sous-fractions (nous verrons que la caractérisation rapidement, moyennement et lentement biodégradables est appropriée). Nous montrerons également que ces sous-fractions se dégradent simultanément en suivant des cinétiques de dégradation d'ordre zéro pour chacune.
 - Le modèle sera ensuite appliqué sur les résultats de méthanisation de 50 substrats en batchs successifs afin d'identifier leurs cinétiques de dégradations. Une base de données substrats sera établie contenant les BMP et les cinétiques de dégradations et leurs fractions.
- La deuxième partie de cette thèse portera sur l'étude des co-digesteurs en semi-continu sous l'augmentation de la charge appliquée avec le développement et la validation des approches simples de modélisation

Chapitre II: Synthèse bibliographique

➤ Des co-digesteurs traitant des mélanges de substrats solides en semi-continu ont été opérés à une charge appliquée de $1\text{g MVL}^{-1}\text{j}^{-1}$. Le but est de valider la possibilité de prédire la production de méthane en utilisant le modèle et la base de données.

➤ Pour quatre co-digesteurs fonctionnant en semi-continu, la charge appliquée a été augmentée pour étudier son effet sur leur performance et leur stabilité. Ensuite 3 approches de modélisation ont été développées et appliquées pour prédire l'évolution du rendement en méthane en fonction de la charge appliquée. Pour la prédiction de la quantité totale de méthane produite par les digesteurs, une évaluation de la production endogène a été intégrée dans les modèles. Puis une étape de comparaison avec les données expérimentales a été réalisée pour discuter les hypothèses proposées. (Deux approches de modélisation seront présentées dans ce manuscrit)

- Une dernière partie focalisera sur l'application des modèles développés, elle présentera

➤ Des essais de modélisation de la performance des digesteurs traitant des mélanges de 3 et 5 substrats avec l'augmentation de la charge appliquée.

➤ Une application du modèle pour prédire la quantité de méthane produit par des surcharges ponctuelles appliquées à des réacteurs traitant des mélanges de deux substrats solides en semi-continu.

➤ Enfin, une application du modèle pour les réacteurs traitant un mélange de substrats dits réels (déchets de restaurant et déchets de papiers).

Les différentes parties de la thèse sont résumées dans la figure 2

Chapitre II: Synthèse bibliographique

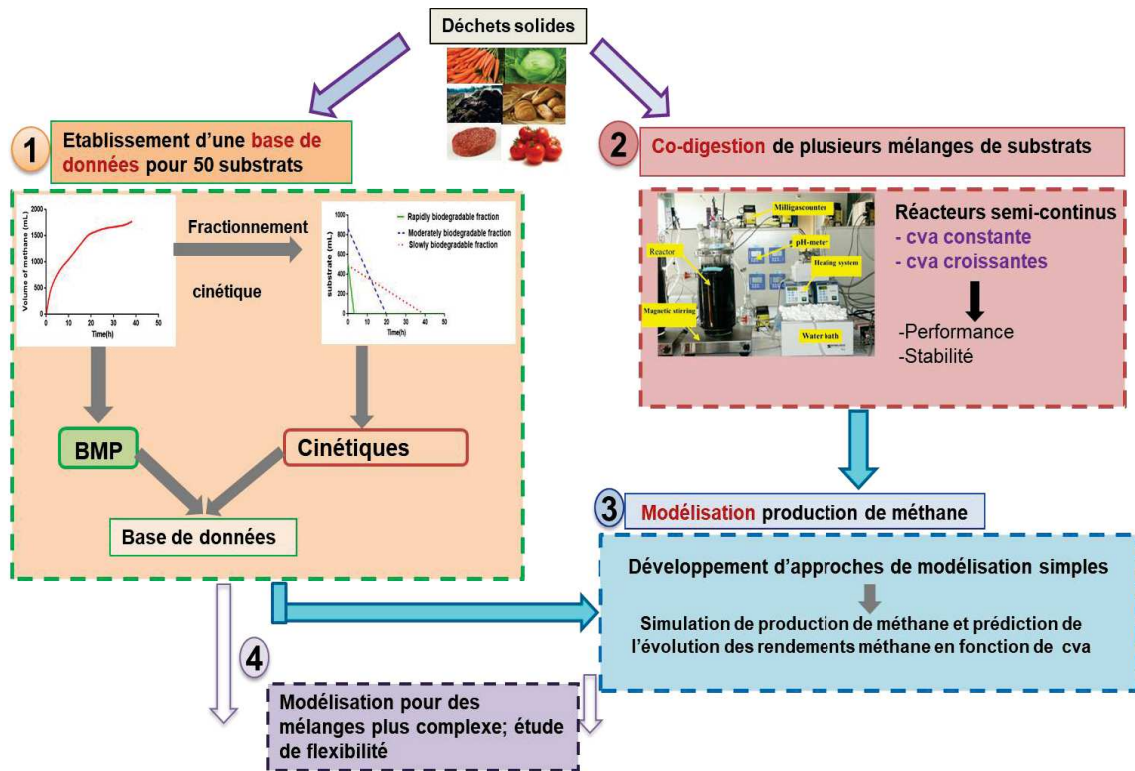


Figure 2 : Les différentes parties de la thèse

3 . Matériels et méthodes

3.1 Les substrats solides utilisés

3.1.1 Substrats utilisés pour la création de la base de données

50 différents résidus solides ont été caractérisés en mode batch selon le protocole présenté ci-après pour la création de la base de données qui inclut les potentiels en méthane ou BMP (Biochemical Methane Potential), le fractionnement de la matière organique et les paramètres cinétiques de dégradation. Les 50 substrats traités en batch ont été divisés en 9 catégories suivant leurs origines :

- Fruits et légumes : pêche, raisin, pomme, orange, mangue, banane, ananas, chou vert, pomme de terre, carotte, laitue, tomate (2 lots), chou-fleur, courgette, chayote,
- Autres produits végétaux : herbe (tonte de gazon), herbe de napier et paille de blé,
- Sous-produits végétaux issus de procédés agroalimentaires : marc de raisin, tourteaux de noix de coco, tourteaux de tournesol, tourteaux de colza, pulpe de betterave,
- Produits céréaliers cuits : pâtes, riz, pain (baguette),
- Produits animaux : steak haché à 5% de MG, poisson, graisse de porc,
- Fumiers animaux : bovin, ovin, lisier,
- Produits et sous-produits du raffinage d'huiles végétales : terres de décoloration usagées (tournesol), 2 fonds de bac de colza et tournesol, pâtes de neutralisation du raffinage des huiles de tournesol et de colza, 2 condensats de désodorisation des huiles de tournesol et de palme, 2 graisses d'aéro-flottateur et de l'huile de tournesol pure,
- Boues de traitement des eaux usées : boues d'une lagune aérobie et boues d'une station d'épuration des eaux usées qui fonctionne à une moyenne charge appliquée,
- Produits divers : micro-algues et granulés d'alimentation pour cochons d'inde et déchets alimentaires.

3.1.2 Substrat utilisés en réacteurs semi-continus

Les essais en réacteurs semi-continus ont été réalisés à partir de substrats individuels ou en mélange sélectionnés dans notre base de données.

Pour les essais en mono-digestion, les substrats suivants ont été utilisés individuellement : carotte, banane, pomme de terre et déchets alimentaires.

Pour les essais en co-digestion, 11 mélanges ont été élaborés : 7 mélanges de deux substrats, 2 mélanges de 3 substrats et 2 mélanges de 5 substrats. Les mélanges suivants ont été réalisés avec entre parenthèses la part de chaque substrat en termes de Matières volatiles (MV) :

- Pour les sept mélanges de 2 substrats : Carotte + pain (50%/50%), carotte + fumier (50%/50%), carotte + chou (50%/50%), tomate + steak haché (70%/30%), steak haché + fumier (51%/49%), et fumier+ tomate (52%/48%), déchets alimentaires + déchets des papiers (70%/30%) respectivement.
- Pour les deux mélanges de 3 substrats : Carotte + banane + pomme de terre (et carotte + steak haché + pain), chaque substrat représentant 1/3 de la quantité totale de MV.
- Pour les deux mélanges de 5 substrats : Carotte + steak haché + pain + fumier + herbe (26,66%/26,66%/26,66%/10%/10%, respectivement) et carotte + salade + pomme de terre + banane + pomme (17,8%/7%/28%/27%/20,2%, respectivement).

3.2 Préparation des substrats

Les substrats ont été broyés pour assurer leur homogénéité. Le broyage dépend du type de substrat : Par exemple la carotte a été broyée avec un broyeur à viande ME 415 (Groupe SEB- Moulinex, France). Par contre, le fumier a été broyé au moyen d'un broyeur Blik BB (Sté Blik, France).

Tous les substrats ont été caractérisés par la mesure de leurs matières sèches (MS) et matières volatiles (MV). Après broyage, les substrats sont répartis en flacons de 2 L et conservés à -20°C pour bloquer leur fermentation. Avant utilisation, les flacons sont décongelés puis conservés à 4°C pendant au maximum une semaine.

3.3 Réacteurs utilisés

Deux types de réacteurs ont été utilisés au cours de ce travail. Des réacteurs en verre de 6 litres de volume utile pour réaliser les essais de caractérisation des substrats en batch et pour certains essais en semi-continu, et des réacteurs en inox de 10 litres de volume utile pour 3 essais semi-continu.

3.3.1 Réacteurs en verre de 6L

Les réacteurs en verre, à double enveloppe, ont un volume utile de 6 litres. En fonction de la concentration en matières sèches dans le réacteur, ils sont agités soit par agitation magnétique soit par agitation mécanique (voir la figure 3). Les réacteurs sont thermostatés à 37 °C (mésophile) par circulation d'eau dans la double enveloppe Ils sont équipés d'un système de mesure en ligne du pH et du volume de biogaz produit à l'aide respectivement, d'un pH-mètre et d'un débitmètre volumique Ritter (milligas counter MGC-3), le tout relié à

un PC équipé du logiciel « Odin-Silex » développé au laboratoire pour l'acquisition des données en ligne.

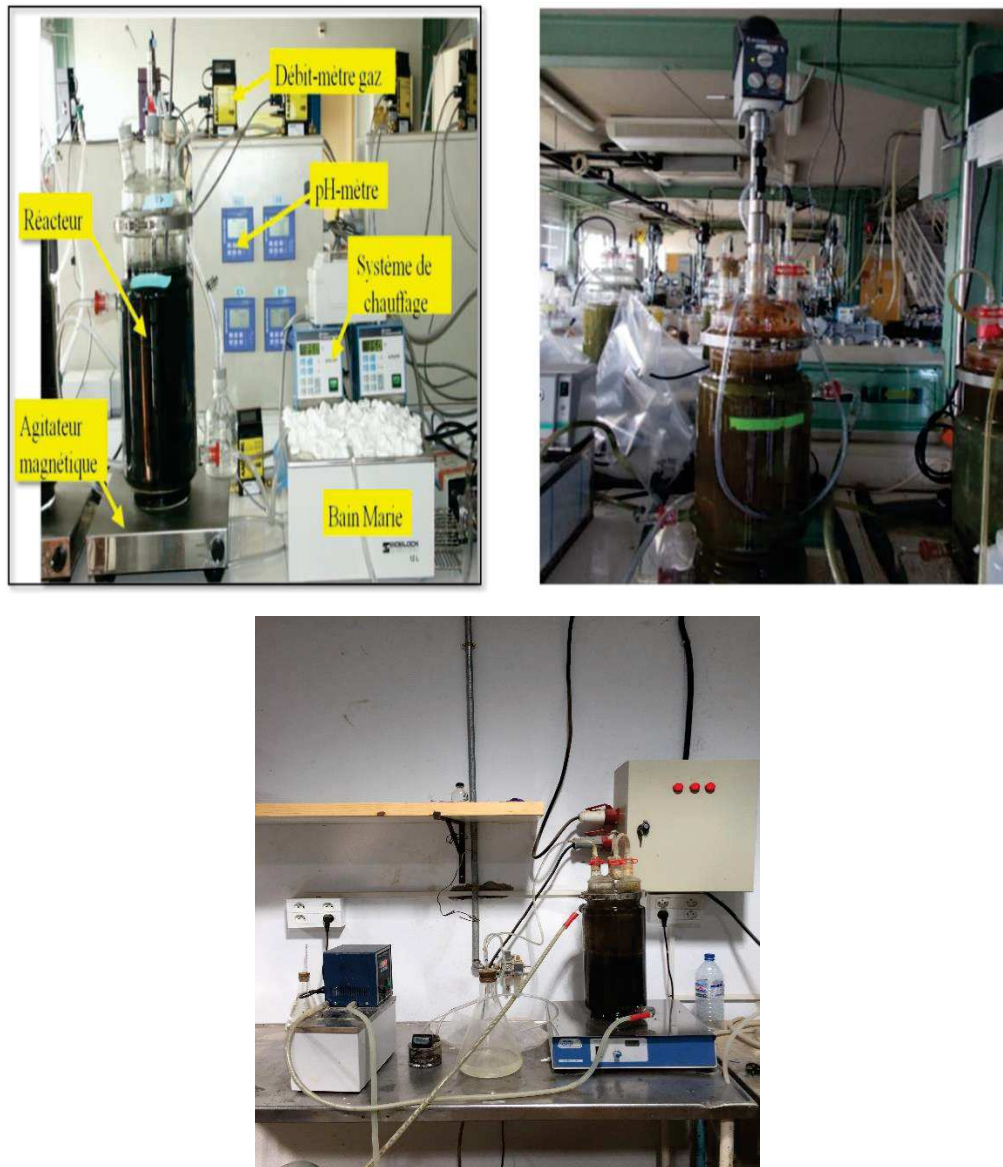


Figure 3 : Photo de réacteurs de 6 L avec agitation magnétique (à gauche) ou agitation mécanique (à droite), en bas le réacteur utilisé au LBPE, CBS

3.3.2 Réacteurs en inox de 10L

Les réacteurs en inox de 10 L de volume utile sont à double paroi et en acier inoxydable. Ils sont maintenus à 37°C par un bain-marie et une recirculation d'eau dans la double paroi. Le mélange dans le réacteur est effectué pendant 5 min toutes les heures par un système d'agitation mécanique fonctionnant à 10 rpm (moteur de 1 HP). Comme dans le cas des réacteurs en verre, le réacteur est équipé d'un système de mesures en ligne du volume de biogaz produit à l'aide d'un débitmètre volumique (Ritter milligas counter MGC-3) et du logiciel Odin-Silex relié à un PC.

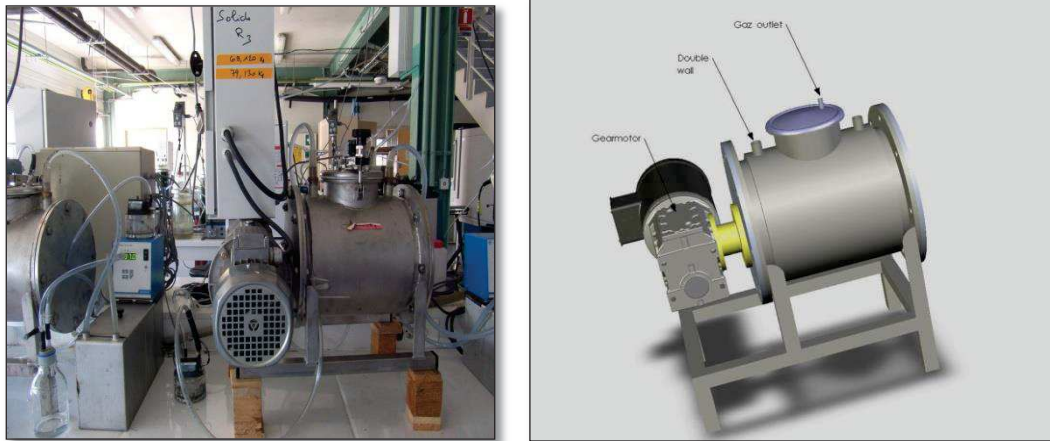


Figure 4 : Photos d'un réacteur 15 L

3.4 Protocole de caractérisation des substrats en mode batch successifs

La caractérisation de la biodégradabilité des résidus solides en mode batch successifs a été réalisée selon le protocole expérimental présenté ci-dessous. Des réacteurs en verre de 6L ont été opérés en mode batch successifs pour assurer une phase d'acclimatation entre le substrat et l'inoculum, acclimatation qui peut avoir une influence sur la valeur du BMP, mais surtout sur les cinétiques de dégradation. Le réacteur a été alimenté avec le même substrat pendant 6 à 8 batchs sans soutirage.

3.4.1 Ensemencement

Les réacteurs ont étéensemencés avec des boues anaérobies granulaires prélevées dans un réacteur anaérobie à lit de boues « upflow anaerobic sludge blanket » (UASB) traitant les effluents d'une raffinerie de sucre située à Marseille.

Dans les réacteurs, les éléments suivants ont été introduits : 750g de boues granulaires et un volume de solution tampon de bicarbonate de Sodum ($2,5\text{gL}^{-1}$) suffisant pour obtenir un volume final de 6L. Lorsque les réacteurs sont prêts, l' O_2 est éliminé par dégazage du ciel gazeux à l'azote. Ensuite, les réacteurs sont mis en agitation pour homogénéiser leur contenu et solubiliser les granules de boues. Une première analyse de la concentration en MVS est alors réalisée pour vérifier si les réacteurs contiennent la même concentration en solides, la concentration visée étant de 15 gMVS L^{-1} . Si le réacteur est trop concentré en MVS, une dilution du surnageant est effectuée. Si l'inoculum est trop dilué, des boues décantées sont ajoutées. Les réacteurs ont ensuite été régulièrement alimentés avec de l'éthanol : une fois avec 2mL puis 3 à 5 fois avec 5mL pour mesurer l'activité des boues, vérifier l'étanchéité des réacteurs et le bon fonctionnement des compteurs à gaz.

3.4.2 Alimentation des réacteurs

La quantité de substrat ajoutée est 0,5 g de MVL⁻¹ pour les 2 ou 3 premiers batchs et ensuite 1 g de MVL⁻¹ pour les 5 ou 6 batchs suivants. Le ratio S_0/X_0 est donc de 0,04 g MV_{ajoutée}/g MVS_{réacteur} pour une concentration initiale en substrat de 0,5 g MVL⁻¹ et 0,08 g MV_{ajoutée}/g MVS_{réacteur} pour 1 g MVL⁻¹. Pour les substrats à faible biodégradabilité tels que le fumier la quantité de substrat ajoutée a été doublée.

Le critère utilisé pour arrêter les batchs successifs pour un substrat déterminé est d'avoir réalisé au moins 4 batchs successifs à une concentration de 1 g MVL⁻¹ avec un pourcentage de différence sur la production totale de biogaz pour les 3 derniers batchs qui ne dépasse pas 10%. Pour le dernier batch le biogaz produit a été collecté pour l'analyse de sa composition afin de déterminer la quantité de méthane produite par ce batch.

En utilisant le protocole décrit ci-dessus, des batchs successifs ont été réalisées pour choisir la concentration initiale optimale en substrat. Les réacteurs ont été alimentés par deux substrats (carotte et chou) individuellement à des concentrations initiales en substrats 0,5 ; 1 ; 1,5 et 1,75g MVL⁻¹ puis en co-digestion 50% de MV de chaque substrat) à une concentration de 1 gMVL⁻¹.

3.4.3 Traitement de données : Courbe de production de biogaz en fonction du temps

Le volume de biogaz est suivi en ligne et enregistré chaque 2 min ce qui correspond à une mesure toute les 2 minutes où tous les 3 mL de biogaz produit pour les faibles vitesses de production de biogaz. A la fin d'un batch, la courbe notée « volume total de biogaz » sur la figure 5 est obtenue. Pour déterminer le BMP de l'échantillon traité, il est nécessaire de déterminer le moment où la matière organique ajoutée a été entièrement dégradée. Au-delà, le réacteur est considéré comme étant en « respiration endogène » (Production de biogaz par auto- dégradation des micro-organismes). Dans le protocole classique de mesure du BMP, la respiration endogène est estimée dans une fiole spécifique ne contenant que de l'inoculum. Dans le protocole décrit ici, la respiration endogène doit être estimée par la mesure de l'activité du réacteur lorsque toute la matière organique apportée a été éliminée. Vers la fin du batch, la vitesse de production de biogaz devient très lente et il est possible d'identifier le moment où le biogaz n'est plus produit par la dégradation de la matière organique apportée mais par l'activité endogène seule. Pour détecter ce moment où la réaction est considérée comme finie, la pente de la courbe de biogaz en fonction du temps a été calculée à chaque instant avec la formule suivante :

- $t = 0, y = (V_n - V_0) / (t_n - t_0)$
- $t = 1, y = (V_n - V_1) / (t_n - t_1)$
- $t = 2, y = (V_n - V_2) / (t_n - t_2)$
-
- $t = n-1, y = (V_n - V_{n-1}) / (t_n - t_{n-1})$

Lorsque la valeur de cette pente devient constante et ne dépasse pas une valeur seuil, le biogaz produit est affecté à la respiration endogène (Figure 5). La vitesse de la production endogène de biogaz a été mesurée pendant les dernières heures du batch. Ensuite, cette production a été considérée comme constante tout au long du temps en mode batch et, la soustraction de la production endogène à la production brute de biogaz permet de calculer la production nette de biogaz, c'est-à-dire, le volume de biogaz produit uniquement par la dégradation de la matière organique du substrat. Cette production nette (sans la respiration endogène) a été multipliée par le pourcentage moyen de méthane dans le biogaz produit afin de déterminer le volume de méthane produit par la dégradation d'une quantité connue de substrat à chaque instant du batch. Le volume total net de méthane produit a été utilisé pour calculer le BMP des substrats et la courbe du volume de méthane en fonction du temps a été utilisée pour fractionner la matière organique et calculer les cinétiques de dégradation.

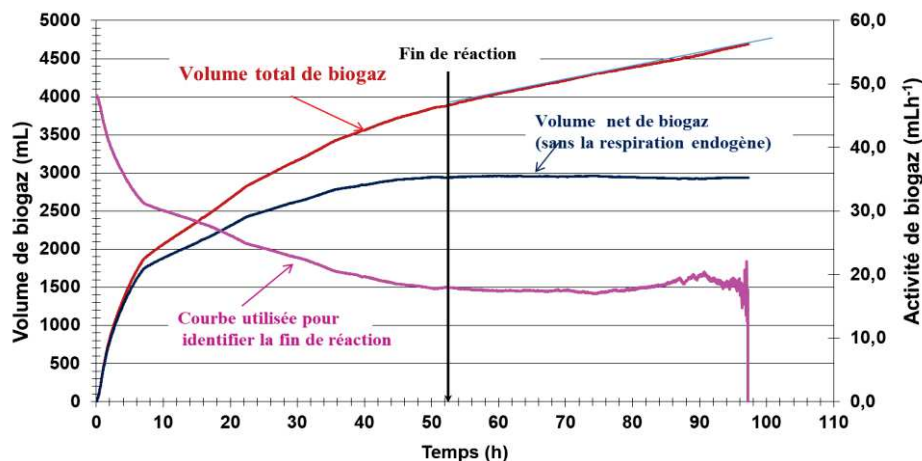


Figure 5 : Evolution en fonction du temps du volume de biogaz produit, du volume net de biogaz produit (sans la respiration endogène) et de la courbe utilisée pour identifier la fin de la réaction

3.5 Le fractionnement cinétique de la matière organique

Les données expérimentales de la production de méthane en fonction du temps obtenues en mode batch ont été utilisées pour fractionner la matière organique en *i* « sous-

fractions » ou « compartiments » ayant des cinétiques de dégradation différentes avec trois hypothèses :

- La dégradation de la matière organique commence immédiatement après l'ajout du substrat,
- La vitesse de dégradation de chaque sous-fraction i de substrat j est constante et suit une équation d'ordre zéro ($dS_i/dt = -k_i$) avec S_i la quantité de chaque sous-fraction i ,
- La dégradation des différentes sous-fractions est simultanée.

Pour chaque sous-fraction, deux paramètres ont été identifiés à partir de la courbe d'évolution du volume de méthane en fonction du temps, obtenue en batch : la vitesse de dégradation (k_i) et la quantité initiale de matière de la sous-fraction ($S_i(0)$) exprimée en % de la quantité totale de substrat (S).

A titre d'exemple, pour un fractionnement en trois sous-fractions, le substrat sera donc caractérisé par la part de chaque sous-fraction par rapport au substrat total (% S_1 , % S_2 , % S_3) et par trois cinétiques de dégradation décroissantes (k_1 , k_2 , k_3).

Dans cette section, la quantité de substrat n'est pas exprimée en g MV mais en mL CH_4 c'est-à-dire en volume de méthane qui peut être produit à partir du substrat considéré. . En conséquence :

- S_i à $t=0$ ($S_i(0)$) représente le volume maximal de méthane qui pourra être produit par la dégradation de la sous-fraction i ,
- S_i à l'instant t ($S_i(t)$) représente la quantité de méthane restant à produire par la sous-fraction i ,
- $S(t)$ représente la quantité de méthane restant à produire par l'ensemble des sous-fractions et représente donc la quantité résiduelle de substrat à l'instant t ,
- Les vitesses de dégradation k_i sont exprimés $\text{mL CH}_4\text{h}^{-1}$.

Les quantités initiales du substrat total $S(0)$ et des sous-fractions i ($S_i(0)$) en mL de CH_4 sont calculées comme suit :

$$S(0) = (\text{Quantité de MV ajoutée}) * \text{BMP} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Et } S_i(0) = S(0) * \% \text{ de } S_i(0) \quad \text{Eq. (2)}$$

Pour n sous-fractions, le volume de méthane produit par chaque sous-fraction peut être écrit comme suit :

$$\text{Vol}_1(t) = \min(k_1 * t, S_1(0)) \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Vol}_2(t) = \min(k_2 * t, S_2(0)) \quad \text{Eq. (4)}$$

.....

$$Vol_n(t) = \min(k_n * t, S_n(0)) \quad \text{Eq. (5)}$$

Et la quantité résiduelle de chaque sous fraction en mL CH₄ est déterminée par :

$$S_1(t) = \max (S_1(0) - k_1 * t, 0) \quad \text{Eq. (6)}$$

$$S_2(t) = \max (S_2(0) - k_2 * t, 0) \quad \text{Eq. (7)}$$

.....

$$S_n(t) = \max (S_n(0) - k_n * t, 0) \quad \text{Eq. (8)}$$

L'opérateur max entre $S_i(t)$ et 0 a été utilisé pour garantir que S_i n'est jamais négatif. L'opérateur min entre $(k_i * t)$ et $S_i(0)$ a été utilisé pour garantir que le volume de méthane produit ne dépasse jamais le volume maximal qui pourra être produit par la sous-fraction S_i . La concentration résiduelle en substrat a été calculée par l'équation 9 :

$$S(t) = \sum S_i(t) = S_1(t) + S_2(t) + \dots + S_n(t) \quad \text{Eq. (9)}$$

Le volume total de méthane produit à l'instant t est donné par :

$$\text{Méthane produit} = \sum Vol_i(t) \text{ ou } \sum S_i(0) - S(t) \quad \text{Eq. (10)}$$

A titre d'exemple, un substrat comprenant 3 sous-fractions

L'identification des paramètres cinétiques et des sous-fractions pour la compartimentation cinétique de la matière organique a été réalisée selon la procédure décrite ci-après. Le programme Matlab R2008 et plus spécifiquement la fonction fmincon ont été utilisés. Deux contraintes ont été imposées pour l'identification des paramètres cinétiques :

- Contrainte 1 : Le volume total de méthane produit est égal à la somme des quantités initiales des sous-fractions ($\sum S_i(0)$), qui est connu. Donc, si $i-1$ concentrations initiales des sous-fractions sont connues, la dernière sous-fraction peut être déduite.
- Contrainte 2 : L'instant T a été défini comme l'instant où il ne reste plus de substrat à dégrader, ce qui correspond donc à la fin du batch. Pour la sous-fraction la plus lentement biodégradable noté S_n , la concentration à l'instant T est alors connue $S_n(T) = 0$, par conséquent k_n pourra être calculé si $S_n(0)$ a été identifiée.

Les deux contraintes permettent de diminuer le nombre de paramètres non-identifiés de $2 * n$ à $2 * (n-1)$.

L'algorithme utilisé pour identifier les paramètres cinétiques ($k_i, S_i(0)$) est décrit par les étapes suivantes :

1. Initialiser $S_i(0)$ et k_i à condition que les deux contraintes soient satisfaites,

2. Simuler le système dynamique (3) – (8) de $t=0$ à $t=T$,

3. Lancer le programme d'optimisation avec la fonction objective :

$$J = \sum_{j=1}^M (\text{Vol}_{\text{mesuré}}^{\text{gaz}}(t_j) - \sum_{k=1}^n \text{Vol}_k(t_j))^2 \quad \text{Eq (11)}$$

Avec M est le nombre des instants de mesure,

4. Le programme d'optimisation dépend principalement de la valeur de J , une valeur plus petite de J correspond à une bonne simulation et à une meilleure identification des paramètres cinétiques et vice versa. Une fois que l'optimisation se termine, une mise à jour des paramètres cinétiques (k_i et $S_i(0)$) est effectuée sous les contraintes 1 et 2,

5. Recommencer l'exécution des 3 étapes précédentes jusqu'à obtenir la valeur minimale de J après n exécutions.

Dans d'autres essais d'identification des paramètres cinétiques, un modèle d'ordre 1 a été utilisé pour décrire la dégradation de chaque sous-fraction ($dS_i/dt = -k_i*S_i$) en considérant 1 et 3 sous-fractions et puis ce modèle a été comparé à celui avec le modèle considérant 3 sous-fractions suivant un ordre 0, afin de choisir le modèle permettant la meilleure identification des paramètres cinétiques.

Un modèle d'ordre 1 basique a été utilisé avec $dS_i/dt = -k_i*S_i$. La fonction *fmincon* a été utilisée et les mêmes deux contraintes utilisées ci-dessus ont été utilisées pour diminuer le nombre des paramètres à identifier de $2*n$ à $2*(n-1)$. L'algorithme permettant l'identification des paramètres cinétiques est le même que celui décrit pour le modèle précédent avec le changement des équations dans l'étape 2 pour simuler la dynamique du système de Eq (12) à Eq(19).

Le volume produit par chaque sous-fraction est :

$$\text{Vol}_1(t) = \min(S_1(0) * e^{-k_1*t}, S_1(0)) \quad \text{Eq. (12)}$$

$$\text{Vol}_2(t) = \min(S_2(0) * e^{-k_2*t}, S_2(0)) \quad \text{Eq. (13)}$$

.....

$$\text{Vol}_n(t) = \min(S_n(0) * e^{-k_n*t}, S_n(0)) \quad \text{Eq. (14)}$$

La quantité résiduelle de chaque sous-fraction est déterminée par :

$$S_1(t) = \max(S_1(0) - S_1(0) * e^{-k_1*t}, 0) \quad \text{Eq. (15)}$$

$$S_2(t) = \max(S_2(0) - S_2(0) * e^{-k_2*t}, 0) \quad \text{Eq. (16)}$$

.....

$$S_n(t) = \max (S_n(0) - S_n(0) * e^{-k_n * t}, 0) \quad \text{Eq. (17)}$$

La concentration résiduelle en substrat a été calculée par :

$$S(t) = \sum S_i(t) = S_1(t) + S_2(t) + \dots + S_n(t) \quad \text{Eq. (18)}$$

Le volume total de méthane produit à l'instant t est donné par :

$$\text{Méthane produit} = \sum Vol_i(t) \text{ ou } \sum S_i(0) - S(t) \quad \text{Eq. (19)}$$

3.6 Protocole de fonctionnement en mode semi-continu

Six réacteurs en verre de 6L et 2 réacteurs en inox de 10L ont été utilisés pour réaliser les essais de méthanisation en semi-continu.

3.6.1 Ensemencement

Chaque réacteur a étéensemencé avec les mêmes boues UASB que celles utilisées pour les réacteurs de 6L fonctionnant en mode batch selon le même protocole d'inoculation. Pour le réacteur de 10L, les quantités apportées ont été ajustées proportionnellement à l'accroissement du volume par rapport au réacteur de 6L.

3.6.2 Alimentation des réacteurs semi-continus

Chaque réacteur semi-continu a été alimenté avec soit un des 4 substrats individuels (carotte, banane, pomme de terre et déchets alimentaires), traités en mono-digestion, soit avec l'un des 11 mélanges en co-digestion.

Les réacteurs ont été alimentés manuellement une fois par jour de lundi au vendredi (sans alimentation le weekend. Les substrats en mono ou en co-digestion ont été traités à des charges appliquées croissantes. Chaque charge a été appliquée pendant 3 à 4 semaines selon le détail ci-après :

- Carotte : 0,5; 1; 1,5 gMV L⁻¹j⁻¹
- Banane : 0,5; 1 gMV L⁻¹j⁻¹
- Pomme de terre : 0,5; 1 gMV L⁻¹j⁻¹
- Déchets alimentaires : 0,5; 1; 1,5; 1,75; 2; 2,25; 2,5; 2,75 ; 3 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 1 : Carotte + Pain : 0,5; 1; 1,5; 1,75; 2; 2,25; 2,5; 2,75 ; 3 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 2 : Carotte + Fumier : 0,5; 1; 1,5; 1,75; 2; 2,25 ; 2,5 ; 2,75 ; 3 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 3 : Carotte + Chou : 0,5; 1; 1,5; 1,75; 2; 2,25; 2,5; 2,75; 3 gMV L⁻¹j⁻¹

- Mélange 4 : Tomate + Steak Hâché : 1; 1,5; 2; 2,5 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 5 : Tomate + Fumier : 1, 1,5 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 6 : Steak Hâché + Fumier : 1 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 7 : Carotte + Banane + Pomme de terre : 2 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 8 : Carotte+ pain + steak haché) : 0,5; 1; 1,5; 1,75; 2; 2,25 ; 2,5 ; 2,75 ; 3 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 9 : Carotte + Salade + Pomme de terre + Pomme + Banane) : 2 ; 3,5 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 10 : Carotte+ pain + steak haché+ herbe +fumier : 0,5; 1; 1,5; 1,75; 2; 2,25 ; 2,5 ; 2,75 ; 3 gMV L⁻¹j⁻¹
- Mélange 11 : déchets alimentaires + carton : 0,5; 1; 1,5; 1,75;

3.7 Modélisation des réacteurs semi-continus :

3.7.1 Modélisation de la mono et co-digestion en réacteur semi-continu

Le but de la modélisation est de prédire la production de méthane produite en réacteur semi continu en mono et co-digestion à partir des données obtenues en mode batch.

Pour simuler la production de méthane à partir de réacteurs de co-digestion alimentés par deux substrats à titre d'exemple, chacune des six sous-fractions des substrats (3 sous-fractions pour chaque substrat) a été considérée indépendamment. La quantité initiale de chaque sous-fraction après l'alimentation a été calculée conformément aux équations (1) et (2). La production de méthane dans le temps à partir de chaque sous-fraction a été simulée selon les équations (3), (4) et (5) en utilisant les données acquises en mode batch (BMP) et le fractionnement de la matière organique (k_i et % $S_i(0)$). Comme les réacteurs étaient opérés en mode semi-continu avec cinq alimentations par semaine et deux jours sans alimentation, la simulation après la dernière alimentation dure trois jours. Si la matière organique d'une sous-fraction n'a pas été complètement dégradée avant une nouvelle alimentation, la quantité résiduelle a été ajoutée à la quantité apportée dans le réacteur. Enfin, les productions de méthane provenant des 3 sous-fractions de N substrats mixtes ont été ajoutées conformément à l'Eq (20) :

$$Vol(t) = \sum_j \sum_i Vol_i^j(t) \text{ avec } i \in [1, 2, 3], j \in [1..N] \text{ et } N \text{ le nombre de substrats co-digérés}$$

Eq (20)

Par la suite, lorsque l'équation Eq (20) est impliquée, nous nous référons à l'additivité.

D'autre par, et pour mieux comprendre le mécanisme de la biodégradation lors de la co-digestion de deux ou plusieurs substrats, une approche différente a été testée pour valider le principe d'additivité utilisée ci-dessus. Cette approche se base sur le regroupement des

vitesse ce qui veut dire, les sous-fractions des substrats ayant des vitesses de dégradation très proches sont dégradées avec la même vitesse avec le regroupement des quantités des sous-fractions ajoutées.

En effet, les S_i possédant des valeurs de k_i proches ont été regroupés permettant alors de réduire le nombre des paramètres cinétiques à 3 au lieu de 6 pour deux substrats (un programme sous Matlab a été développé qui se base sur la méthode k-means afin de regrouper les sous-fractions ayant des k_i proches). Par conséquent, de nouveaux paramètres recalculés ont été utilisés, et les deux substrats sont considérés comme un seul substrat, avec 3 sous-fractions possédant la vitesse k_i' et les quantités initiales en substrats $S_i'(0)$, et les mêmes équations mentionnées auparavant (et utilisées en se basant sur l'additivité) ont été utilisées pour prédire la quantité de méthane produite par chaque sous-fraction pour une semaine d'alimentation en semi-continu.

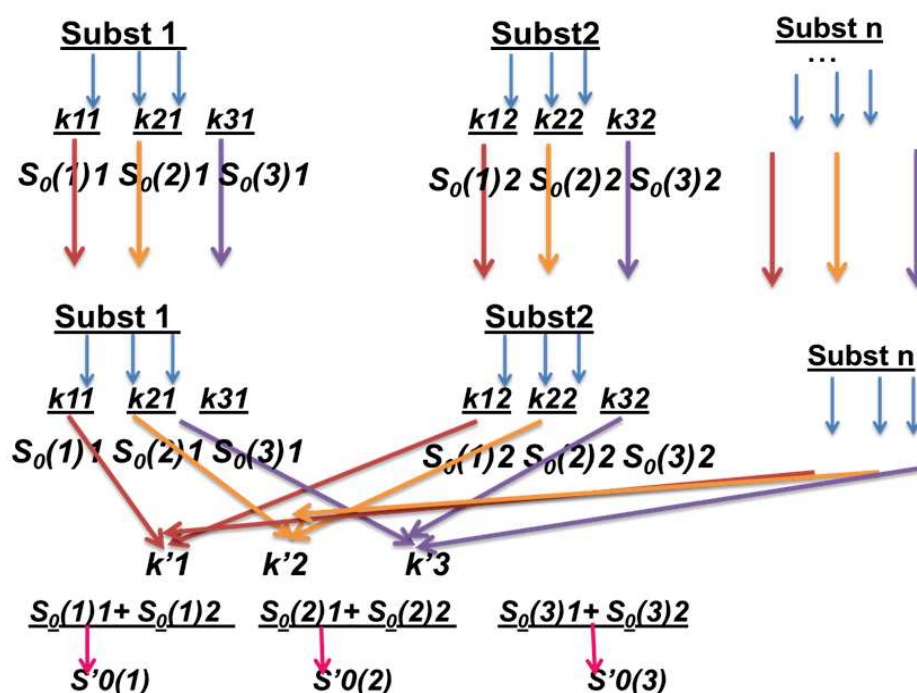


Figure 6 : Schéma représentative des approches de modélisation sans (addition) et avec regroupement

3.8 Evaluation des modèles : Indices d'approximation

Trois indices d'approximation ou résidus ont été utilisés pour comparer les résultats du modèle avec les résultats expérimentaux :

- I1 : la somme de moindres carrés divisés par le nombre de points de données

- I2 : l'erreur absolue maximale entre le modèle et les données
- I3 : la somme de la valeur absolue de la différence entre le modèle et les données divisé par le nombre de points des données

Les résidus calculent la différence entre la courbe expérimentale et celle modélisée. Plus ces résidus sont faibles plus la courbe expérimentale et la prédiction par le modèle sont proches.

En mode semi-continu, le modèle a été utilisé pour prédire la production de méthane par les digesteurs alimentés 5 fois par semaine et avec l'augmentation de la charge appliquée. Cette prédiction couvre le potentiel méthane ainsi que l'allure de la courbe de production et donc la cinétique de dégradation. Un pourcentage de différence (DP) maximale a été calculé pour évaluer la prédiction du potentiel méthane, un pourcentage 10% a été fixé pour juger la prédiction comme acceptable. En deuxième lieu un résidu consistant à calculer l'erreur absolue relative (relative absolute error rAE) pour évaluer la pertinence du collage et de superposition entre la courbe modélisée et celle expérimentale. Dans ce cadre un rAE de 20% a été fixé pour que le collage entre les deux courbes soit acceptable. En conclusion, il faut avoir un DP <10% et un rAE <20 pour juger la simulation comme raisonnable et acceptable et que les paramètres cinétiques avaient été bien identifiés en mode batch.

$$\text{Avec } DP = ((MY_{exp} - MY_{mod}) / MY_{exp}) * 100 \quad \text{Eq(21)}$$

$$\text{Et (rAE)} = \frac{\sum_{i=1}^n (|y_{exp} - y_{mod}|) / y_{exp}}{n} \quad \text{Eq(22)}$$

3.9 Protocoles analytiques

3.9.1 Préparation des échantillons

La phase soluble est séparée de la biomasse en suspension par centrifugation. Un volume d'environ 20 mL est immédiatement centrifugé après prélèvement à l'aide d'une centrifugeuse Beckman J2-MC ou Beckman Coulter. Les conditions de centrifugation sont : 15 000 rpm pendant 15 min, à 19°C. Le surnageant obtenu constitue la phase soluble et le culot la phase particulaire. La fraction soluble est utilisée pour le dosage des AGV et de la DCO soluble et le culot est utilisé pour la mesure de MES/MVS.

3.9.2 Mesure des concentrations en MS/MES et MV/MVS

La teneur en matière sèche d'un échantillon est définie comme la masse résiduelle après évaporation de l'eau à 105°C.

La teneur en matières volatiles est définie comme la quantité calcinée à 550°C. La quantité de matières volatiles à 550°C est assimilée à la quantité de matière organique.

Pour déterminer la teneur en Matières en Suspension (MES), le culot obtenu après centrifugation est introduit dans un creuset en porcelaine de masse connue et préalablement séché. Le creuset est placé à l'étuve à 105°C pendant 24h. Une fois l'eau évaporée, il ne reste dans le creuset que la matière sèche. Pour la mesure de la matière sèche (MS) d'un composé solide, une masse connue d'échantillon est introduite dans un creuset (M1) qui est placé à 105°C pendant 24h, M0 est la masse de creuset vide. Le creuset est pesé (masse M2) après refroidissement dans un dessiccateur. Le creuset est ensuite mis au four à 550°C pendant 2h pour effectuer la combustion de la matière organique. Après refroidissement, le creuset est de nouveau pesé (masse M3), il ne reste plus que la matière minérale dans le creuset. La masse de matières volatiles est obtenue par différence entre la masse de matières sèches et la masse de matières minérales. En considérant le volume de l'échantillon initial, les concentrations en matières sèches et matières volatiles peuvent être exprimées en gL⁻¹.

Pour un échantillon solide, nous relevons la masse initiale (M1). Le calcul de la concentration en matières sèches et volatile se fait comme suit :

$$MS = (M2-M0) / (M1-M0) \text{ (en g/g)} \quad \text{Eq(23)}$$

$$MV = (M2-M3) / (M1-M0) \text{ (en g/g)} \quad \text{Eq(24)}$$

Pour un échantillon liquide, nous relevons le volume initialement introduit(V). Le calcul de la concentration en matières sèches et volatiles se fait comme suit :

$$\text{-MES} = (M2-M0) / V \text{ (en g/L)} \quad \text{(Eq25)}$$

$$\text{-MVS} = (M2-M3) / V \text{ (en g/L)}. \quad \text{(Eq26)}$$

3.9.3 La demande chimique en oxygène

La DCO est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dans les conditions de l'essai. Elle est exprimée en mg O₂L⁻¹. La mesure de la DCO est réalisée selon la méthode en micro-tubes appelée « micro-méthode ». La micro-méthode permet une mesure de la DCO précise et rapide grâce à des tubes prêts à l'emploi. Ces tubes contiennent les réactifs nécessaires à l'oxydation chimique : le dichromate de potassium, l'acide sulfurique, le sulfate d'argent (catalyseur) et le sulfate de mercure (précipitation des ions chlorure). Après 2 heures de chauffage à 150°C, un spectrophotomètre (AQUA LYTIC) permet de mesurer la DCO de l'échantillon à une longueur d'onde de 620 nm. Avec ces tubes, la gamme de mesure va de 0 à 1500 mg O₂L⁻¹, les échantillons sont dilués en conséquence.

3.9.4 Les acides gras volatiles

La nature et la concentration des acides gras volatils (AGV) sont déterminées à l'aide d'un chromatographe CPG Perkin Elmer Clarus 580 équipé d'un détecteur. Les échantillons sont constitués de la phase liquide filtrée puis mélangée à un volume égal de solution d'étalon interne servant de référence pour le calcul des concentrations. Les concentrations en g/L des différents AGV sont données après analyse des échantillons contenant des AGV. Les principaux AGV sont le C2 (acétate), le C3 (propionate), le C4 (butyrate) ; l'iC4 (isobutyrate), le C5 (valérate) et l'iC5 (isovalérate). Le chromatographe est constitué d'un injecteur chauffé à 250°C, d'une colonne capillaire (Elite-FFAP crossbond®carbowax® (15 m)) chauffée à 200°C et utilisant de l'azote à 6 mL.min⁻¹ comme gaz vecteur, ainsi qu'un détecteur FID chauffé à 280°C. Les échantillons ont été préparés en mélangeant 300 µL de la solution filtrée précédemment avec 300 µL d'une solution aqueuse à 1 g.L⁻¹ d'étalon interne (acide éthyle-2-butyrrique). L'étalonnage externe du CPG a été réalisé par une solution à 1 g.L⁻¹ de chaque AGV.

Au sein de LBPE, les AGV sont déterminées à l'aide d'un chromatographe phase gazeuse GC-17A, équipé d'un détecteur et une colonne capillaire (Nukol : 30 m 0,32 m). Le programme de température de chromatographe est le suivant : maintien de 2 min à 100 C° ; augmentation de la température jusqu'à 150 C°, maintien de 2 min. La température de l'injecteur et du détecteur a été réglée à 200 C° et 280 C°, respectivement. L'azote a été utilisé comme gaz porteur.

3.9.5 Analyse de biogaz : volume et composition

La mesure du volume de biogaz est suivie en ligne toutes les 2 min à l'aide de débitmètres Ritter modèle milli-gas counter (MGC-1 V3.1 PMMA flow meter, Ritter) comprenant une cellule de mesure d'environ 3 mL qui se remplit avec le biogaz produit. Dès que la cellule est pleine, elle se soulève et bascule de l'autre côté du débitmètre en se vidant. Un compteur enregistre les mouvements de la cellule, ce qui permet de déterminer le volume de biogaz produit, une impulsion correspondant à la production d'un volume connu de biogaz.

Les analyses de gaz par chromatographie en phase gazeuse sont réalisées au moyen d'un Clarus 480 Gas Chromatograph de Perkin Elmer. Le gaz vecteur est l'hélium. Cet instrument est composé de trois colonnes : la colonne capillaire RtUBond (30m * 0,32mm * 10µm) permettant de séparer, le CO₂ et l'H₂S, la colonne capillaire RtMolsieve 5A (30m * 0,32mm * 30 microns) qui sépare le H₂, l'O₂, le N₂ et le CH₄ et la colonne SiOH qui est

constituée de silice désactivée et qui a pour but de créer une perte de charge équivalente à la colonne RtMolsieve.

Les températures sont de 65°C dans le four et de 200°C dans l'injecteur et dans le détecteur de conductivité thermique. L'injecteur est de type splitless. Le volume d'injection est de 200 µL. Un étalonnage externe est effectué régulièrement avec un mélange gazeux composé de 25% de CO₂, 0,1% de H₂S, 0,5% d'O₂, 10% de N₂ et 64% de CH₄.

Cet appareil est relié à un ordinateur disposant d'un logiciel (Total Chrom Navigator) qui permet de retranscrire en direct le résultat de la détection et également de construire la séquence permettant de faire fonctionner l'appareil. Les pics obtenus sont directement identifiés et intégrés par le logiciel. L'intégration des pics se fait par rapport aux gaz étalons.

3.9.6 Le pH

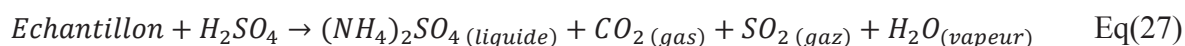
Pour vérifier le maintien de conditions propices à la méthanogénèse, le pH est mesuré sur le digestat prélevé des réacteurs avant de commencer une semaine d'alimentations. Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une sonde pH correctement calibrée (EUTECH Instrument®, pH 510).

Au sein du LBPE, le pH est mesuré avec un pH meter (Metrohm).

3.9.7 Mesure de l'azote (NTK)

Le N-NTK représenté par l'azote organique, l'ammoniac (NH₃) et l'ammonium (NH₄⁺) présents dans un échantillon. L'addition des valeurs de nitrite et nitrate contenus dans l'échantillon permet de calculer l'azote total.

La mesure de NTK a été réalisée en trois étapes. Tout d'abord, la minéralisation des échantillons permet de décomposer l'azote organique en sulfate d'ammonium, en utilisant 10mL d'acide sulfurique concentré à 99.7% et un catalyseur (catalyseur de Kjeldahl : sélénite de cuivre). Le mélange est mis en réaction pendant 3h à une température de 340-370 °C en utilisant un BUCHI Digest Automat K-438. Cette réaction suit l'équation 27 qui donne le sulfate d'ammonium comme produit.



Ensuite, la titration et la distillation ont lieu: elles consistent à alcaliniser l'ion ammonium en ammoniac à l'aide de soude (32%)



L'étape suivante consiste à retransformer l'ammoniac en ammoniacque par l'ajout d'acide borique (4%). Un mélange ion ammoniacque/ion borate est donc obtenu.



Ensuite la quantité d'ammoniac qui n'avait pas réagi avec l'acide borique ainsi que la quantité d'ions borate produits sont titrées avec de l'acide chlorhydrique à 0,02 N afin de connaître la quantité d'ammoniacque présente initialement. Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un distillateur/titrateur BUCHI 370-K.

3.9.8 Azote ammoniacal

L'azote ammoniacal (NH₄⁺) est analysé à l'aide d'un distillateur/titrateur BUCHI 370-K. L'ammoniacque des échantillons est alcalinisée puis distillé. Il est alors recueilli dans une solution d'acide borique où un ajout d'acide chlorhydrique (0,02 N) permet la titration.

Chapitre IV :

4 . Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

4.1 Introduction

En co-digestion, et compte-tenu de la grande variabilité des matières entrantes, la caractérisation des substrats représente une étape très importante pour garantir un dimensionnement correct des unités de méthanisation, assurer un bon fonctionnement des réacteurs ainsi que pour l'application des modèles mathématiques (Xie *et al.*, 2016). En particulier, l'estimation de la biodégradabilité des différents substrats et de leur capacité à produire du méthane est une étape extrêmement importante de tout projet de co-digestion. En effet, l'évaluation de la quantité de méthane qui peut potentiellement être produite est un paramètre clé pour établir le « business plan » d'une unité de cogénération et pour concevoir le système de gestion du biogaz produit, tel que, par exemple dans le cas d'une cogénération, la capacité et le nombre de co-générateurs à installer pour produire de l'électricité et de la chaleur. Les systèmes de stockage et de purification du biogaz sont également calculés et conçus en fonction de la quantité de méthane produite (Holliger *et al.*, 2017). Cependant, la caractérisation des substrats, et plus spécifiquement des substrats solides, est une étape longue, laborieuse et coûteuse, ce qui engendre des problèmes au niveau industriel, mais également en modélisation pour prédire les performances de réacteurs à l'échelle industrielle (Astals *et al.*, 2013a; Charnier *et al.*, 2017). Ainsi, les industriels estiment généralement la production de méthane d'une unité de co-digestion à partir de la mesure du BMP (Biochemical Methane Potential) ou potentiel méthanogène, mesure qui demande un temps d'analyse d'environ 2 mois. De plus, les cinétiques de dégradation très différentes d'un substrat à l'autre ne sont pas, le plus souvent, prises en compte. En conséquent, l'établissement d'une base de données contenant une large gamme des substrats solides et intégrant à la fois les BMP et les cinétiques de dégradation des substrats devenait indispensable et intéressant pour aider au dimensionnement et au fonctionnement corrects des digesteurs ainsi que pour une bonne application des modèles.

Ce chapitre décrit les résultats de la première tâche du projet de thèse qui porte sur la caractérisation des substrats, et plus particulièrement sur la mesure des BMP et des cinétiques de dégradation individuelles de 50 substrats solides, paramètres qui ont été évalués selon un nouveau protocole en batchs successifs présenté dans le chapitre Matériels et Méthodes. Ce chapitre comprend 2 parties.

La première partie décrit les études préliminaires qui ont été réalisées afin de définir les conditions de fonctionnement optimales à utiliser dans le nouveau protocole de caractérisation et présente les hypothèses qui ont été évaluées lors du développement du

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

modèle simple de fractionnement de la matière organique. Par exemple, les raisons du choix de la concentration initiale optimale en substrat (S_0) pour réaliser les batchs successifs sont présentées dans cette partie. Ainsi, plusieurs concentrations S_0 ont été testées pour déterminer la concentration permettant une meilleure performance et stabilité du réacteur lors de la mesure. De plus, le choix des substrats à caractériser ainsi que la structure du modèle développé sont également expliqués. Pour le modèle, une comparaison a été réalisée entre un modèle d'ordre 1 et le nouveau modèle développé lors de la thèse qui se base sur le fractionnement de la matière organique en plusieurs sous-fractions ayant chacune des vitesses de dégradation différentes et qui suivent toutes des vitesses de dégradation d'ordre zéro.

La 2^{ème} partie de ce chapitre est constituée par le papier en anglais qui a été publié dans la revue *Waste Management*⁽¹⁾. Un nouveau protocole expérimental basé sur des batchs successif en réacteur de 6L ainsi qu'un modèle simple ont été développés pour permettre de déterminer le BMP des substrats, mais également les cinétiques de dégradation, en se basant sur le fractionnement de la matière organique. Les résultats de la caractérisation de 50 substrats sont présentés dans la publication, ce qui a permis de constituer une base de données qui inclut non seulement les BMP des différents substrats, mais également leurs cinétiques de dégradation. Une comparaison avec les valeurs BMP reportées dans la littérature a également été réalisée. Les conditions expérimentales du nouveau protocole diffèrent sur plusieurs points de celles du protocole des test BMP couramment utilisés dans la littérature (Adani *et al.*, 2001; Angelidaki *et al.*, 2009; Angelidaki and Sanders, 2004; Chynoweth *et al.*, 1993; Eleazer *et al.*, 1997; Hansen *et al.*, 2004; Owen *et al.*, 1979) : nombre de batchs, matériel utilisé, activité de l'inoculum, volume d'inoculum et quantité de substrat ajoutés (c'est-à-dire le ratio S_0/X_0). En particulier, la réalisation de batchs successif permet une estimation plus fiable et plus robuste des cinétiques de dégradation. En effet, Martinez-Sosa *et al.* (2009) ont démontré que les tests BMP avec un seul batch pouvaient entraîner une sous-estimation importante des vitesses de dégradation, car ils ont observé qu'en effectuant des batch successifs (fed-batchs) avec un déchet solide de charcuterie, les cinétiques de dégradation étaient beaucoup plus lentes lors du premier batch que lors des batch suivants. Pour éviter ce risque de sous-estimation, le protocole développé intègre donc une phase d'acclimatation entre la boue et le substrat en réalisant plusieurs batchs avec le même substrat dans le même réacteur,

⁽¹⁾Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Steyer, J-P., Sayadi, S., Harmand, J., 2017. Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches. *Waste Manag.* 70, 59–70.

sans vidange, ce qui permet d'évaluer en même temps le BMP et les cinétiques de dégradation.

D'autre part, le mode batch est utilisé pour l'identification des cinétiques de dégradation des substrats traités (Vavilin *et al.*, 2006) selon le modèle simple développé dont les détails sur l'algorithme d'optimisation, le mode de fractionnement de la matière organique et les équations utilisées sont présentés dans la deuxième partie de l'article. Le fractionnement de la matière organique a été utilisé ces dernières années pour avoir plus de précision sur l'identification des paramètres cinétiques et généralement une compartimentation en deux sous-fractions a été procédée (V. A. Vavilin *et al.*, 2008; Yasui *et al.*, 2008). Dans cette étude, un fractionnement de la matière organique en 3 sous-fractions avec des vitesses de dégradation différentes est proposé : sous-fractions rapidement, moyennement et lentement biodégradables qui se dégradent simultanément et dont la biodégradation de chacune suit une équation d'ordre zéro.

La base de données « substrats » constituée qui comprend les BMP et les cinétiques de dégradation sera utilisée dans un deuxième temps pour la modélisation de la co-digestion en mode semi-continu. Les informations contenues dans la base pourront également être utilisées, entre autres, par les constructeurs, les bureaux d'études ou les opérateurs d'unités de méthanisation pour la conception et le dimensionnement de réacteurs et l'optimisation de la co-digestion : Choix de substrats à utiliser, définition de la composition de l'alimentation (le « recettage »), choix de la charge appliquée à utiliser,

4.2 Études préliminaires

Afin de déterminer les conditions optimales pour réaliser les expériences en mode batch dans le but de fractionner la matière organique, des études préliminaires ont été effectuées dont les résultats sont présentés ci-après. La concentration initiale en substrat S_0 représente un paramètre clé lors de la mise en œuvre de la réaction de méthanisation en mode batch et ce paramètre a donc été étudié avec attention, voir le paragraphe suivant. Avant d'établir la base de données sur les substrats, la question se pose également sur le type de modèle le plus adéquat à utiliser pour mieux identifier les paramètres cinétiques. Enfin, les raisons du choix des substrats étudiés sont présentées dans le dernier paragraphe de cette partie sur les études préliminaires.

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

4.2.1 Détermination de la concentration initiale en substrats pour le mode batch

Deux substrats (carotte et chou) ont été traités dans un réacteur de 6L avec 5 à 8 batchs successifs selon le mode expérimental qui est détaillé dans la section (3.4) de chapitre précédent. L'objectif est de déterminer l'impact de la concentration initiale en substrat S_0 sur les valeurs des BMP et des cinétiques de dégradation, afin d'éviter les éventuelles inhibitions qui peuvent être causées par l'accumulation des AGV en cas de surcharge organique en substrat. Le but est de déterminer la concentration S_0 optimale pour traiter les substrats en batchs successifs et estimer les valeurs des BMP et des cinétiques de dégradation. Dans ce cadre, plusieurs valeurs de S_0 ont été testées : 0,5; 1; 1,5 et 1,75 gMV L⁻¹ avec une concentration initiale en boues dans le réacteur de 13 g MVS L⁻¹. Pour déterminer le volume de méthane produit, calculer la valeur du BMP et déterminer les cinétiques de dégradation, la dernière courbe de production de méthane en fonction du temps, c'est-à-dire après l'acclimatation, a été généralement utilisée.

Les figures 7-a et -c représentent la production de méthane en fonction du temps pour les deux substrats carotte et chou aux 4 concentrations initiales utilisées. Ces figures montrent bien l'augmentation de la quantité de méthane produite avec la quantité de substrat ajoutée initialement. En effet, les volumes de méthane produit sont de 1 036, 1 915, 2 940 et 3 040 mLCH₄ pour la carotte et de 1 052, 2 079, 2 949 et 3 275 mLCH₄ pour le chou, respectivement pour des S_0 de 0,5; 1; 1,5 et 1,75 gMV L⁻¹. Le tableau 4 résume les valeurs de BMP pour les deux substrats à chaque S_0 . Des BMP moyens (\pm écartype) de 354 \pm 20 mL CH₄ gMV⁻¹ et 379 \pm 10 mL CH₄ g⁻¹MV ont été mesurés respectivement pour la carotte et le chou pour les différents S_0 testés. Ces mêmes ont montré que le BMP est stable et n'a pas été influencé par la concentration initiale en substrat ajouté.

Un suivi de la concentration en AGV a été effectué au cours des batchs à un S_0 de 1,75 g MV L⁻¹ et les résultats sont représentés aux figures 7-b et -d pour les deux substrats carotte et chou. La concentration en AGV augmente pendant les premières heures des batchs pour les deux substrats. Cette accumulation d'AGV indique une surcharge organique du réacteur en début de batch, et l'étape d'acidification produit plus d'AGV que ce que les *Archéae Méthanogènes* peuvent éliminer. Pour le substrat carotte, l'accumulation de C₂ et C₃ dans la phase liquide a été observée pendant les premières 24h du batch. Les composés accumulés ont ensuite été dégradés pour former du méthane, et les concentrations en C₂ et C₃ sont nulles au-delà de 24h. Pour le substrat chou, la concentration en C₂ est plus élevée et les AGV accumulés ne sont éliminés que vers la fin du batch ce qui ralentit également l'élimination du

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

C₃ accumulé. En outre, la concentration en C₃ atteint une valeur de zéro après 120h, alors que pour le C₂, il n'a pas été dégradé jusqu'à la fin de test soit 200h où une concentration de 0,658 mgL⁻¹ a été mesurée. Ceci veut dire que la totalité du substrat ajouté n'est pas totalement transformé en méthane. En conclusion, à une concentration initiale en substrat de 1,75 g MVL⁻¹, un risque d'acidification a été relevé. Ce résultat indique qu'il faut réaliser les batch en utilisant un S₀ inférieur à 1,75 g MV L⁻¹ pour éviter tout risque d'acidification du milieu, en particulier dans le cas de substrats très rapidement biodégradables.

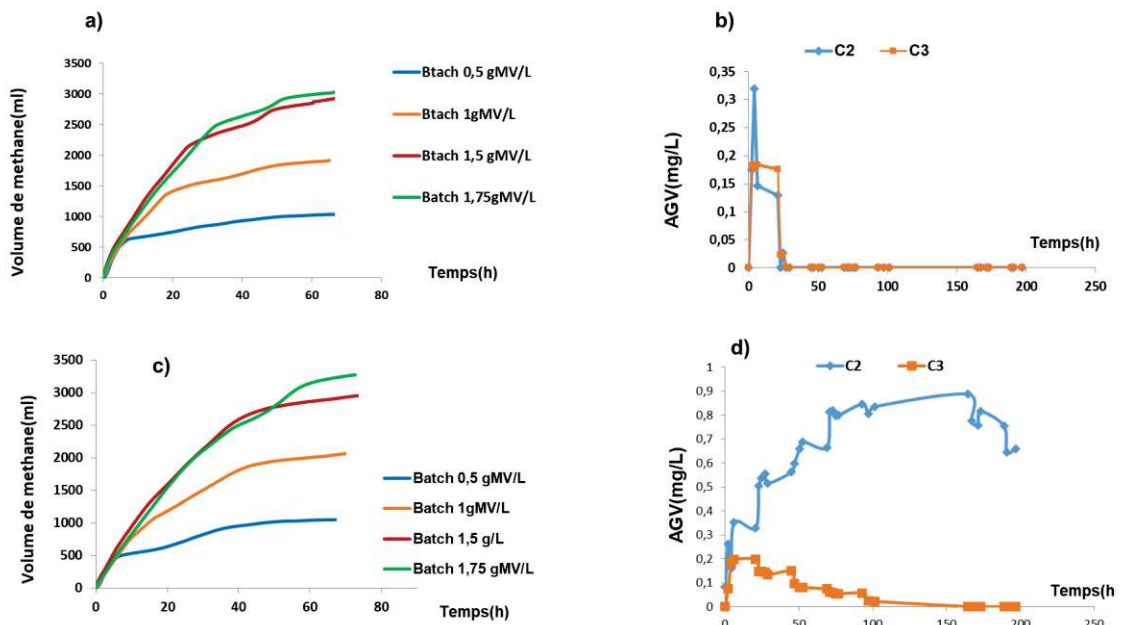


Figure 7 : Evolution de la production de méthane en fonction du temps en batchs successifs à des S₀ croissants pour les substrats carotte (a) et chou (c) et le suivi des AGV produits pour le batch à 1,75 g MV L⁻¹ pour la carotte (b) et le chou (d)

Afin d'identifier les paramètres cinétiques, le modèle simple final qui a été développé lors de la thèse a été appliqué à la courbe de production de méthane en fonction du temps obtenue en mode batch aux différents S₀ pour les deux substrats étudiés. Pour rappel, ce modèle se base sur le fractionnement de la matière organique en 3 sous-fractions avec des vitesses de dégradations différentes (rapidement, moyennement et lentement biodégradables) qui suivent une cinétique d'ordre zéro ($dS_i/dt = -k_i$) avec une biodégradation simultanée des différentes sous-fractions. La dégradation totale de la matière organique est donc représentée par la somme de 3 vitesses d'ordre 0. Le tableau 4 représente l'évolution des cinétiques de dégradation k_i et de la quantité de chaque sous-fraction S_i , exprimée en pourcentage de la quantité de substrat, avec l'augmentation du S₀. Si cette augmentation n'affecte pas les valeurs

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

de BMP pour les deux substrats, comme vu précédemment, en revanche, des variations ont été observées au niveau des cinétiques de dégradation et de la répartition des sous-fractions. Pour les k_i , et pour les deux substrats, on observe une sous-estimation des k_2 et k_3 et une surestimation des k_1 pour le S_0 de 0,5 g MV L⁻¹ par rapport aux valeurs des autres conditions. Les valeurs de k_i sont proches pour les S_0 de 1 ; 1,5 et 1,75 g MV L⁻¹ sauf pour le k_2 de la carotte qui a tendance à augmenter avec l'augmentation du S_0 . Concernant les S_i , il y a peu d'influence de la concentration initiale en substrat sur la répartition des sous-fractions pour le chou. En revanche, pour la carotte, on observe une diminution de la fraction S_1 corrélée à une augmentation de la fraction S_2 pour les deux S_0 les plus élevés.

Les expériences batch réalisées à 4 concentrations initiales en matières organiques montrent que, dans la gamme de valeurs étudiées, la mesure du BMP des substrats est peu sensible à la valeur du S_0 , en revanche des variations sensibles ont été mises en évidence pour la valeur de S_0 la plus faible et pour la valeur de S_0 la plus forte. A partir de l'analyse de ces résultats, il a été décidé de travailler à une concentration initiale en substrat S_0 , de 1g MVL⁻¹. Cette valeur a été utilisée pour la caractérisation des 50 substrats solides dont les résultats sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Tableau 4 : BMP et paramètres cinétiques obtenus à différents S_0 pour les deux substrats carotte et chou

	S_0 (gMV L ⁻¹)	k_1 (mL CH ₄ h ⁻¹)	k_2 (mL CH ₄ h ⁻¹)	k_3 (mL CH ₄ h ⁻¹)	$S_1(0)$ %	$S_2(0)$ %	$S_3(0)$ %	BMP (mL CH ₄ gMV ⁻¹)
Carotte	0,5	164,9	11,1	4,1	52,0	27,9	20,1	383
	1	124,0	17,6	8,6	57,8	25,5	16,7	336
	1,5	139,8	36,1	9,6	44,8	32,3	22,9	343
	1,75	124,0	65,0	8,0	26,6	54,5	18,9	355
Chou	0,5	119,5	20,4	4,1	35,0	47	18	371
	1	80,8	46,9	8,0	25,2	56	18,8	371
	1,5	96,3	58,9	9,2	27,9	54,5	17,6	393
	1,75	95,2	52,3	10,5	29,7	49,4	20,9	382

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

4.2.2 Compartimentation de la matière organique : choix des équations mathématiques pour la biodégradation des sous-fractions

Le but de la compartimentation de la matière organique d'un substrat est de diviser cette matière organique en différentes sous-fractions ayant des vitesses de dégradation décroissantes. La compartimentation est effectuée en utilisant la courbe batch représentant l'évolution du volume de méthane produit en fonction du temps. Cette courbe est obtenue en appliquant le nouveau protocole développé au laboratoire et en utilisant une concentration initiale en matière organique de 1 gMV L^{-1} , comme défini au paragraphe précédent. La simulation de cette courbe grâce à un modèle simple développé dans cette thèse permet de caractériser les différentes sous-fractions et d'identifier les paramètres cinétiques.

Pour rappel, le modèle développé pour la compartimentation repose sur trois hypothèses de base :

- *Hypothèse 1* : La matière organique peut être divisée en x sous-fractions,
- *Hypothèse 2* : La vitesse de dégradation de chaque sous-fraction est constante au cours du temps et suit donc un ordre 0 ($dS_i/dt = -k_i$),
- *Hypothèse 3* : la dégradation des x sous-fractions est simultanée.

En conséquence :

- D'après l'hypothèse 2, à un instant t :
 - La quantité de sous-fraction i dégradée est : $k_i * t$,
 - La quantité de substrat résiduel est : $S_i(t) = S_i(0) - k_i * t$,
 - Le volume de méthane produit est : $Vol_i(t) = k_i * t$.
- D'après l'hypothèse 3 : A un instant t , la quantité totale de substrat dégradée est égale à la somme des quantités dégradées de chaque sous-fraction et le volume total de méthane produit est la somme des volumes de méthane produits à partir de chaque sous-fraction.

Avec :

- $S_i(0)$ = Quantité initiale de substrat,
- $S_i(t)$ = Quantité de substrat restant à l'instant t ,
- k_i = vitesse de dégradation de la fraction i ,
- $Vol_i(t)$ = volume de méthane produit à un instant t .

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

Comme la compartimentation est réalisée en utilisant la courbe représentant l'évolution au cours du temps de la production de méthane, la quantité de substrat (S) est exprimée en mL de CH_4 et représente donc le volume de méthane qui sera produit lors de la dégradation du substrat ou de la sous-fraction considérée ; et les cinétiques de dégradation k_i sont exprimées en $\text{mLCH}_4 \text{ h}^{-1}$.

La figure 8 représente un exemple d'évolution au cours du temps de la quantité d'une sous-fraction et du volume de méthane produit à partir de la dégradation de cette sous fraction.

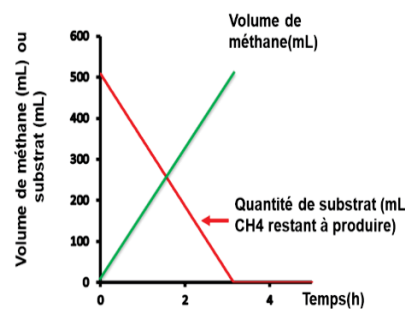


Figure 8 : Evolution de la quantité de matière et du volume de méthane produit pour une sous-fraction, calculées d'après l'hypothèse 2

D'après l'hypothèse 1, la question se pose sur le nombre de sous-fractions le plus adéquat à utiliser pour obtenir une bonne simulation des données expérimentales. Trois modèles avec 2, 3 ou 4 sous-fractions ont été testés et, dans un premier temps, la courbe de production de méthane obtenue en mode batch a été utilisée pour l'identification des paramètres cinétiques (S_i et k_i) avec ces trois modèles pour 50 substrats. Dans un deuxième temps, la courbe de production de méthane a été simulée en utilisant ces paramètres et comparée avec les données expérimentales. Un résidu évaluant la différence entre les données expérimentales et celles modélisées a été calculé (somme des moindres carrés divisée par le nombre de points expérimentaux) afin d'évaluer les capacités de prédiction des modèles utilisés. Enfin, une valeur moyenne de ce résidu a été calculée pour les substrats traités afin de comparer les trois modèles utilisés, voir la figure 10. Les résultats montrent que le modèle avec 3 sous-fractions permet d'améliorer la prédiction par rapport à celui avec 2 sous-fractions. Par contre, le modèle avec 4 sous-fractions n'améliore pas significativement la prédiction par rapport au modèle avec 3 sous-fractions et rend le modèle plus complexe, surtout dans le cas d'une application à la co-digestion de plusieurs substrats comme cela a été

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

souligné par Poggio *et al.* 2016. Par la suite, le modèle avec 3 sous-fractions (rapidement, moyennement et lentement biodégradables) a donc été retenu.

Ce modèle a été comparé avec un modèle d'ordre 1, qui est souvent utilisé pour modéliser des courbes de production de méthane en batch (Dennehy *et al.*, 2016; Gunaseelan, 2004; Xie *et al.*, 2011). Dans ce cas, une seule fraction est considérée. La production de méthane s'écrit sous la forme : $(Vol(t) = S(0) * e^{-k*t})$. Un résumé des équations utilisées dans les deux modèles est présenté dans la figure 9.

<u>Modèle à 3 sous-fractions d'ordre 0</u>		<u>Modèle ordre 1</u>
Volume de méthane produit		
$Vol_1(t) = \min(k_1 * t, S_1(0)),$		$Vol_1(t) = \min(S_1(0) * e^{-k_1*t}, S_1(0)),$
$Vol_2(t) = \min(k_2 * t, S_2(0)),$		
$Vol_3(t) = \min(k_3 * t, S_3(0)),$		
Quantité résiduelle de substrat		
$S_i(t) = \max(S_i(0) - k_i * t, 0)$		$S_1(t) = \max(S_1(0) - S_1(0) * e^{-k_1*t}, 0)$
Avec k_i en mL CH ₄ /h, S_i en mL CH ₄		
Volume de méthane produit par le substrat		
$Vol_{CH_4} \text{ à } t = \sum Vol_i(t) \quad i [1,2,3]$		

Figure 9: Les équations mathématiques utilisées dans un modèle d'ordre 1 à une seule sous-fraction et un modèle à 3 sous-fractions d'ordre 0

Les résultats de la figure 10 montrent que le modèle avec 3 sous-fractions suivant une dégradation d'ordre 0 prédit mieux la courbe expérimentale de production de méthane par rapport à un modèle d'ordre 1 (les erreurs sont plus faibles). Cela est illustré par les deux exemples de la figure 11. Pour le substrat carotte, le modèle avec 3 sous-fractions d'ordre 0 est capable de prédire aussi bien qu'un modèle d'ordre 1 classique la production de méthane obtenue lors d'un batch. Par contre, avec le gazon, qui a une teneur en fraction lentement biodégradable plus forte (présence de composés lignocellulosique), le modèle avec 3 sous-fractions d'ordre 0 prédit beaucoup mieux la courbe expérimentale de méthane en fonction du temps (voir fig. 11 c et d).

En conclusion, le modèle avec 3 sous-fractions suivant des cinétiques de dégradation d'ordre 0 a été choisi pour l'identification des paramètres cinétiques et l'établissement de la

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

base de données. Ces données seront ensuite utilisées pour la modélisation des réacteurs de co-digestion et fonctionnant en mode semi-continu.

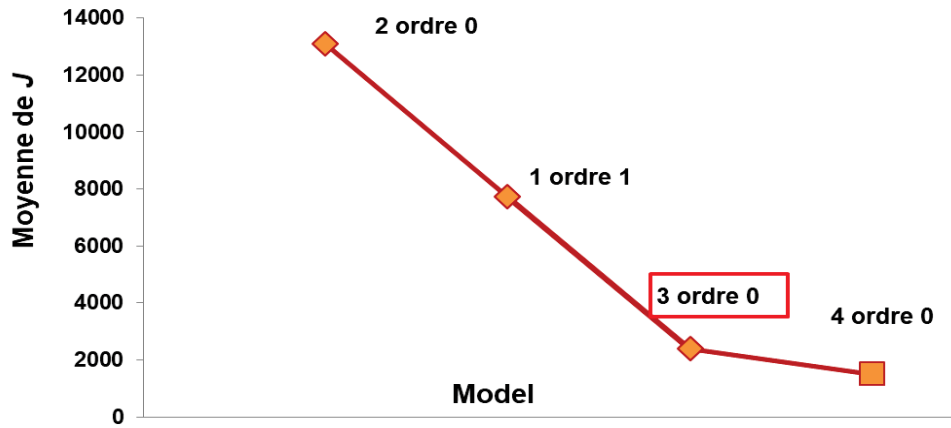


Figure 10 : Indice d'approximation : la moyenne de la somme des moindres carrés divisée par le nombre de points expérimentaux pour les différents modèles testés, et pour les 50 substrats traités

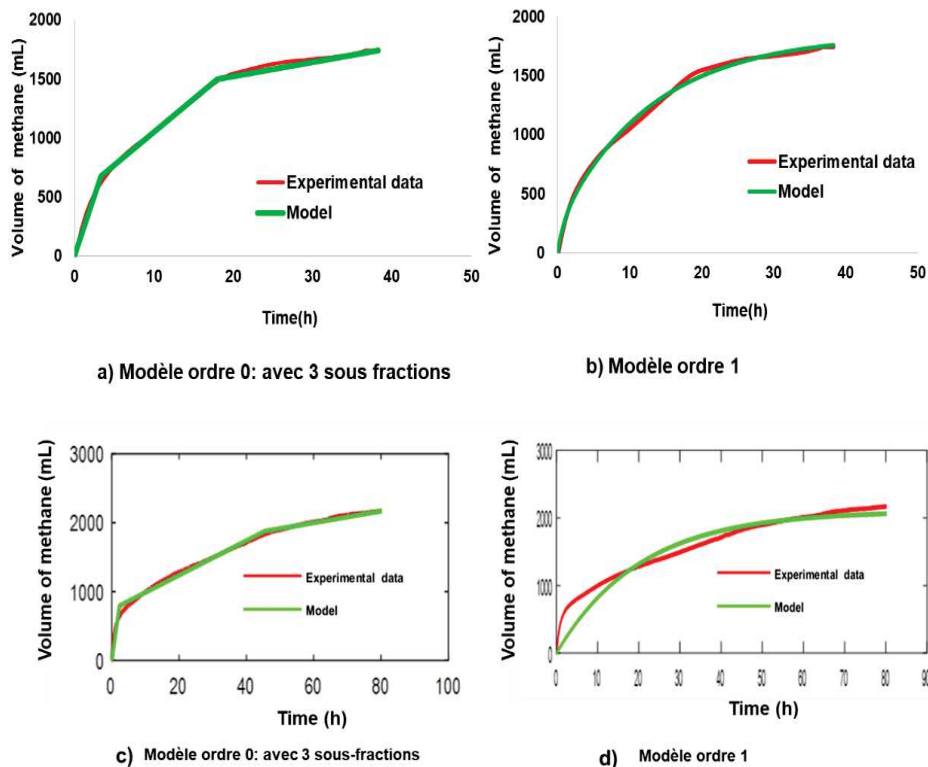


Figure 11 : Comparaison entre la courbe expérimentale de production de méthane obtenue en batch et celle modélisée avec un modèle à 3 sous-fractions d'ordre 0 et un modèle ordre 1 pour les deux substrats carotte (a,b) et gazon (c,d)

4.2.3 Le choix des substrats

50 substrats solides ont été caractérisés en utilisant le protocole et le modèle développés afin de constituer une base de données « substrats » comprenant le BMP, la répartition des 3 sous-fractions et les paramètres cinétiques de chaque substrat. Plusieurs types de substrats ont été utilisés pour avoir une large gamme que ce soit sur la base de la composition biochimique ou sur les vitesses de dégradation. Concernant la composition biochimique, des substrats contenant de fortes proportions de protéines, glucides (rapide et lentement biodégradables) ou les lipides ont été choisis ainsi que des substrats à forte teneur lignocellulosique. Les substrats traités couvrent donc différents types de matières organiques biodégradables avec un large spectre de cinétiques de dégradation : fruits et légumes, sous-produits animaux, coproduits industriels et boues de différentes origines. Les substrats ont été regroupés en 9 catégories suivant leur origine, voir la publication ci-après pour plus de détails. La figure 12 ci-dessous présente trois exemples de répartition de la matière organique suite au fractionnement cinétique en utilisant le modèle à 3 sous-fractions d'ordre zéro pour 3 substrats (pomme, chou, betterave). Cette figure confirme la différence en terme quantitative de sous-fractions biodégradables et leurs vitesses de dégradations.

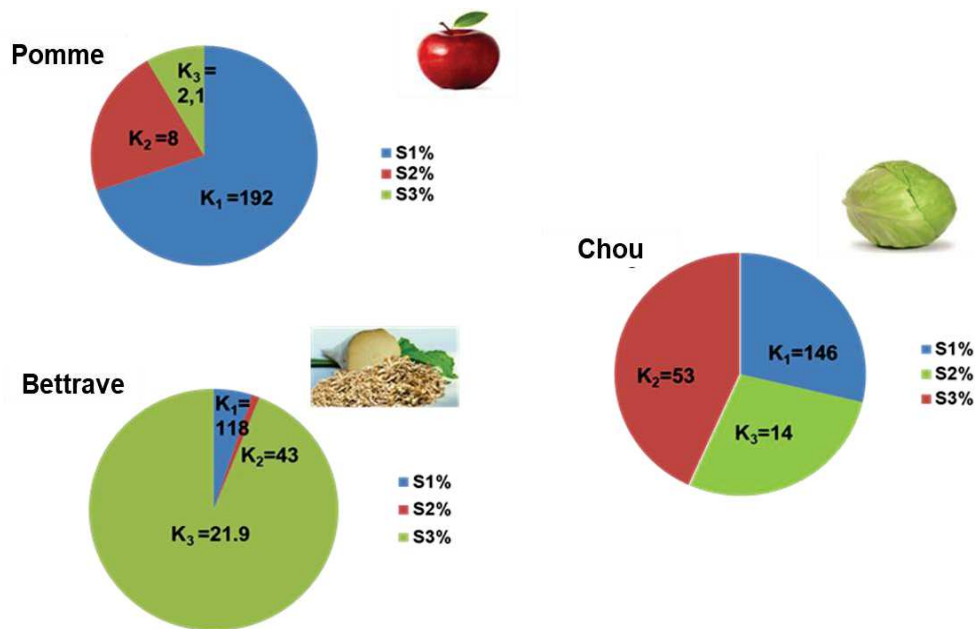


Figure 12 : Exemple de fractionnement cinétique de la matière organique de 3 substrats avec le modèle à 3 sous-fractions d'ordre 0 (rapidement $S_1(0)$, moyennement $S_2(0)$, et lentement $S_3(0)$ biodégradables)

4.3 Publication dans la revue Waste Management

Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches

Mokhles Kouas^{a,b}, Michel Torrijos^{a,*}, Philippe Sousbie^a, Jean-Philippe Steyer^a, Sami Sayadi^b,
Jérôme Harmand^a

^a LBE, INRA, 102 avenue des Etangs, 11100, Narbonne, France

^b Laboratory of Environmental Bioprocesses, Centre of Biotechnology of Sfax, University of Sfax, Sidi
Mansour Road Km 6, PO Box «1177», 3018 Sfax, Tunisia

* Corresponding Author: Tel: (+33) 4 68 42 51 85, Fax: (+33) 4 68 42 51 60

Adress: INRA, UR0050 Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, 102 Avenue des étangs, F-
11100 Narbonne, France

ABSTRACT

The well-known batch assay test is used worldwide to determine the biochemical methane potential (BMP) of solid substrates in a single batch but its use to estimate the degradation kinetics may lead to underestimations. To overcome this problem, a different approach was carried out to characterize simultaneously both BMP of solid substrates and their degradation kinetics in successive batches, i.e. after an acclimation period. In a second step, a simple model was developed based on the methane production curve in batch mode for dividing the organic matter of the substrate into three sub-fractions according to their degradation rates (rapid, moderate and slow). The protocol developed was applied to 50 different substrates and a database was built. This database includes: the overall BMP (mL CH₄/g VS) and the degradation kinetics for each substrate, i.e. the global specific organic degradation rate (g VS/ g VSS.d) along with the 3 sub-fractions and their specific degradation rates. The comparison with the BMP from the literature did not highlight significant difference with the BMP measured in this study. Furthermore, the degradation rates seem to be specific characteristics for each substrate and no clear correlation was found between the degradation kinetics and the kind of substrates. The information available in the database will be useful for the design and operation of anaerobic digesters: Optimization of the mix of co-

**Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des
substrats solides en mode batchs successifs**

substrates, choice of the applied OLR, simulation of methane production and of the rate of substrate degradation.

Keywords

Anaerobic digestion, solid wastes, successive batches, biochemical methane potential, fractionation, kinetics.

Highlights

- Development of a new protocol to characterize the biodegradability of solid substrates.
- Assessment of both BMPs and kinetic parameters in successive batches.
- Compartmentalization of the organic matter into three sub-fractions.
- Establishing of a data base with 50 substrates.
- Useful tool to optimize co-digestion and for modelling of full-scale plants.

Abbreviations

AD	Anaerobic Digestion
AnSBR	Anaerobic Sequencing Batch Reactor
BMP	Biochemical Methane Potential
BPR	Biogas Production Rates
COD	Chemical Oxygen Demand
FVW	Fruit and vegetable wastes
ISR	Inoculum to Substrate Ratio
IWA	the International Water Association
MPR	Methane Production Rates
OLR	Organic Loading Rate
TA	Total Alkalinity
TS	Total Solid
VFA	Volatile Fatty Acid
VS	Volatile Solid
VSS	Volatile Suspended Solids
WAS	Waste Activated Sludge

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

Graphical abstract

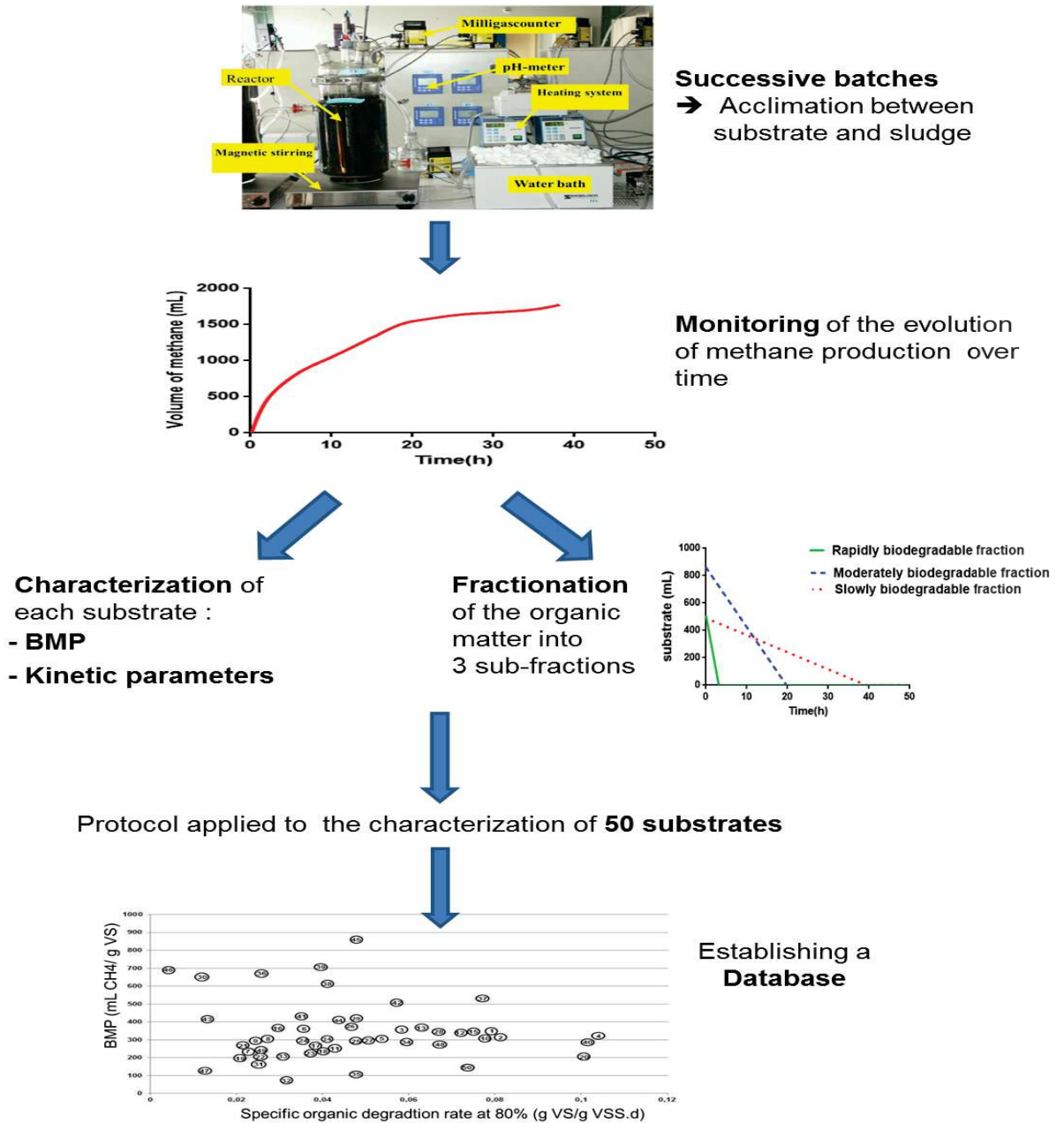


Figure 13 : graphical abstarct of the article intitled Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches

1. Introduction

Organic solids are present in very large quantities in by-products or waste originating from agriculture, the agri-food industry, fruit and vegetable markets, etc (Forster-Carneiro *et al.*, 2008; Lastella *et al.*, 2002). According to Charles *et al.* (2009), the production of organic solid waste is rising continuously and is predicted to reach 3 billion tons per year worldwide in 2025. Consequently, implementing better management practices has become indispensable to prevent uncontrolled emissions, minimize risk to human health, reduce burdens on the environment and maintain an overall balance in ecosystems (Khalid *et al.*, 2011).

A possible option for treating various organic wastewater and solid waste is anaerobic digestion (AD). AD is a biochemical process used for the treatment of organic substrates both liquid, such as sewage and industrial effluents, and solid (Bouallagui *et al.*, 2009) including animal manure, energy crops, agricultural residues and food waste (Raposo *et al.*, 2012). AD has proven to be a reliable technology in full-scale operations which can be economically feasible and is considered to be environmentally friendly thanks to net energy recovery, low sludge production and low discharge of volatile compounds into the atmosphere (Carucci *et al.*, 2005). As a result, the application of AD technology is increasing worldwide (Angelidaki *et al.*, 2009).

The AD process can be carried out in batch, fed-batch or continuous mode. Batch tests are usually used at laboratory scale to assess anaerobic biodegradability of organic matter, biochemical methane potential (BMP), inoculum activity and inhibition (Raposo *et al.*, 2012). Several protocols have been developed to measure the BMP of organic substrates in batch mode (Adani *et al.*, 2001; Angelidaki *et al.*, 2009; Angelidaki and Sanders, 2004; Chynoweth *et al.*, 1993; Eleazer *et al.*, 1997; Hansen *et al.*, 2004; Owen *et al.*, 1979). Basically, a batch operation consists in incubating a small amount of waste with an anaerobic inoculum and then measuring methane production (Hansen *et al.*, 2004). The main differences between the existing protocols are due, firstly, to the variety of equipment used, which varies as to headspace pressure, liquid and headspace volumes, pH, and the volume measurement system; and, secondly, to different environmental conditions, including the source of inoculum and the substrate to inoculum ratio, which can differ from one test to another, often making the comparison of results quite difficult. Generally, these protocols are only used to assess BMPs but some authors have also used batch tests to evaluate degradation kinetics (V. Vavilin *et al.*, 2008a). Vavilin *et al.* (2006) reported that ideally the waste should be divided into two fractions with different kinetic rates -readily degradable and recalcitrant- for modelling the

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

degradation of municipal solid waste in landfill conditions. Girault *et al.* (2012) developed an approach using experimental degradation kinetics, especially from batch experiments, to divide the organic matter of the substrate into different fractions with different degradation kinetics. The same “anaerobic respirometry” method was used by Yasui *et al.* (2008) to determine the kinetics of different substrates. The approach was to identify various COD fractions of the substrate and the degradation kinetics by using the interpretation of the evolution of the methane production rates (MPR) overtime. Compared to a fractionation based on physical-chemical characteristics, the main advantage of the MPR method is that the input variables obtained take into account the rate-limiting step, i.e. hydrolysis, which drive the substrate degradation kinetics (Girault *et al.*, 2012). In the study of Mottet *et al.* (2013), batch assays were used to develop the ADM1 model and calibrate the kinetic parameters and biomass concentrations using methane production curves. Waste activated sludge particulate COD was divided into rapidly- and slowly- biodegradable fractions. The fractionation gave a strong calibration of ADM1 and was then used for modelling continuous reactor at full scale. In an interlaboratory study (Raposo *et al.*, 2011), first-order degradation constants were determined using the methane production values from BMP curves found in the experiments carried out. In this work, the influence of several experimental conditions (flask volume, temperature, stirring, mineral medium additions, inoculum concentration, etc...) on degradation rates was investigated and the results showed that the rates differed significantly depending on the experimental conditions.

However, the kinetics were generally assessed from a single batch which, as shown by Martinez-Sosa *et al.* (2009), might have led to underestimation. This author studied the treatment of fatty solid waste from the meat industry using an anaerobic sequencing batch reactor (AnSBR) seeded with a high sludge concentration (15.6 g VSS of sludge/L) taken from a reactor treating distillery vinasse. The fed-batch mode was employed during the start-up period; 7 batches were processed in 25 days. The longest batch was the first and its biogas production profile was totally different from the subsequent batches. These results clearly show that a rapid acclimation occurred during the start-up period and that the kinetics in the first batch were very different from these of the following batches. Using only the results of the first batch to assess the degradation kinetics might, without any replication, lead to a marked underestimation.

To avoid the problems met during solid waste characterization as pointed out in the previous section, a new protocol including an acclimation phase was developed at laboratory

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

scale. It was developed for the purpose of evaluating both the BMP and the degradation kinetics of solid waste. The tests were performed in 6 L anaerobic reactors operated with successive batches in order to promote an acclimation phase between the sludge and the substrate studied. 50 particulate substrates were characterized using the newly-developed protocol. A further fractionation of the solid substrates, into 3 sub-fractions with different kinetics parameters (rapidly-, moderately- and slowly-biodegradable sub-fractions), was also proposed using the methane production curves resulting from batch experiments. The aim was to construct a database for the different substrates studied which would include the BMP values, the overall kinetics (specific organic degradation rate) and the new fractionation (3 sub-fractions with 3 different degradation kinetics). This information can be used for the design, the optimization of the operation and the modelling of anaerobic co-digesters.

2. Materials and methods

2.1. Substrates

50 different solid substrates, divided into 9 main categories, were characterized: (i) Fruit and vegetables: peach, grape, apple, orange, mango, banana, pineapple, green cabbage, potato, carrot, lettuce, tomato (2 varieties), cauliflower, zucchini, chayote; (ii) Other plant products: grass cuttings, napier grass, wheat straw; (iii) Vegetable by-products from agri-food processes: grape marc, coconut meal, sunflower meal, rape meal, beet pulp; (iv) Cooked cereal products: pasta, rice, French bread; (v) Animal products: ground beef, coalfish, pork fat; (vi) Animal manure: cattle (3 batches), chicken, pig; (vii) Products and by-products from the refining of vegetable oil: used winterization earth, 2 tank sediments from the storage of rape and sunflower oils, 2 soapstocks from the refining of sunflower and rape seed oils, 2 deodorizing condensates from sunflower and palm oils, 2 skimmings of aeroflotation of the effluents, 1 gum from physical refining, 1 pure sunflower oil; (viii) Sludge from domestic wastewater treatment: one from an aerobic lagoon, one from a WTP operated at a medium organic loading rate (mix of primary and secondary sludge); (ix) Miscellaneous products: dry food pellets for guinea pigs and micro-algae.

Each solid residue was characterized by measuring its concentration of total solids (TS) and volatile solids (VS). Before use, all the substrates were crushed, mixed and stored at -20°C.

**Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des
substrats solides en mode batchs successifs**

2.2. Reactors

The experiments were carried out in double-walled glass reactors of 6L effective volume, maintained at 35 °C by a regulated water bath. Mixing in the reactor was done by magnetic stirring. Biogas production was measured on-line using a MGC-1 V3.1 PMMA Milligascounter flow meter (Ritter) fitted with digital output. The “Odin-Silex” software developed by INRIA and INRA was used to log gas output.

2.3. Inoculum

The reactors were seeded, at a volatile suspended solids concentration (VSS) in the range 12-14 g VSS/L, with anaerobic granules taken from an industrial-scale anaerobic UASB reactor treating the effluents from a sugar refinery. 800 g of drained granules were added to each reactor. Tap water with 2.5 g/L of NaHCO₃ was added to 6L. The reactor was maintained under agitation for 48 h to break up the granules. After seeding but prior to the addition of any waste, in order to check sludge activity, reactor airtightness and the biogas measurement system, the reactors were fed once with 2 mL of ethanol followed by a further 3 to 5 times with 5 mL of ethanol as the sole source of carbon and energy.

2.4. Operation of the reactors

The reactors were operated in consecutive batches without withdrawal and a new batch was started just by another addition of substrate. However, very dilute substrates might require withdrawal before a new feeding. 5 to 8 consecutive batches were carried out depending on the length of the batches. The criteria for stopping the experiment with a given substrate were that at least 4 batches had been processed and the difference in the volume of biogas produced with the last 2 batches was less than 10%.

The quantity of VS added at the beginning of each batch was 0.5 g/L for the first 2 to 3 batches, in order to avoid too long batch durations during the acclimation phase, and then 1 g of VS/L for the other 4 to 5 batches. For substrates with low biodegradability, e.g. cow manure, the quantity of substrate added had to be doubled in order to maintain fairly constant the quantity of biodegradable organic matter added. The S_0/X_0 ratios, that is to say the quantity of substrate added in gVS divided by the quantity of volatile suspended solids (VSS) in the reactor, were around 0.04 g VS_{added}/g VSS_{reactor} and 0.08 g VS_{added}/g VSS_{reactor} for the reactors fed at the beginning of the batch with, respectively, 0.5 g VS/L and 1 gVS/L. For substrates having low biodegradability, the ratio was the double: 0.08 and 0.16 g VS_{added}/g VSS_{reactor}, respectively, for the addition of 1 g VS/L and 2 gVS/L at the beginning of the

batch. At the end of the experiment with a given substrate, that is to say for the last batch, the volume of biogas produced was collected in a bag for analysis of its composition in order to measure the total volume of methane produced by the batch.

2.5. Data treatment

The volume of biogas was monitored online and logged every two minutes which made it possible to record the evolution over time of the volume of biogas produced. Towards the end of the batches, biogas production rate became very low and it was necessary to identify the time when the sludge was back to its endogenous activity which represents the end of the batch, i.e. the time at which it could be assumed that the reaction was over and the organic matter added at the beginning of the batch eliminated. To detect the point in time at which the biogas was due to endogenous respiration only, the slope of the biogas production rate was calculated at each logging time in accordance with the following formula (at time $t = n$) :

$$- t = 0, y = (V_n - V_0) / (t_n - t_0)$$

$$- t = 1, y = (V_n - V_1) / (t_n - t_1)$$

$$- t = 2, y = (V_n - V_2) / (t_n - t_2)$$

.....

$$- t = n-1, y = (V_n - V_{n-1}) / (t_n - t_{n-1})$$

When the change in the slope was constant and below a given low threshold, biogas production was considered due to endogenous respiration (see Figure. 14). The biogas production rate by endogenous respiration was measured in the few hours following the end of the reaction time. It was assumed that endogenous activity was constant throughout batch processing and biogas production by endogenous respiration was therefore subtracted from the total volume of biogas produced to calculate the net volume of biogas produced during processing of the batch. To calculate the total net volume of methane produced specifically from substrate degradation, the total volume of biogas produced without endogenous activity was multiplied by the average methane composition of the biogas from the batch which was stored in a bag. The BMP was calculated by dividing the volume of methane produced (mL) by the quantity of substrate added (in VS). The average specific kinetic of degradation (g VS added/g VSS.d) was calculated by dividing the quantity of substrate added (in VS) by the duration of the batch and by the volatile suspended solids (VSS) concentration in the reactor. In order to reduce the impact of organic matter with very slowly degradation rates on the

duration of the batch, the specific kinetic of degradation was also measured, taking as the cut off the time at which 80% of the total volume of biogas had been produced.

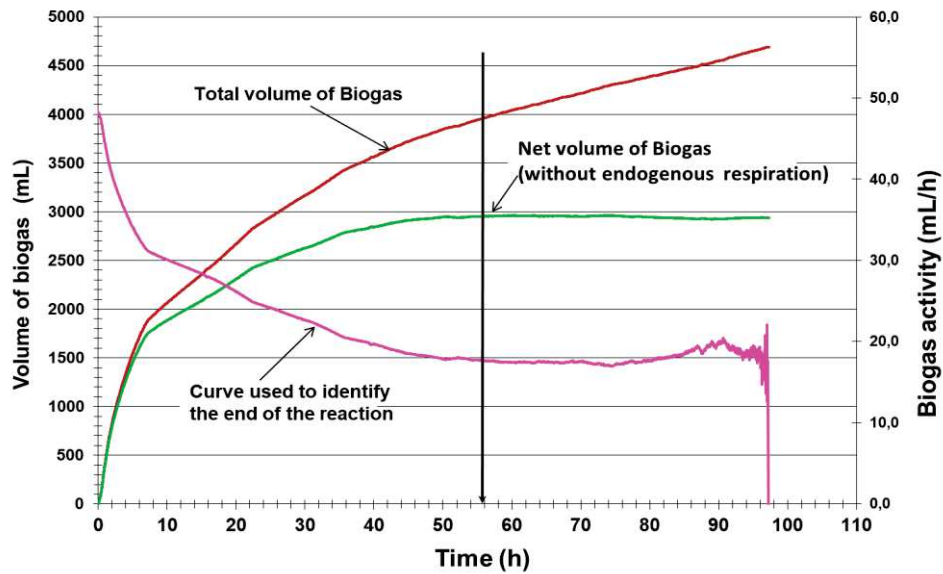


Figure 14 : Evolution over time of: volume of biogas produced, volume of biogas without endogenous respiration (net volume of biogas) and curve used to identify the end of the reaction (biogas activity curve)

2.6. Compartmentalization of the organic matter

The data on the evolution of the volume of methane produced over time by a batch were used to divide the organic matter of the substrate into i different compartments based on their decreasing degradation rates. The following two hypothesis were made: first, the degradation of the different sub-fractions of the organic matter starts immediately after the addition of the substrate to the reactor contents; second, the specific degradation rate of each sub-fraction (or compartment) is constant and follows a zero order kinetics ($dS_i/dt = -k_i$). The whole substrate was noted S while its different sub-fractions were noted S_i according to their compartment i . The quantity of substrate was not measured in g VS but in mL CH₄, i.e. the volume of methane produced from a given quantity of VS. Thus, S_i at $t=0$ ($S_i(0)$) represents the maximum volume of methane which can be produced from the degradation of a compartment i while S_i at the exact point of time t ($S_i(t)$) represents the volume of methane remaining to produce at the exact point of time t by the sub-fraction S_i . The degradation kinetics k_i were expressed in mL methane/h.

Zero order kinetics were assumed for the degradation of the organic matter of each compartment and hence, the volume of methane produced at the point in time t from each compartment ($Vol_i(t)$) can be written as follows:

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

$$Vol_1(t) = \min(k_1.t, S_1(0)) \quad \text{Eq. (30)}$$

$$Vol_2(t) = \min(k_2.t, S_2(0)) \quad \text{Eq. (31)}$$

.....

$$Vol_n(t) = \min(k_n.t, S_n(0)) \quad \text{Eq. (32)}$$

The residual concentration of the organic matter of each compartment can be written as follows:

$$S_1(t) = \max(S_1(0) - k_1.t, 0) \quad \text{Eq. (32)}$$

$$S_2(t) = \max(S_2(0) - k_2.t, 0) \quad \text{Eq. (34)}$$

.....

$$S_n(t) = \max(S_n(0) - k_n.t, 0) \quad \text{Eq. (35)}$$

The max operator between $S_i(t)$ and 0 is used to guarantee that S_i will not be negative. The min operator between $(k_i.t)$ and $S_i(0)$ is used to guarantee that the volume of methane produced will never exceed the maximum quantity of methane which can be produced from the sub-fraction i .

The total concentration of the substrate left at t is:

$$S(t) = \sum S_i(t) = S_1(t) + S_2(t) + \dots + S_n(t) \quad \text{Eq. (36)}$$

The total volume of methane produced at t is:

$$\text{Méthane produit} = \sum Vol_i(t) \text{ or } \sum S_i(0) - S(t) \quad \text{Eq. (37)}$$

For each compartment, two parameters were identified from the data on the evolution of the volume of methane produced over time during a batch: the degradation kinetic (k_i) and the initial substrate concentration ($S_i(0)$). In practice, the identification procedure (that is described below) is carried out under two constraints, namely:

- Constraint 1: Total methane produced = $\sum S_i(0)$, which is known. Thus, if $i-1$ initial sub-fractions are known, the last one can be deduced;
- Constraint 2: Since it is assumed that there is no longer any substrate at the end of the batch (say at point of time T), then, if the slowest biodegradable sub-fraction is noted S_n , and knowing that $S_n(T)=0$, then k_n can be computed if $S_n(0)$ is known.

These two constraints enable the number of unknowns to be reduced from $2*n$ to $2*(n-1)$.

The algorithm used to identify $S_i(0)$ and the k_i ($i=1 \dots n-1$) is as follow:

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

- 1- Initialize $S_i(0)$ and k_i in such a way that constraints 1 and 2 are satisfied;
- 2- Simulate the dynamic system (30) – (35) for $t=0\dots T$;
- 3- Compute the optimization criterion

$$J = \sum_{j=1}^M (\text{Vol}_{\text{gaz}}^{\text{measured}}(t_j) - \sum_{k=1}^n \text{Vol}_k(t_j))^2 \quad \text{Eq(38)}$$

where M is the number of measurement instants;

4- Depending on the value of J , update the values of $S_i(0)$ and k_i under constraints 1 and 2.

5- Go back to step 2 until J is smaller than a given value or until it does no longer change. For the present work, we used matlab R2008 software with the constrained fmincon. Algorithms to solve this nonlinear problem are numerous functions of the optimization package.

2.7. Sampling and analysis

The various parameters such as pH, solids, COD and total alkalinity were measured following standard methods, APHA (2005). Gas composition was measured using a Perkin Elmer Clarus 480 Gas Chromatograph. The following gases were measured: CO₂, H₂S, O₂, N₂ and CH₄. This apparatus was made up of three columns: the capillary column RtUBond (30m * 0.32mm * 10µm) for separating the CO₂ and H₂S; the capillary column RtMolsieve 5A (30m * 0.32mm * 30 microns) permitted the separation of the gas into H₂, O₂, N₂ and CH₄ and the SiOH column. The carrier gas was Helium. The temperatures were 65 °C for the oven and 200°C for both the injector and detector. The detection of gaseous compounds was done using a thermal conductivity detector. The volume of injected biogas was 200 µL. The calibration was done with a standard gas composed of 25% CO₂, 0.1% H₂S, 0.5% d'O₂, 10% N₂ and 64% CH₄.

Volatile Fatty Acid (VFA) concentration was measured using a gas chromatograph Perkin Elmer CPG Clarus 580 (GC-580) equipped with a detector. The sample was filtered from the liquid phase and then mixed with an equal volume of internal standard as a reference for calculation of the concentrations of the solution. The calibration range was made from a mixture of six acids (standard solution): acetic (C2), propionic (C3), butyric (C4), isobutyric (iC4), valeric (C5) and isovaleric (iC5).

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

The soluble phase was separated from the biomass in suspension by centrifugation using a Beckman J2-MC or Beckman Coulter. The conditions of centrifugation were 15,000 rpm for 15 minutes at 19°C. The resulting supernatant constituted soluble phase and the residual pellet the particulate phase. The soluble fraction was used to the determinate VFA and COD while the pellet was used for the measurement of TS and VS.

3. Results and discussion

3.1. Main features of the developed protocol

The protocol presented in Materials and Methods was developed in order to assess not only the BMP of substrates but, also, their degradation kinetics in serial-batch reactors. The aim was to create a substrate database including both the BMP and the degradation kinetics of each substrate measured, using an inoculum of the same origin.

This protocol differs in several points from the protocols generally used for BMP measurements such as those described by the IWA specialist group and several other authors (Adani *et al.*, 2001; Angelidaki *et al.*, 2009; Angelidaki and Sanders, 2004; Chynoweth *et al.*, 1993; Eleazer *et al.*, 1997; Hansen *et al.*, 2004; Owen *et al.*, 1979). The first feature of the new protocol is the implementation of consecutive batches including an initial acclimation period. Indeed, several successive batches (5 to 8) are processed one after the other and a new batch starts by the addition of substrate. The last batch is used for the determination of BMP and kinetic parameters i.e. after the biomass has become acclimated to the new substrate. In fact, experiments carried out with successive batches have shown that the rate of biogas production during the very first batches is quite different from that in subsequent batches (Martinez-Sosa *et al.*, 2009). For this reason, several successive batches are processed one after the other until a repeatable result is obtained; the last batch is used for determining the parameters. In these experimental conditions, no lag phase was observed at the beginning of the batches with the exception of the first batch of some substrates. An example of successive batches is presented in Figure 15, with mango as the substrate.

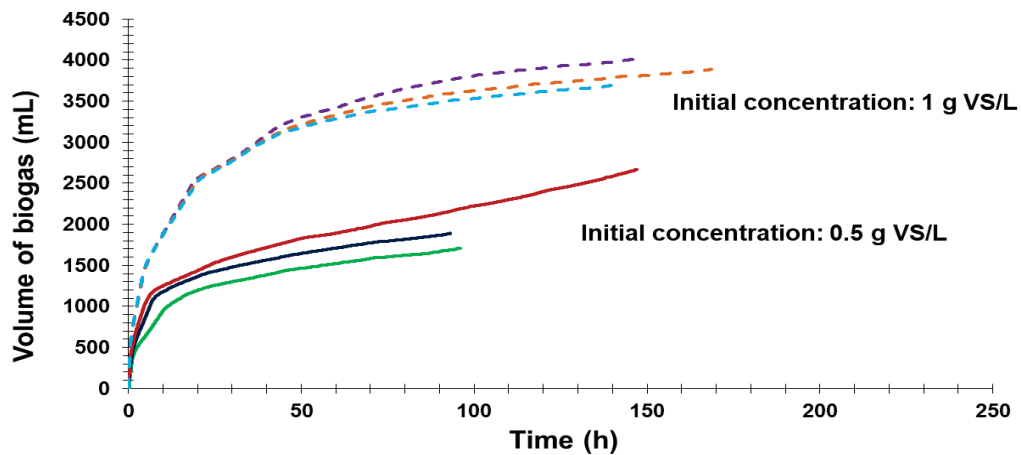


Figure 15 : Evolution over time of biogas production in successive batches for the mango substrate

The second main characteristic of the protocol is the use of a low S_0/X_0 ratio, with the addition of 1 to 2 g VS/L of substrate (after the acclimation batches) in a reactor with a sludge concentration of about 13 g VSS/L, corresponding to S_0/X_0 ratios in the range 0.08 – 0.15 g VS/ g VSS. This ratio is much lower than that used in BMP protocols where values in the range 0.3 – 1 or even 2 g VS/ g VSS are generally used (Angelidaki *et al.*, 2009). Low S_0/X_0 ratios are used in order to ensure a fairly short reaction time and, hence, short batch durations (4 to 7 days) which further ensure a short time between two successive batches, generally 1 week or even less. This makes it possible to have batches coming one after the other without loss of biomass activity which can occur if the time interval between two batches is too long. However, for slowly biodegradable substrates, the time between two batches can be longer. Furthermore, the low S_0/X_0 ratios used are close to the ratios used in digesters at industrial scale run in a continuous mode.

Finally, in order to obtain a high volume of biogas and increase the accuracy of measurements, laboratory-scale reactors with a high working volume (6 L) were used along with Ritter milligas counters. As a consequence, the total quantity of substrate added in the final batches was 6 or 12 g VS which is much higher than the quantities generally used in BMP protocols. Furthermore, the use of Ritter milligas counters made it possible to follow biogas production online with a very high accuracy. Indeed, biogas produced was measured every 3 mL with a data acquisition frequency of 2 minutes. Three mL of biogas correspond to the degradation of about 5 mg of COD in the 6 L reactor, representing the degradation of less than 1 mg/L of COD.

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

3.2. Assessment of methane potential and organic degradation rate of solid waste

The products studied were chosen to cover a wide range of substrates with different characteristics and composition. In total, 50 different particulate substrates, classified into 9 categories, were characterized using our newly developed protocol. The main results are summarized, firstly, in Table 5 which presents the TS and VS content of the 50 substrates and the results of their anaerobic biodegradation in batch mode (BMP in mL CH₄/g VS, methane yield in mL CH₄/g raw mass and specific organic degradation rate in g VS/g VSS.d) and, secondly, in figure 16 which gives a synthetic view of the BMP and the specific organic degradation rate of each substrate. Table 6 gives a comparison of the BMPs evaluated in this work with data from the literature.

Table 5 : Characterization of particulate substrates: TS, VS, BMP, methane yield and specific organic degradation rate at 80%

Substrate	Category	TS (g/g)	VS (g/g)	BMP		Methane yield (mLCH ₄ /g Raw solids)	Specific organic degradation rate at 80% (gVS/g VSS.d)
				(mL VS)	CH ₄ /g		
Peach	Fruit/Vegetable	0,108	0,104	334		35	0,079
Grape	Fruit/Vegetable	0,206	0,201	316		64	0,081
Apple	Fruit/Vegetable	0,136	0,127	355		45	0,058
Orange	Fruit/Vegetable	0,146	0,141	320		45	0,104
Mango	Fruit/Vegetable	0,137	0,133	306		41	0,053
Banana	Fruit/Vegetable	0,18	0,17	361		61	0,035
Pineapple	Fruit/Vegetable	0,128	0,124	232		29	0,023
Green cabbage	Fruit/Vegetable	0,1	0,092	305		28	0,027
Potato	Fruit/Vegetable	0,205	0,196	289		57	0,024
Carrot	Fruit/Vegetable	0,12	0,112	309		35	0,078
Lettuce	Fruit/Vegetable	0,043	0,033	246		8	0,042
Tomato-1	Fruit/Vegetable	0,056	0,051	347		18	0,073
Tomato-2	Fruit/Vegetable	0,047	0,042	373		16	0,062
Cauliflower	Fruit/Vegetable	0,08	0,072	299		22	0,041
Zucchini	Fruit/Vegetable	0,056	0,051	344		18	0,074
Chayote	Fruit/Vegetable	0,07	0,066	367		24	0,029
Napier grass	Other plant product	0,13	0,11	255		28	0,038
Grass cuttings	Other plant product	0,3	0,26	243		63	0,04
Wheat straw	Other plant product	0,911	0,865	201		194	0,021
Grape marc	Vegetable by-products from agri-food processes	0,349	0,325	208		68	0,1
Coconut meal	Vegetable by-products from agri-food processes	0,883	0,823	262		215	0,022
Sunflower meal	Vegetable by-products from agri-food processes	0,89	0,83	197		163	0,025
Rape meal	Vegetable by-products from agri-food processes	0,879	0,804	239		192	0,037
Beet pulp	Vegetable by-products from agri-food processes	0,264	0,237	285		68	0,036
Cooked pastas	Cooked cereal product	0,309	0,304	293		89	0,049
Cooked rice	Cooked cereal product	0,445	0,439	372		163	0,046
French bread	Cooked cereal product	0,886	0,861	295		254	0,05
Ground beef (5 % fat)	Animal product	0,261	0,251	340		85	0,066
Coalfish	Animal product	0,182	0,17	416		71	0,048
Pork fat	Animal product	0,863	0,86	656		564	0,011
Cattle manure-1	Animal manure	0,307	0,26	177		46	0,025
Cattle manure-2	Animal manure	0,241	0,18	70		13	0,031
Cattle manure-3	Animal manure	0,235	0,206	212		44	0,03
Chicken manure	Animal manure	0,209	0,163	286		47	0,059
Pig manure	Animal manure	0,04	0,023	106		2	0,047
Tank sediment (rape seed oil)	By-product from refining of vegetable oil	0,53	0,49	540		265	0,077
Tank sediment (sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil	0,94	0,89	611		544	0,041
Used Winterization earth (Sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil	0,89	0,55	664		365	0,026
Sopastock (sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil	0,525	0,44	705		310	0,039
Sopastock (rape seed oil)	By-product from refining of vegetable oil	0,655	0,6	283		170	0,101
Condensate (sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil	0,99	0,99	426		422	0,035
Condensate (palm oil)	By-product from refining of vegetable oil	1	1	504		504	0,057
Skimmings of aeroflotation-1	By-product from refining of vegetable oil	0,092	0,078	409		32	0,044
Skimmings of aeroflotation-2	By-product from refining of vegetable oil	0,055	0,019	417		8	0,013
Gum	By-product from refining of vegetable oil	0,38	0,355	866		307	0,047
Edible sunflower oil	By-product from refining of vegetable oil	1	1	691		691	0,004
Sludge from an aerobic lagoon	Sludge from wastewater treatment	0,024	0,019	126		2	0,013
Sludge from WWTP	Sludge from wastewater treatment	0,041	0,032	270		9	0,067
Dry food pellets for guinea pigs	Miscellaneous products	0,927	0,854	231		198	0,025
Micro-algae	Miscellaneous products	0,018	0,016	146		2	0,073

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

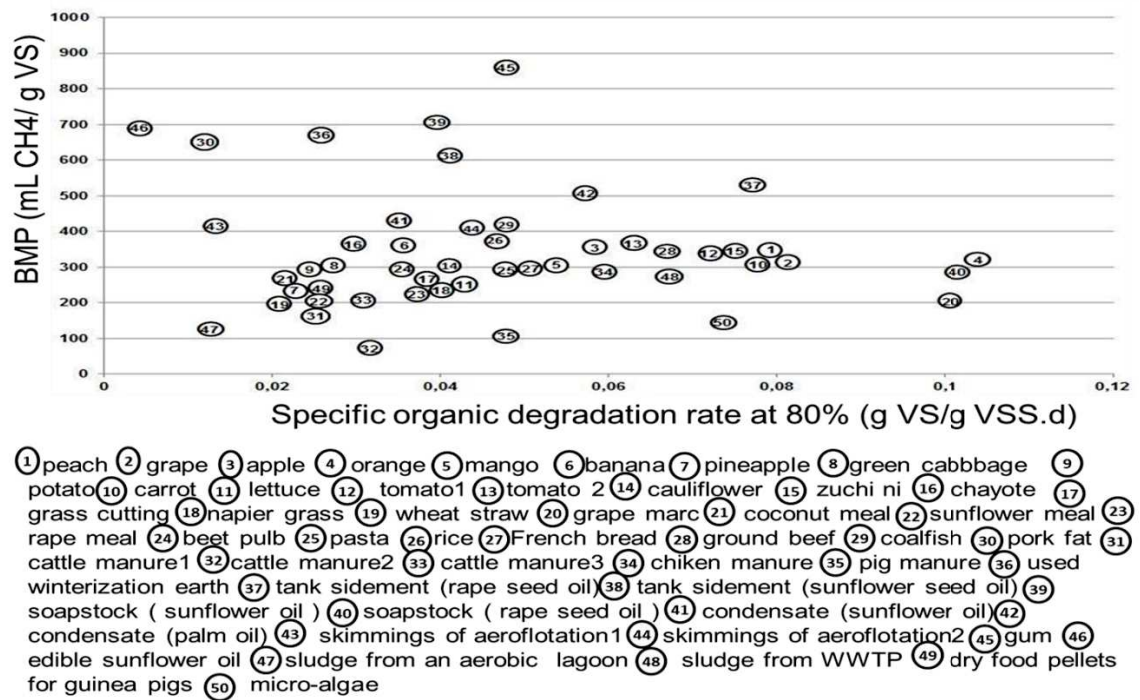


Figure 16 : Representation of the BMP over the specific degradation rate at 80% for the processed 50 substrates

3.2.1. Fruit and vegetable

Sixteen fruits and vegetables were characterized. The whole fruit or vegetable was used, including the pulp, seeds and skin. The average composition of the fruit and vegetables from the data base created by Aprifel (2017) shows that carbohydrates are the major components of most of the fruit and vegetables studied and this fraction represents, on average, 62% +/- 20%. Fibers represent 18 % +/- 10 %, on average. However, for some fruits or vegetables, the fiber content may be higher since the whole product including the skin was used. The minimum BMP measured was 232 mL CH₄/g VS for pineapple while the maximum was 373 mL CH₄/g VS for tomato-2. However, most of the samples showed a fairly close BMP. Indeed, 80% of the fruit and vegetables had a BMP in the range 300 – 375 mL CH₄/g VS. Degradation rates showed much greater variability and were in the range 0.023 – 0.104 g VS/g VSS.d. Oranges had the highest degradation rate (0.104 g VS/g VSS.d) with almost no slowly biodegradable fraction, which suggests that the skin was probably not degraded during

the batch treatment. No clear correlation was found between the carbohydrate or fiber content and the BMP or the degradation rate.

The BMP has been analyzed by several authors using whole or part of fruit and vegetables and the data for 13 fruits and vegetables are reported in Table 6. The results between this work and the published results are generally close: the average values for the 13 samples in our study were 311 ± 40 and 302 ± 59 mL CH₄/g VS in the literature (Buffiere *et al.*, 2006; Gunaseelan, 2004; Labatut *et al.*, 2011; Rani and Nand, 2004; Raposo *et al.*, 2012).

3.2.2. Other plant products

In addition to fruits and vegetables, three other plant products were investigated: napier grass, grass cuttings and straw. All three samples had very similar features, with a low BMP (200 to 260 mL CH₄/g VS) and low degradation kinetics (0.020 – 0.040 g VS/g VSS.d). It is noteworthy that lettuce had BMP and degradation kinetics very close to those of grass cuttings and Napier grass to the point that differentiating the three substrates using only these two parameters is not possible.

Chynoweth *et al.*, (1993) made an extensive study of napier grass and reported 17 measurements of BMPs on different whole plants. He found values in the range 191 – 322 mL CH₄/g VS, with an average value of 276 mL CH₄/g VS, which is in agreement with our result (255 mL CH₄/g VS). However, Gunaseelan, (2004) found much higher values using specific parts of the plant, with 372 mL CH₄/g VS for lamina and 342 mL CH₄/g VS for sheaths.

In an overview paper, Raposo *et al.* (2012) reported BMP of grass from different publications with four values in the range 267 – 388 mL CH₄/g VS and one low value of 128-144 mL CH₄/g TS. Appels *et al.* (2011) found values in the range 290-320 mL CH₄/g VS for grass. These results from the literature show that our results were in the lower range of values generally reported for grass.

For straw, the value found in our study (201 mL CH₄/g VS) matches well the data observed by Ferreira *et al.* (2014, 2013) of 226-239 mL CH₄/g VS.

3.2.3. Plant by-products from agri-food processes

Five plant by-products have been characterized from different production processes: vegetable oil (sunflower, rape and coconut meal), beet sugar (beet pulp), and wine production (grape marcs). The residues called “meal” (or cake) are by-products from the extraction of vegetable oils. Sunflower and rape meal are the solid residues obtained after the trituration of

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

sunflower and rape seeds. Coconut meal is the solid residue after the extraction of oil from the coconut flesh removed from the shell. Beet pulp is the residual by-product of the production of sugar from sugar beet. Grape marc is made-up of the solid fraction which remains after pressing the grapes to extract the juice. It contains the skins, pulp, seeds and stems of the fruit.

Table 5 shows that all 5 plant by-products had a rather low BMP, between 200 and 300 mL CH₄/g VS, indicating a medium to low biodegradability. These by-products are mostly made-up of structural plant residues, as the raw products were processed more or less thoroughly to remove the molecules of interest (oil or sugar), which explains their fairly low BMP.

From a kinetic point of view, the 3 types of meal and beet pulp had low degradation rates, with values between 0.021 and 0.037 g VS/g VSS.d. Grape marc behaved very different and its degradation rate was much faster (0.100 g VS/g VSS.d). This result and the low BMP of grape marc can be explained by the degradation of only the more easily biodegradable constituents of the grape marcs (skins and pulp) whereas the more solid parts (seeds and stems) were hardly degraded.

Several authors have measured the BMP of sunflower meal and the results are very close to our results (197 mL CH₄/g VS). Indeed, Raposo *et al.* (2009) found a methane yield of 480 mL CH₄/g VS_{removed} which, with 40% of VS removal, corresponds to a BMP of 192 mL CH₄/g VS. Monlau *et al.* (2013, 2012) reported values of 195 and 228 mL CH₄/g VS in two different studies. Caramiello *et al.* (2012) reported a BMP of 175 mL CH₄/g VS for grape marc which confirms well to the results of this study (208 mL CH₄/g VS).

3.2.4. Cooked cereal products

The three cooked products of plant origin which were characterized (rice, and pasta) showed very similar behavior. The 2 products made from wheat flour gave identical results, with the same BMP (295 mL CH₄/g VS) and the same degradation rates (0.050 g VS/g VSS.d). Cooked rice had the same degradation rate but a slightly higher BMP (372 mL CH₄/g VS). The BMP measured by Labatut *et al.* (2011) for plain pasta (326 mL CH₄/g VS) was quite close to the value we found (293 mL CH₄/g VS). As for boiled rice, Cho *et al.* (1995) found a value 20 % lower.

3.2.5. Animal products

Ground beef at 5% fat and coalfish were used in order to assess the behavior of substrates containing mostly proteins. Protein was in their main constituent, with 196 g

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

proteins/kg and 182 g proteins/kg, respectively, for ground beef and coalfish. Fat content was 47 g/kg for ground beef and 10 g for coalfish. Both protein-rich substrates had quite close results with a fairly high BMP of 340 and 416 mL CH₄/g VS, respectively for ground beef and coalfish, and medium degradation rates of 0.066 and 0.048 g VS/g VSS.d. The third animal product was pure pork fat which behaved very differently, with a high BMP (656 mL CH₄/g VS) but a very low degradation rate (0.011 g VS/g VSS.d).

Mshandete *et al.* (2004) measured a BMP of 390 mL CH₄/g VS for fish waste (offals, scales, gills and rinsing water) which is very close to the value found for coalfish (416 mL CH₄/g VS). For pork fat, the value of 900 mL CH₄/g VS given by Hansen *et al.* (2004) is much higher than the value found in this study (656 mL CH₄/g VS). However, in the same study, this author reported a value of 800 mL CH₄/g VS for oil which is not in agreement with the BMP measured in this work (691 mL CH₄/g VS) or with the value of 649 mL CH₄/g VS found by Labatut *et al.* (2011). Such results suggest that the values reported by might be slightly over-estimated.

3.2.6. Animal Manure

Three kinds of manure were evaluated: pig, poultry and cattle manure, with 3 different samples for the last substrate. Pig manure had a low BMP with 106 mL CH₄/g VS. Chicken manure had quite a high BMP with 286 mL CH₄/g VS, in agreement with Salminen and Rintala (2002) who reported BMPs in the range of 200-300 mL CH₄/g VS for poultry manure. Both types of manure had medium degradation rates. All three samples of cattle manure had similar but low degradation rates (0.025-0.031 g VS/g VSS.d), indicating that cattle manure can be classified as a slowly-biodegradable substrate. BMPs of cattle manure were quite different, with 2 samples having a close BMP (177 and 201 mL CH₄/g VS) while the BMP of the third was much lower (70 mL CH₄/g VS). It is well documented in the literature that results for cattle manure can vary greatly, depending on several factors. For example, Labatut *et al.* (2011) reported BMPs in the range 127-329 mL CH₄/g VS with an average value of 243 ± 60 mL CH₄/g VS from 47 individual BMP assays performed on manure samples from six different dairy farms at various times of the year. The wide range of results can be explained by the highly variable nature of cattle manure which depends on various parameters such as: breed, age, diet, management practices. In France, for example, cattle manure often contains a high fraction of straw which might not be the case for manure from other European countries. BMPs from samples 1 and 3 were fully in the range of results reported by Labatut *et al.* (2011) whereas, sample 2 had a very low BMP which can be explained by the fact that the

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

sample came from an old manure which had already undergone significant aerobic degradation. This is underlined by the VS/TS ratios of 85% and 88%, respectively, for samples 1 and 3 but only 75% for sample 2, indicating a low VS fraction.

3.2.7. By-product from production of vegetable oil

BMPs and degradation rates were assessed for 11 products or by-products which are rich in fat. One pure sunflower oil sample and 10 by-products from the refining of plant oil were analyzed (the percentage of fat (compared to TS) is indicated in brackets): used winterization earth, 2 tank sediments from the storage of rape seed (78%) and sunflower (76%) oils, 2 soapstocks from the refining of sunflower (97%) and rape seed (60%) oils, 2 deodorizing condensates from sunflower (97%) and palm (99%) oils, 2 skimmings of aeroflotation of the effluents (65% and 95%), 1 gum from physical refining (87%).

These substrates gave results in a wide range for both their BMP (283 - 866 mL CH₄/g VS) and specific degradation rate (0.004 - 0.100 g VSS/g VS.d). The main trend that stands out from the results is that the BMPs were significantly higher (556 +/- 170 mL CH₄/g VS, on average) than those of the other substrates, except pork fat.

3.2.8. Sludge from WW treatment

Two sludges from two different domestic wastewater treatment systems were investigated. One sludge, sampled at the outlet of an anaerobic lagoon managed with a very low organic loading rate, was a mix of bacterial and algal biomass. The second sludge was sampled at an activated sludge plant and was a mix of primary and secondary sludge. The sludge from the lagoon had a low anaerobic biodegradability indicated by both a low BMP (126 mL CH₄/g VS) and a very low degradation rate (0.013 g VS/g VSS.d). The activated sludge had a much higher degradation rate (0.067 g VSS/g VS.d) and a BMP of 270 mL CH₄/g VS which was fully in agreement with values reported in the literature for this kind of substrate: for example, 146 to 351 mL CH₄/g VS_{fed} was reported by Kepp and Solheim (2000) or 206 to 427 mL CH₄/g VS_{fed} reported by Mottet *et al.* (2010).

3.2.9. Miscellaneous products

Dry food pellets for guinea pigs had both a low BMP (231 mL CH₄/g VS) and a low degradation rate (0.025 g VS/g VSS.d). These results are quite close to those of substrates such as meal from production processes, straw and cow manure.

One sample of micro-algae was studied. It possessed a very low BMPs (< 150 mL CH₄/g VS) in accordance with Passos *et al.* (2013) and Alzate *et al.* (2012).

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

3.2.10. Overview of the comparison with data from the literature

The comparison of BMP measurements from the literature is always difficult as several interlaboratory studies using exactly the same substrates showed quite high variability in their results and a strong influence of the laboratory where the tests were carried out (Porqueddu *et al.*, 2013; Raposo *et al.*, 2011; Cresson *et al.*, 2015)

Even so, a comparison was done of the BMPs measured in this work using our newly-developed protocol in 6L reactors with data from the literature for 32 substrates (Table 6). The results are not significantly different: the average BMP for the 32 substrates in this work was 315 ± 122 mL CH₄/g VS and that from the literature was 325 ± 141 mL CH₄/g VS. Of course, data for some individual substrates might be significantly different but this can be attributed to high variability in certain substrates such as cattle manure for example.

Table 6 : Comparison of BMPs from successive batches experiments with corresponding results in the literature

Substrate	BMP	BMP	Author	Comment
	From this study	From literature		
	(mL CH ₄ /g VS)	(mL CH ₄ /g VS)		
Peach	334	261	(Ferrer <i>et al.</i> , 2014)	Stored 3 weeks at room temperature to simulate non-marketable products
Grape	316	231	(Lesteur <i>et al.</i> , 2010)	
Apple	355	317	(Buffiere <i>et al.</i> , 2006)	Fresh apple waste
Orange	320	297	(Buffiere <i>et al.</i> , 2006)	Citrus peel, mostly orange
Mango	306	454	(Lesteur <i>et al.</i> , 2010)	Mango peel
Banana	361	289	(Buffiere <i>et al.</i> , 2006)	Banana peel
Pineapple	232	225,5*	(Rani and Nand, 2004)	
Green cabbage	305	257	(Labatut <i>et al.</i> , 2011)	
		277	(Cho <i>et al.</i> , 1995)	
		309	(Gunaseelan, 2004)	Cabbage leaves
		291	(Gunaseelan, 2004)	Cabbage stems
Potato	289	335	(Labatut <i>et al.</i> , 2011)	
		390	(Buffiere <i>et al.</i> , 2006)	Potato peeli
		267	(Gunaseelan, 2004)	Potato peel
Carrot	309	388	(Gunaseelan, 2004)	Carrot peelings
		309	(Gunaseelan, 2004)	carrot petiole
		310	(Raposo <i>et al.</i> , 2012)	
Lettuce	246	294	(Buffiere <i>et al.</i> , 2006)	Lettuce residues stored 3 weeks at room temperature to simulate non-marketable products
Tomato-1	347	277	(Gunaseelan, 2004)	
Tomato-2	373	211-384	(Gunaseelan, 2004)	Whole rotten tomatoes, 2 varieties
Cauliflower	299	190	(Gunaseelan, 2004)	Cauliflower leaves
		331	(Gunaseelan, 2004)	Cauliflower stems
Napier grass	255	372	(Gunaseelan, 2004)	Lamina
		342	(Gunaseelan, 2004)	Sheath
		276	(Chynoweth <i>et al.</i> , 1993)	17 samples of whole napier
Grass cuttings	243	388	(Buffiere <i>et al.</i> , 2006)	Harvested grass (for liter)
		290-320	(Appels <i>et al.</i> , 2011)	
Wheat straw	201	226-239	(Ferreira <i>et al.</i> , 2014, 2013)	
Grape marc	208	175	(Caramiello <i>et al.</i> , 2012)	
Sunflower meal	197	192	(Raposo <i>et al.</i> , 2009)	
		195	(Monlau <i>et al.</i> , 2013)	
		228	(Monlau <i>et al.</i> , 2012)	
Cooked pasta	293	326	(Labatut <i>et al.</i> , 2011)	
Cooked rice	372	294	(Cho <i>et al.</i> , 1995)	
Coalfish	416	390	(Mshandete <i>et al.</i> , 2004)	Offals, scales, gills and rincing water
Pork fat	656	900	(Hansen <i>et al.</i> , 2004)	
Catlle manure-1	177			
Catlle manure-2	70			
Catlle manure-3	212	243	(Labatut <i>et al.</i> , 2011)	Dairy manure
Chicken manure	286	200-300	(Salminen and Rintala, 2002)	
Skimmings of aeroflottation-1	409	402	(Labatut <i>et al.</i> , 2011)	Suspended FOG
Skimmings of aeroflottation-2	417	413	(Labatut <i>et al.</i> , 2011)	Settled FOG
Edible sunflower oil	691	649	(Labatut <i>et al.</i> , 2011)	Used vegetable oil
		800	(Hansen <i>et al.</i> , 2004)	Used vegetable oil
Sludge from WWTP	270	146-351	Kepp and Solheim, 2000	
		206-427	(Mottet <i>et al.</i> , 2010)	
Micro-algae	146	188	(Alzate <i>et al.</i> , 2012)	
		117*	(Passos <i>et al.</i> , 2013)	

*Values calculated from reference data

3.3. *Compartmentalization of the organic matter based on kinetics*

The aim of compartmentalization was to divide the organic matter of a substrate into different sub-fractions having different degradation kinetics in order to take into account such information in the modelling of anaerobic digestion and, in particular, in the modelling of methane production. In this way, a substrate is the sum of several sub-fractions, each with different degradation kinetics and which will behave differently from a degradation perspective. The most rapidly-biodegradable sub-fraction will be eliminated fast after being fed into an anaerobic reactor while the slowly-biodegradable sub-fraction will be eliminated much more slowly with a risk of accumulation of this sub-fraction in the reactor for high organic loading rates. The information provided by the compartmentalization can help in for the simulation of methane production in a digester but, also, in the design of anaerobic digesters (optimization of the mix of co-substrates, choice of the OLR to apply, ...).

The accumulated volume of methane produced over time during experimental batch processing was used to divide the organic matter of the substrate into sub-fractions or compartments (S_i), each having different degradation rates (k_i), with the hypothesis that the degradation of each sub-fraction follows zero order kinetics. A fractionation into 2, 3 and 4 compartments was assumed and compared. In order to determine the optimal number of compartments, models based on the fractionation of the organic matter into 2, 3 and 4 compartments, respectively, were used to simulate the experimental methane production curve in batch. A modelling quality index was calculated as the sum of the absolute value of the difference between the model and the data divided by the number of data points (least square method). An average index was calculated for all the substrates in order to compare the fractionation into 2, 3 and 4 compartments. Compared to the model based on 2 compartments, models with the fractionation into 3 or 4 compartments improved the modeling of the experimental curve and, also, the difference between the model and the data divided by the number of data points decreased from 98 for model with 2 sub-fractions to 44 and 42, respectively, for models with 3 and 4 sub-fractions (data not shown), on average for all the substrates treated. Thus, it can be concluded that for most of the substrates, the compartmentalization into 3 sub-fractions is much better than into 2 but the compartmentalization into 4 sub-fractions does not significantly improve the fitting. Moreover, 4 sub-fractions render the model more complex. This result was in agreement with Poggio *et al.* (2016) reporting that in general an increased fractionation model complexity led to better fit but with increased uncertainty. Hence, a distribution of the organic

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

matter of solid substrates into 3 compartments with decreasing kinetics parameters was selected. The evolution for a given substrate of the volume of methane produced over time from a batch results from the simultaneous degradation of each of the 3 sub-fractions, until the biodegradable organic matter added is exhausted. However, compartmentalization into 2 sub-fractions gave good results for 3 substrates (wheat straw, cooked rice and soapstocks from sunflower oil) and even with only one fraction for edible sunflower oil.

Table 7 summarizes the results of the compartmentalization for the 50 substrates, with $S_i(0)$ and kinetics parameters k_i estimated from the total accumulated methane production curve for the entire batch. $S_i(0)$ for each compartment is expressed in % of each sub-fraction relative to the whole substrate (S). The degradation rates k_1 , k_2 and k_3 were in the range 300-52 mL CH₄/h, 91-2.5 mL CH₄/h and 23-1 mL CH₄/h with average values of 148 +/- 55 mL CH₄/h, 32 +/- 23 mL CH₄/h and 9.3 +/- 6.1 mL CH₄/h, respectively. A Student test showed that k_1 , k_2 and k_3 values were statistically different for each substrate. Indeed, for the t-tests comparing k_1 - k_3 , k_1 - k_2 and k_2 - k_3 , the t-test values were, respectively, 13.61, 16.87 and 7.92 which are higher than the t-Student value restricted between 2 and 2.021 for a 95% confidence interval with an appropriate degree freedom of 45.

The distribution of the organic matter into 3 sub-fractions was: 2 to 70% for S_1 , 1 to 82% for S_2 and 8 to 100% for S_3 , with average values of 29% +/- 11%, 41% +/- 15% and 33% +/- 18%, respectively.

k_i and $S_i(0)$ are characteristics specific to each substrate and the results show considerable differences between the substrates. However, some trends can be highlighted. For example, for most of the substrates, the 2 sub-fractions with the average to low degradation rates (k_2 and k_3) often made up the main the dominant part of the organic matter (30 to 100 %), with 73 % +/- 16% on average. Secondly, some substrates had a very low proportion of rapidly-biodegradable organic matter. This is shown either by a low k_1 , as for zucchini, for example, with k_1 of 82 mL CH₄/h; or by a low S_1 sub-fraction, like for lettuce with k_1 of 158 mL CH₄/h but S_1 of only 9%. Thirdly, some substrates had quite a high proportion of both rapidly-biodegradable organic matter, with high k_1 , and high S_1 , and very slowly-biodegradable organic matter with very low k_2 and k_3 and a quite high $S_2 + S_3$. This kind of substrate can be illustrated by the apple, with k_1 of 192 mL CH₄/h and S_1 of 70% but with a remaining 30% of its organic matter with a degradation rate below 8 mL CH₄/h; or similarly, by grass cuttings, with a k_1 of about 200 mL CH₄/h and S_1 of 34%, but with 66 % of the organic matter with a very low degradation rate (below 11 mL CH₄/h).

Figure. 17 shows an example of the use of the data from compartmentalization for modeling the degradation of the substrate “carrot”. Figure. 17.a shows the comparison of the actual experimental data for the cumulated production of methane with the modelled curve which was reconstructed using the 3 sub-fractions of the substrate $S_i(0)$ (27.4%, 46.3% and 26.4% for $S_1(0)$, $S_2(0)$ and $S_3(0)$, respectively) and its 3 kinetics parameter k_i (161, 44 and 12.2 mL CH₄/h for k_1 , k_2 and k_3 , respectively) at an initial substrate concentration $S(0)$ of 1 g VS/L and a reactor volume of 6L. This figure shows that the model fits to the experimental data quite well and the sum of the absolute value of the difference between the model and the data divided by the number of data points (least square method) was 19.96. Another interesting point from the compartmentalization is that it is possible to simulate the specific evolution of each compartment over time as shown in figure 17.b. Indeed, this figure represents the individual evolution over time of each of the 3 biodegradable sub-fractions. It then becomes possible to evaluate the risk of substrate accumulation in the digester linked to the presence of the slowly-biodegradable matter.

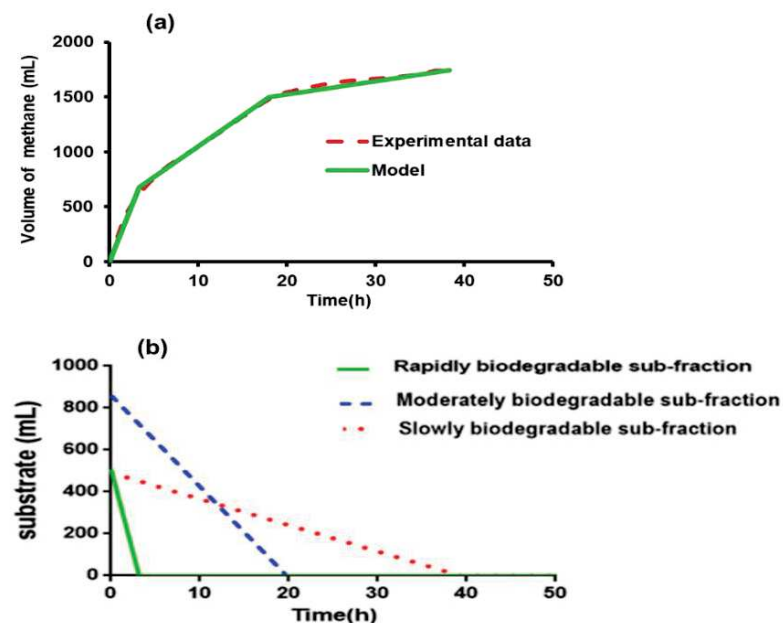


Figure 17 : Assessment of kinetics parameters ($S_i(0)$, k_i) with the simulation of the batch curve for the carrot substrate: a) The model and the experimental result in batch mode b) The evolution over time of the three biodegradable sub-fractions

Finally, statistical analysis were performed using Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Square (PLS) in order to classify the different substrates processed according to the kinetic parameters identified by the developed model, the BMPs and the origin. No clear correlation was found between the substrate origin and BMPs and kinetics.

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

The established data base gives important information on the biodegradability and the degradation kinetics of 50 solid residues. This information is of major importance for the design offices and the operators of co-digestion units for the dimensioning of the units and for the optimization of substrate mixtures and of the operation of the reactors. Furthermore, the data reported in this paper can be used for modelling purposes taking into consideration the fractionation of the organic matter into rapidly, moderately and slowly biodegradable sub-fractions.

Table 7 : Kinetic parameters ($S_i(0)$, k_i) with compartmentalization of the organic matter into rapidly-, moderately- and slowly-biodegradable sub-fractions

Substrate	Category	k_1	k_2	k_3	$S_1(0)$	$S_2(0)$	$S_3(0)$
		(mLCH ₄ /h)	(mL CH ₄ /h)	(mL CH ₄ /h)	%	%	%
Peach	Fruit/Vegetable	204	51	12,9	39,5	41,4	19,1
Grape	Fruit/Vegetable	166	47	7,3	41,0	47,4	11,6
Apple	Fruit/Vegetable	192	8	2,1	69,8	21,8	8,4
Orange	Fruit/Vegetable	202	70	17,5	24,5	39,4	36,1
Mango	Fruit/Vegetable	180	9	4,7	34,0	34,8	31,3
Banana	Fruit/Vegetable	182	34	5,5	36,5	35,9	27,6
Pineapple	Fruit/Vegetable	146	7	1,2	57,8	25,9	16,3
Green cabbage	Fruit/Vegetable	146	53	14,0	28,7	28,0	43,3
Potato	Fruit/Vegetable	111	21	7,8	21,5	67,9	10,6
Carrot	Fruit/Vegetable	161	44	12,2	27,4	46,3	26,4
Lettuce	Fruit/Vegetable	158	49	18,3	9,3	30,8	59,9
Tomato-1	Fruit/Vegetable	247	63	11,9	33,0	43,3	23,7
Tomato-2	Fruit/Vegetable	188	31	14,3	36,9	30,6	32,5
Cauliflower	Fruit/Vegetable	174	53	10,9	23,0	39,3	37,8
Zucchini	Fruit/Vegetable	82	42	8,7	31,2	45,3	23,5
Chayote	Fruit/Vegetable	131	22	9,0	26,5	30,1	43,4
Napier grass	Other plantproduct	160	12	6,1	28,8	36,0	35,2
Grass cuttings	Other plant product	204	11	5,4	34,0	34,7	31,2
Wheat straw	Other plant product		13	6,7		40,9	59,1
Grape marc	Vegetable by-products from agri-food processes	182	25	4,1	60,5	24,0	15,5
Coconut meal	Vegetable by-products from agri-food processes	86	33	6,8	21,3	35,9	42,8
Sunflower meal	Vegetable by-products from agri-food processes	299	3	1,3	36,2	32,1	31,7
Rape meal	Vegetable by-products from agri-food processes	226	12	5,4	31,2	33,8	35,0
Beet pulp	Vegetable by-products from agri-food processes	118	43	21,9	5,0	1,0	94,1
Cooked pastas	Cooked cereal product	146	26	6,5	26,1	49,6	24,3
Cooked rice	Cooked cerealproduct		41	8,4		74,7	25,3
French bread	Cooked cereal product	147	71	8,7	10,3	62,8	26,9
Ground beef (5 % fat)	Animal product	91	47	13,9	16,3	53,9	29,7
Coalfish	Animal product	91	34	20,3	22,0	36,2	41,8
Pork fat	Animal product	73	17	8,7	13,7	33,7	52,6
Cattle manure-1	Animal manure	113	4	3,2	24,8	51,7	23,5
Cattle manure-2	Animal manure	163	5	2,2	27,1	38,7	34,2
Cattle manure-3	Animal manure	136	17	3,3	24,4	52,3	23,3
Chicken manure	Animal manure	110	28	11,7	21,5	42,0	36,5
Pig manure	Animal manure	70	5	2,2	50,2	27,7	22,0
Tank sediment (rape seed oil)	By-product from refining of vegetable oil	208	70	23,4	9,7	48,7	41,6
Tank sediment (sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil	129	41	15,5	15,9	50,2	33,9
Used Winterization earth (Sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil	107	24	22,5	1,7	42,3	56,0
Sopastock (sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil		57	8,9		81,6	18,4
Sopastock (rape seed oil)	By-product from refining of vegetable oil	191	91	18,3	7,0	60,0	33,1
Condensate (sunflower oil)	By-product from refining of vegetable oil	78	26	4,8	21,7	60,2	18,1
Condensate (palm oil)	By-product from refining of vegetable oil	65	16	10,2	53,5	23,0	23,6
Skimmings of aeroflottation-1	By-product from refining of vegetable oil	116	27	8,6	35,9	36,7	27,4
Skimmings of aeroflottation-2	By-product from refining of vegetable oil	111	4	1,9	46,4	29,0	24,6
Gum	By-product from refining of vegetable oil	122	89	20,1	6,3	68,5	25,1
Edible sunflower oil	By-product from refining of vegetable oil			8,2			100
Sludge from an aerobic lagoon	Sludge from wastewater treatment	273	3	1,2	36,2	32,1	31,7
Sludge from WWTP	Sludge from wastewater treatment	136	29	8,7	29,7	45,2	25,1
Dry food pellets for guinea pigs	Miscellaneous products	139	6	4,7	39,9	25,6	34,5
Micro-algae	Miscellaneous products	52	30	3,8	27,8	52,0	20,2

3.4. Conclusions

A new protocol was developed for the assessment of the biodegradability and degradation kinetics of solid waste. Successive batches were carried out in 6L reactor including an acclimation phase between the sludge and the substrate. The protocol proved to be an appropriate strategy for the simultaneous estimation of both BMPs and kinetic parameters. The BMPs measured in this study were in good correlation with those found in the literature. The degradation rates represent specific characteristics for each substrate and no clear correlation was found between the degradation kinetics and the origin of substrates. The fractionation of organic matter into 3 sub-fractions proposed for solid substrates provided an adequate modelling fitting of methane production in batch experiments. A database was established including BMPs and degradation kinetics for 50 solid substrates. This information can be used for the design and the modelling of continuous co-digestion reactors: Optimization of the mix of co-substrates, choice of the applied OLR, simulation of methane production and of the rate of substrate degradation.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the Franco-Tunisian PHC-Utique programme managed by the CMCU (Comité Mixte de Coopération Universitaire) and by the ministry of higher education and scientific research Tunisia, university of Gabès: faculty of sciences.

4.4 Conclusion du chapitre

À la suite des expérimentations décrites dans ce chapitre, une base de données a été établie contenant les caractéristiques de 50 substrats solides en termes de BMP et de cinétiques de dégradation. Ces paramètres ont été obtenus en identifiant les paramètres du modèle simple développé dans cette thèse. Ce modèle est basé sur le fractionnement de la matière organique en sous-fractions ayant des vitesses de dégradation différentes. Après avoir testé plusieurs fractionnements (2, 3 ou 4 sous-fractions), le nombre optimal choisi est de trois sous-fractions nommées respectivement, rapidement, moyennement et lentement biodégradables une fois les cinétiques identifiées ordonnées.

Une des applications de cette base de données est la classification des substrats en fonction de caractéristiques recherchées. Elle peut par exemple être utilisée pour des études portant sur la production de bio-hydrogène (dark fermentation) : dans ce type de processus, le

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

substrat joue un rôle important et détermine le rendement H_2 , le taux de production de H_2 qui détermine la rentabilité globale du procédé (Anish *et al.*, 2015). En effet, Monlau *et al.* (2012) ont rapporté que la fraction facilement accessible et biodégradable des substrats représentait la principale fraction qui pouvait être convertie en hydrogène. Pour cela, il faut tenir compte à la fois de la quantité représentée par cette sous-fraction dans le substrat total, que l'on peut représenter par le produit $S_l * BMP$, et de la vitesse de dégradation, représentée par k_l . Ce double tri permet de sélectionner les substrats ayant la fraction rapidement biodégradable et la cinétique de dégradation les plus élevées. A titre d'exemple, les 10 substrats qui présentent la meilleure aptitude à la production d' H_2 devraient être, par ordre décroissant : la tomate, la pêche, le gazon, la pomme, la banane, les marcs de raisin, la mangue, le raisin, les carottes et ananas. Cette liste montre que la majorité des substrats appartiennent à la catégorie des fruits et légumes et ont une fraction glucidique très importante. Les marcs de raisins seraient également retenus, car ils ont une fraction rapidement biodégradable importante liée à la présence d'éthanol.

Une autre application est la classification des substrats en fonction de leur fraction lentement biodégradable. Cette classification pourrait permettre d'évaluer le risque que la fraction lentement biodégradable d'un substrat ne soit pas dégradée complètement, entraînant une production de méthane inférieure à la production calculée à partir du BMP, avec une accumulation de matière organique dans le digesteur. A titre d'exemple, les 10 substrats qui présentent les fractions lentement biodégradables les plus importantes et les cinétiques de dégradation les plus faibles sont : l'huile de table, la graisse de porc, les résidus d'aéroflottation, les tourteaux de tournesol, les boues d'une lagune aérobie, l'ananas, la mangue, la pomme, le fumier bovin, le lisier de porc. On retrouve dans cette liste, des substrats avec une fraction lipidique importante (huile de table, graisse de porc, résidus d'aéroflottation), des résidus d'élevage (fumier bovin, lisier de porc) mais également des substrats de la famille des fruits et légumes et en particulier l'ananas et la mangue, car ces fruits entiers avec la peau ont été méthanisés et pas seulement la pulpe. Ces résultats montrent que ces substrats ont à la fois une fraction rapidement biodégradable, liée à la présence de glucides dans la pulpe et une fraction lentement biodégradable importante liée à la présence de matière beaucoup plus complexe dans la peau.

Des analyses statistiques ont été réalisées afin de classer les différents substrats traités selon les paramètres cinétiques identifiés par le modèle développé, les BMP et l'origine. Dans ce cadre, l'analyse en composantes principales (ACP), la régression des moindres carrés

Chapitre IV : Etablissement d'une base de données substrats : Caractérisation cinétique des substrats solides en mode batchs successifs

partiels (PLS : Partial Least Squares régression) et une classification hiérarchique ont été utilisées. Les résultats de classification montrent qu'aucune corrélation claire n'a été constatée entre les BMP, les cinétiques et l'origine des substrats traités.

Bien que les méthodes linéaires soient reconnues en tant que techniques d'extraction des connaissances, elles ne permettent souvent qu'une visualisation partielle des structures complexes d'un échantillon de données multidimensionnelles. Par conséquent, des essais de classification ont été effectués sur la base de données en utilisant des méthodes non linéaires. En collaboration avec des spécialistes des méthodes de classification, les cartes auto adaptatives de Kohonen (Kohonen self-organizing map), qui forment une classe de réseau de neurones artificiels, combinés avec la méthode k-means pour mieux choisir le nombre de classes ont été utilisés. Le but était de classer les substrats en se basant sur leurs courbes de production de méthane en fonction du temps obtenues en mode batch et leurs origines. Cette classification a permis de distinguer trois classes de substrats (essentiellement en fonction de « l'allure » des courbes de production de méthane). Une première classe regroupe ainsi les fruits et légumes, les déchets industriels et les déjections animales. Une deuxième classe avec un seul substrat « les sédiments de tournesol » et une dernière classe avec les substrats qui représentent des déchets industriels ainsi que des déchets animaux (kouas *et al.*, 2018).

En conclusion sur les différents essais de classification par des analyses statistiques, on ne trouve pas de résultats évidents permettant de lier l'origine des substrats avec les BMPs, les cinétiques ou encore les courbes de production de méthane : on observe en particulier de nombreux chevauchements entre les catégories.

La base de données, couplée à un modèle, doit permettre l'optimisation de la co-digestion et de différents paramètres essentiels tels que par exemple, le recettage, c'est-à-dire le choix des substrats d'alimentation et leurs proportions respectives ou le choix de la charge appliquée pour maximiser les performances d'une co-digestion. Cette dernière application, faisant intervenir la modélisation, fait l'objet des prochains chapitres de la thèse.

Chapitre V :

5 . Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

5.1 Introduction

Au cours des dernières années, la production de déchets organiques n'a cessé d'augmenter en raison de l'intensification des processus d'élevage, d'industrialisation et de collecte des déchets. D'une façon générale, les réacteurs à grande échelle sont généralement opérés en mode semi-continu ou en mode continu. Par conséquent, des études et des simulations sont généralement effectuées pour optimiser le procédé, son mode de fonctionnement, la charge appliquée et la recette d'alimentation pour obtenir les meilleures performances possibles et éviter les instabilités. Dans ce cadre, la modélisation représente un moyen efficace d'optimiser la conception et le fonctionnement des procédés de co-digestion, de surveiller les digesteurs anaérobies et de mieux formaliser les connaissances disponibles. De plus, les modèles améliorent la compréhension du système, facilitent la formulation et la validation de certaines hypothèses et réduisent ainsi les coûts, le risque de défaillance et le temps de fonctionnement des procédés (Donoso-Bravo *et al.*, 2011). L'ADM1 est l'un des modèles les plus appliqués dans la digestion anaérobie. Depuis son développement en 2002, plusieurs modifications lui ont été apportées pour essayer de modéliser des paramètres qui n'ont pas été intégrés dans la version originale (Xie *et al.*, 2016). Cependant, plusieurs inconvénients ont été rapportés pour ce modèle complexe dont le plus important est le besoin de caractériser finement les intrants pour la calibration du modèle. En conséquence, il peut être intéressant de développer des modèles moins complexes et plus faciles d'utilisation pour une application au stade industriel.

Dans le chapitre précédant, un protocole expérimental pour la caractérisation des substrats solides en mode batch a été développé. Ce protocole intègre une phase d'acclimatation entre le substrat et l'inoculum permettant de surmonter les problèmes de sous-estimation des cinétiques de dégradation comme observé par Martinez-Sosa *et al.* (2009). De plus, un modèle simple a été développé pour l'identification des paramètres cinétiques. Ce modèle se base sur le fractionnement cinétique de la matière organique en 3 sous-fractions qui possèdent des vitesses de dégradation différentes : fractions rapidement, moyennement et lentement biodégradables. Enfin, une base de données a été développée qui inclut les paramètres cinétiques et les BMP mesurés pour 50 résidus solides.

Ce chapitre est dédié à l'utilisation des résultats précédents pour la simulation de la production de méthane de digesteurs fonctionnant en mode-semi continu à charge appliquée

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

constante. L'idée ici est d'étudier la faisabilité de l'utilisation de la base de données « substrats » établie en mode batch et du modèle développé pour modéliser la production de méthane de réacteurs de co-digestion fonctionnant en mode semi-continu et traitant des mélanges de substrats solides en co-digestion. Dans ce chapitre, la discussion portera également sur le principe d'additivité des caractéristiques des substrats dans les systèmes de co-digestion. En effet, malgré la mise en évidence de certains effets synergiques entre les co-substrats dans plusieurs études publiées (T. Xie *et al.*, 2017), dans la plupart des cas étudiés, le principe d'additivité reste valable (Holliger *et al.*, 2017). Ce principe porte sur le fait de déterminer le potentiel méthane d'un mélange des substrats en utilisant les propres BMPs de chaque co-substrat. Dans ce chapitre, ce principe sera employé à partir des données expérimentales obtenues en modes batch et semi-continu.

5.2 Publication soumis à Bioresource Technology

Modeling of anaerobic co-digestion of solid waste: from batch to semi-continuous simulation

Mokhles Kouas^{a, b}, Michel Torrijos^a, Philippe Sousbie^a, Jérôme Harmand^a Sami Sayadi^b

^aLBE, INRA, Univ Montpellier, 102 avenue des Etangs, 11100 Narbonne, France

^bLaboratory of Environmental Bioprocesses, Centre of Biotechnology of Sfax, University of Sfax, Sidi Mansour Road km 6, PO Box «1177», 3018 Sfax, Tunisia

Abstract

Mathematical models are commonly applied as a convenient way to simulate the transformation of organic matter into biogas. Within the framework of the hot topic of co-digestion, the main purpose of this study was to validate the use of a simple model to forecast methane production in co-digestion reactors operated in semi-continuous mode using data acquired in batch. In a first step, seven solid substrates were characterized individually in successive batches to assess their BMP and kinetic parameters. A new fractionation of the organic matter into rapidly-, moderately- and slowly- biodegradable sub-fractions was used for kinetics assessment in batch. Afterwards, eight mixtures of two, three or five substrates were processed in semi-continuous mode at an organic loading rate of 1 gVS L⁻¹ d⁻¹. In semi-continuous operation, the experimental methane production was always greater than the methane production calculated from the individual BMP of each substrate. This result

suggested that endogenous activity needs to be taken into consideration to simulate properly total methane production. Good agreement between experimental and modeled methane productions was found for all reactors after integration of the endogenous activity in the model. Furthermore, for mixes of more than 2 substrates, rapidly- and moderately-biodegradable sub-fractions need to be clustered in order to simulate correctly the evolution of methane production over time. Moreover, the model was validated for a complex substrate (food waste) in the same operating conditions. Finally, the model makes it possible to monitor the dynamical behavior of each substrate sub-fraction and determine the remaining organic matter in the digester. The results confirm the use of substrate data acquired in batch mode (BMP and kinetics) as entry for the model to predict methane production of semi-continuous operations.

1. Introduction

Anaerobic co-digestion (AcoD) is the simultaneous digestion of two or more substrates. AcoD makes it possible to overcome some of the disadvantages of individual digestion such as presence of inhibitory compounds, imbalanced C/N ratio or rapid acidification. Furthermore, it can improve the economic viability of anaerobic digestion (AD) plants through improved performance and increase in plant size. In the recent years, AcoD has become a hot topic in AD research and many studies were published with different combinations of farming, agricultural, municipal and industrial waste materials (Astals *et al.*, 2013b, 2011; Cavinato *et al.*, 2010; Ganesh *et al.*, 2013; Mata-Alvarez *et al.*, 2014). Synergetic effects during AcoD have been highlighted by some authors. For example, Xie *et al.* (2017) studied the AcoD of primary sludge with food waste or paper pulp reject. The ultimate methane yield (MY) obtained from co-digestion of primary sludge with food waste or reject paper were 798 and 368 mL CH₄ gVS⁻¹, respectively, when the mono-digestion of the three individual substrates gave 159, 652 and 157 mL CH₄g VS⁻¹, respectively. Likewise, Pagés *et al.* (2011) investigated the co-digestion of different mixtures of waste from agro-industrial activities and observed a higher MY by up to 43% relative to mono-digestion. On the others hand, several studies reported a risk of inhibition related to the introduced co-substrate, especially at higher OLRs. By the way of example, antagonistic effects were identified in the study of Silvestre *et al.* (2014) who investigated the AcoD of sewage sludge and organic wastes at thermophilic conditions.

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

Models allow improving understanding of the processes via formalizing available knowledge and modeling can help in optimizing AcoD systems design and operation. Thus, mathematical models become a crucial tool for predicting AcoD performance, optimizing production and avoiding process failures and instability. Several kinds of models were developed and described in the literature (Dennehy *et al.*, 2016; Esposito *et al.*, 2011b; García-Gen *et al.*, 2015; Girault *et al.*, 2012; Ward *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2011; Ya.Lokshina *et al.*, 2001). Depending on model objectives and structure, many parameters must be entered into a model such as substrate composition (for example, carbohydrates, proteins and lipids concentrations), organic matter compartments and their degradation kinetics when the added organic matter was fractionated, as well as the degradation kinetics of each step of the process (Xie *et al.*, 2016). These parameters were generally assessed from data obtained in batch operation. For example, Mottet *et al.* (2013) used the ADM1 model to simulate waste activated sludge digestion and the kinetics were calibrated from the methane production curve obtained in batch assays. Furthermore, waste activated sludge particulate COD was divided into 2 sub-fractions, rapidly- and slowly- biodegradable fractions. The authors reported that the fractionation gave a strong calibration of ADM1 which was then used for modeling continuous full scale reactor.

A specific issue that arises in AD modeling is the prediction of methane production in continuous systems from information obtained in batch mode, BMP for example. Despite synergistic effects may be achieved in specific cases, in almost all cases, co-digestion is based on the additivity principle (Ebner *et al.*, 2016; Holliger *et al.*, 2017) and generally, to forecast the methane yields at full-scale, the BMP of substrates were multiplied by the added quantity of each substrate. In that way, Astals *et al.* (2015) investigated the co-digestion of pig manure and algae and reported that the methane yield could be assessed by combining the BMP values obtained from substrate mono-digestion in batch. Furthermore, BMPs were also used at industrial scale in order to simulate plants performance. For example, in a recent study published by Holliger *et al.* (2017), BMP tests were used to determine the methane production from organic materials in order to design full-scale reactors. An extrapolating factor of 0.8 to 1 (batch to continuous) was proposed in order to integrate the differences between batch and continuous operation along with the scaling effects, without knowing whether the applied factor is perhaps too high or too low (Holliger *et al.*, 2017). These observations indicate that methane yields in semi-continuous reactors are generally lower than those calculated using BMP values.

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

Finally, the most applied models for co-digestion systems, like ADM1, possess a complex structure which makes the modeling procedure rather complex and reduces their applicability at industrial scale and flexibility due to the high number of parameters needing to be identified and calibrated. Consequently, simple models dedicated to professionals such as design offices, manufacturers and plant operators, must be developed with an emphasis on the optimization of Acod systems (mixture composition, applied OLR, methane production).

In this context, a simple model has been developed that can be a useful tool for optimizing co-digestion systems. This model is based on substrate fractionation and on data acquired in batch mode and grouped in the database established by Kouas *et al.* (2017). The aim of the work presented in this paper was to validate the use of data acquired in batch mode for the simulation of the behavior of co-digestion reactors operated in semi-continuous mode. In order to test the predictive capabilities of the model, it was applied to 8 mixtures of known solid substrates and then to a more complex food waste.

2. Materials and methods

2.1. Substrates

Seven different solid substrates were used in this study: carrot (C), tomato (T), cabbage (Cab), beef meat (BM) at 5% fat, bread-B, (French baguette), grass (G) and cow manure (CM). The substrates were crushed, characterized by measuring the concentrations of total solids (TS) and volatile solids (VS), and stored at - 20°C before use.

2.2. Reactors

Double-walled glass reactors with 6L effective volume were used for both batch and semi-continuous experiments, except for BM+CM. Mixing in reactors was done continuously using magnetic stirring for batch experiments and mechanic stirring for semi-continuous operation because in that case, total suspended solids concentration (TSS) in the reactor might exceed the limit of agitation by magnetic stirring (30 g TSS L⁻¹). The mixture BM+CM was processed in a double-walled 15L stainless steel reactor with a high-power paddle-shaped stirrer with a 1 HP motor, as TSS concentration in the reactor might exceed the limit of agitation by mechanical stirring of the 6L reactors (80-100 g TSS L⁻¹). An effective sludge weight of 10 kg was maintained in the 15 L reactor.

All reactors were maintained at 37 °C by a regulated water bath and feeding and draining were carried out through an opening in the top part of the reactors. Biogas production

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

was measured on line by Milligascounter MGC-1 V3.1 flow meters (Ritter gas meters) fitted with a 4-20 mA output. The software Odin Silex developed at the INRA laboratory was used to acquire the data.

2.3. Inoculation of the reactors

In both successive batches and semi-continuous operations, the reactors were inoculated with granular sludge recovered from an anaerobic industrial-scale UASB reactor treating sugar factory effluents operated in mesophilic conditions. In order to have an initial volatile suspended solids (VSS) concentration in the range 12-15 g VSS L⁻¹, 800 g and 1333 g of drained granules were added to the 6L and 10L reactors, respectively, then tap water was added to 6L or 10L. The reactors were maintained under agitation during 4 days to break the granules. After seeding and before starting the addition of waste, the reactors were fed 2 times with 2 mL of ethanol followed by 3 times with 5 mL of ethanol as a sole source of carbon and energy to verify the activity of the sludge.

2.4. Operating conditions

All substrates were characterized individually in successive batch mode, according to the protocol described by Kouas *et al.*, (2017), in order to assess the BMP and degradation kinetics. 5 to 8 batches were carried out depending on the length of the batches. The quantity of VS added at the beginning of each batch was 0.5 g VS L⁻¹ for the two first batches and, 1 g of VS L⁻¹ for the other 3 to 5 batches. The initial S₀/X₀ ratio was then around 0.04 g VS_{added} (g VSS_{reactor})⁻¹ and 0.08 g VS_{added} (g VSS_{reactor})⁻¹ for batches fed with 0.5 and 1 g VS L⁻¹, respectively. At the end of the experiment with a given substrate, i.e., for the last batch, the volume of biogas produced was collected in a bag for analysis of its composition in order to measure the total volume of methane produced during the batch (more details in Kouas *et al.*, 2017).

Concerning the reactors operated in semi-continuous mode, 8 co-digestion experiments were run with 6 mixes of two substrates, 1 mix of three substrates and 1 mix of five substrates. The different mixtures of two substrates were: Carrot and Bread (C+B); Carrot and Cow Manure (C+CM); Carrot and Cabbage (C+Cab); Tomato and Beef Meat (T+BM), Beef Meat and Cow Manure (BM +CM) and Tomato and Cow Manure (T+CM). The three first mixtures were made with 50% of each substrate in term of VS_{added}. For T+BM and BM+CM, the mix was made with 69% of tomato and 31% of BM, and 51% of BM and 49% of CM in term of VS_{added}, respectively. T+CM was made with 52% of CM and 48% of T. The

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

mixes of 3 and 5 substrates were made by mixing C+B+BM and C+B+BM+CM+Grass, respectively. The mixtures were made as follow: 33.33% of each substrate for C+B+BM and 26.7% for C, B, BM, 10% for CM and G for the mix of 5 substrates.

All the semi-continuous reactors were operated with 5 feedings weekly (no feeding in the week-ends) and run at the same organic loading rate (OLR) of $1\text{ g VS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$.

2.5. Characterization of each substrate

Using the protocol described by Kouas *et al.* (2017), the BMP of each substrate was assessed from the net methane production curve obtained in batch, after an inoculum/substrate acclimation phase. Furthermore, using the model developed by Kouas *et al.* (2017), the biodegradable organic matter of the 7 substrates ($j=1..7$) was fractionated into 3 sub-fractions or compartments ($i=1..3$) with different degradation kinetics: Rapidly-, moderately- and slowly- biodegradable fractions. The following hypothesis were made for the model: (i) the organic matter can be divided into 3 sub-fractions; (ii) the degradation rate of fraction i of substrate j ($dS_i^j/dt = -k_i^j$) and finally; (iii) the degradation of each of the 3 compartments occurs simultaneously and starts immediately after the addition of the substrate in the reactor. For each substrate, each compartment i , two parameters are identified: The initial quantity ($S_i^j(0)$), expressed in % of $S^j(0)$ (noted hereafter “% S_i^j ”, and the degradation rate (k_i^j). As the parameter identification is made from the evolution of methane production with time, the quantity of substrate is expressed in mLCH₄ which can be produced from the organic matter added. Subsequently, $S^j(0)$ which represents the maximum volume of methane which can be produced from the degradation of all the biodegradable organic matter added, was calculated as follows for the substrate j :

$$S^j(0) = (\text{Quantity of VS added}) * \text{BMP} \quad (39)$$

and ($S_i^j(0)$), which represents the volume of methane which can be produced from the degradation of sub-fraction i of substrate j , was calculated as follows :

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

$$S_i^j(0) = S^j(0) * \%S_i^j \quad (40)$$

The rate k_i^j is expressed in mLCH₄ h⁻¹ and represents the rate of methane production from the degradation of the sub-fraction i of substrate j while $-k_i^j$ represents the substrate degradation rate. $\%S_i^j$ represents the percentage of fraction i in $S^j(0)$.

2.6. Modeling based on the kinetic fractionation of the substrates

The compartmentalization of the organic matter into three sub-fractions was used to forecast methane production from the substrates. Methane production from each sub-fraction i of substrate j at time t noted ($Vol_i^j(t)$) was calculated according to Eq.(41):

$$Vol_i^j(t) = \min(k_i^j * t, S_i^j(0)) \text{ with } i \in [1, 2, 3], j \in [1..N], N \text{ number of substrates} \quad (41)$$

The *min* operator between ($k_i^j.t$) and $S_i^j(0)$ is used to guarantee that the volume of methane produced will never exceed the maximum quantity of methane which can be produced from the sub-fraction i of substrate j .

The total volume of methane produced at t was:

$$Vol(t) = \sum_j \sum_i Vol_i^j(t) \text{ with } i \in [1, 2, 3] \text{ and } j \in [1..N] \quad (42)$$

The residual quantity of each sub-fraction i of substrate j at t can be written as:

$$S_i^j(t) = \max(S_i^j(0) - k_i^j * t, 0) \text{ with } i \in [1, 2, 3] \text{ and } j \in [1..N] \quad (43)$$

The *max* operator between $S_i^j(t)$ and 0 is used to guarantee that S_i^j will not be negative.

The total quantity of substrate j left at t was calculated as:

$$S^j(t) = \sum_i S_i^j(t) \text{ with } i \in [1, 2, 3] \text{ and } j \in [1..N] \quad (44)$$

With $S^j(0)$ = quantity of substrate j at $t = 0$ (mLCH₄), and $S_i^j(0)$, quantity of the sub-fraction i of substrate j at $t = 0$.

2.7. Modelling of AD in semi-continuous mode

In order to simulate the methane produced co-digestion of mixtures of 2, 3 or 5 substrates, each sub-fraction (3 sub-fractions per substrate) was considered independently. The initial quantity of each sub-fraction after a feeding was calculated according to Eq. (39) and Eq. (40), and methane production over time was simulated according to Eq. (42) using data acquired in successive batches (BMP) and the fractionation of the organic matter (k_i^j and $\%S_i^j$) as reported in the data base established by Kouas *et al.* 2017.

Taking into account that reactors were operated in semi-continuous mode with 5 feedings per week and 2 days without feeding, the simulation after the last feeding lasted for 3 days. If the organic matter of a sub-fraction was not fully eliminated before a new feeding then, the remaining quantity was added to the quantity fed to the reactor. Finally, the total methane production is computed according to Eq (41):

In order to evaluate the predictive capabilities of the model, a maximum percentage of difference (DP) of 10% on the weekly methane yield (MY), i.e., methane production, was fixed to judge the prediction as acceptable (Kouas *et al.*, 2018). Furthermore, the kinetic fitting between the experimental and the modeled weekly methane production curves was also investigated. Thus, the relative absolute error (rAE) was calculated using Eq. (45). In this study, a maximum rAE of 20% was fixed to judge the kinetics prediction as acceptable and reasonable.

$$(\text{rAE}) = \frac{\sum_{i=1}^n (|y_{\text{exp}} - y_{\text{mod}}|) / y_{\text{exp}}}{n} \quad (45)$$

y_{exp} represents the experimental value of the methane produced, y_{mod} is the modeled value of the methane produced and n the number of experimental points.

2.8. Analysis

The soluble phase was separated from the solids in suspension by centrifugation using Beckman J2-MC or Beckman Coulter. The conditions of centrifugation were 18000 rpm for

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

20 minutes at 19°C. The supernatant was used for the determination of VFA concentration and Chemical oxygen demand (COD) and the precipitate (pellet) was used for the measurement of TS and VS.

Soluble COD was performed according to the micro-method for accurate and rapid measurement (Hach 0-1500 mg/l vials). The various parameters such as pH, solids, COD and total alkalinity were measured following standard methods, APHA (2005).

VFA were analyzed using gas chromatograph Perkin Clarus 580 (PerkinElmer® 181 , 182 Waltham, USA) with an Elite-FFAP crossbond®carbowax® 15 m semi-capillary column 0.53 cm diameter with 1.2 µm Phase ECTM 1000 film connected to a FID 183 detector at 280 °C and nitrogen at 6 mL min⁻¹ as gas carrier. The calibration range was made from a mixture of six acids (standards solution): acetic (C2), propionic (C3), butyric (C4), isobutyric (iC4), valeric (C5), and isovaleric (iC5). After centrifugation, samples were filtered and then mixed with equal volume of internal standard as a reference for calculation of the concentrations of the solution.

Gas composition was measured using Clarus 480 Gas Chromatograph (Perkin Elmer). The following gases were measured: CO₂, H₂S, O₂, N₂ and CH₄. Three columns were used: A capillary column RtUBond (30m * 0.32mm * 10µm) for separating CO₂ and H₂S, a capillary column RtMolsieve 5A (30m * 0.32mm * 30 microns) permitted the separation of H₂, O₂, N₂ and CH₄ and the SiOH column. The carrier gas was Helium. The temperatures were 65 °C for the oven and 200°C for both injector and detector. The detection of gaseous compound was done using thermal conductivity detector. The injector type was less split. The volume of injected biogas was 200 µL. The calibration was done with a standard gas composed of 25% CO₂, 0.1% H₂S, 0.5% d'O₂, 10% N₂ and 64% CH₄.

3. Results and discussion

3.1. Individual substrate characterization in successive batches

In a first step, the seven substrates used in co-digestion experiments were characterized individually in successive batches according to the protocol described in Kouas *et al.* (2017) including an acclimatization phase between the substrate and the inoculum. Following this protocol, the net methane production curve from batch reactor, that is to say after removal of the endogenous respiration, was used to measure BMPs and to divide the organic matter into three sub-fractions with different degradation kinetics

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

The BMP values for the seven substrates were 70, 245, 295, 305, 309, 341 and 347 mLCH₄ gVS⁻¹ for cow manure, grass, bread, cabbage, carrot, beef meat and tomato, respectively. The evaluated BMPs were in coherence and comparable with other reported values (Appels *et al.*, 2011; Ferrer *et al.*, 2014; Gunaseelan, 2004; Raposo *et al.*, 2012). However, for cow manure the value found is lower than the values reported in Labattut *et al.* (2011), suggesting that the cow manure used in this study had undergone significant aerobic degradation during storage at farm.

The kinetic fractionation was done by modeling the batch curves using a model with 3 sub-fractions, with each sub-fraction following zero order degradation kinetics. Indeed, Kouas *et al* 2017 compared 3 models with 2, 3 or 4 sub-fractions and showed that the model with 3-sub-fractions gave a better fitting of the batch curve than the model with 2 sub-fractions. Furthermore, the model with 4 sub-fractions did not ameliorate significantly the fitting compared to the model with 3 sub-fractions but made the model more complicated. This result was in accordance with (García-Gen *et al.*, 2015; Jimenez *et al.*, 2015; Poggio *et al.*, 2016) who reported that increasing fractionation allows obtaining better fitting and consequently better kinetics identification but with increased uncertainty. The model used in Kouas *et al.* (2017) with 3 sub-fractions each following zero order kinetic was also compared to a model with one fraction following first order kinetics. The average value of an approximation index J (sum of the absolute values of difference divided by the number of data points) was calculated for both models and the average values of J were 1609 and 6146 for the 7 studied substrates for the model with 3 sub-fractions following zero order equations and for the model with first order equation, respectively. This result shows that the batch curves are slightly better represented by the sum of 3 sub-fractions following zero order rates than by 1 fraction following first order kinetics.

For each substrate j , 6 parameters were assessed: the percentage of each initial sub-fraction ($\%S_i^j$) and its kinetic constant (k_i^j). Figure 18 shows an example of fractionation of the organic matter of carrot. Figure 18-a provides the comparison between the actual experimental data for the cumulated net production of methane with time and the modelled curve which was reconstructed using the substrate fractionation that is to say the 3 $S_i^j(0)$ and the 3 kinetics k_i^j . Furthermore, the model makes it possible to assess the evolution over time of the quantity of each of the three sub-fractions (in mLCH₄ remaining to produce) and the result for carrot is presented in figure18-b.

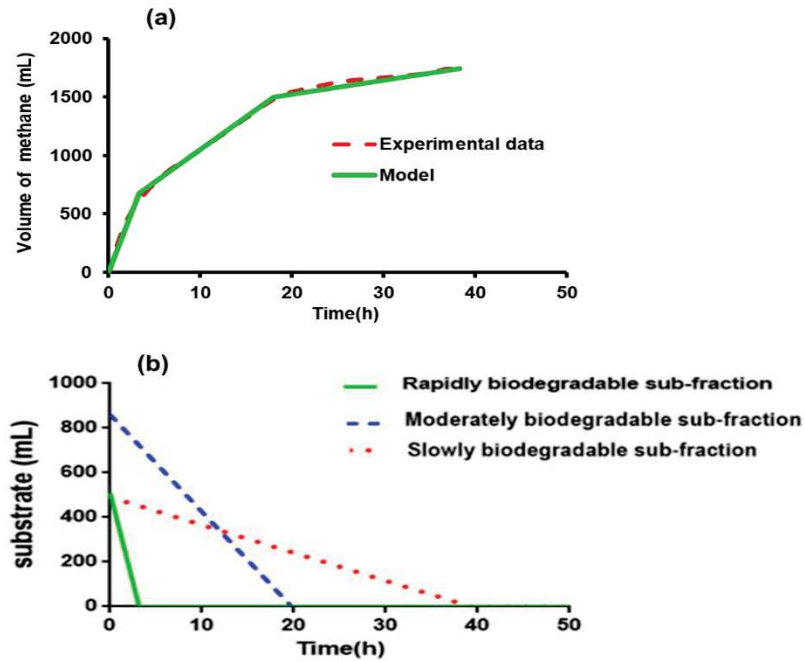


Figure 18 : Example of assessment of kinetics ($\%S_i^j, k_i^j$) with the simulation of a batch curve with carrot at 1 g VSL^{-1} : a- The model and the experimental result in batch mode; b- The evolution over time of the rapidly, moderately and slowly sub-fractions

Figure 19 summarizes the results of the kinetic fractionation of the seven substrates according to the model with three sub-fractions with decreasing rates (rapid, moderate, slow). The 3 fruits and vegetable (carrot, cabbage and tomato), which are rich in carbohydrates (Aprifel 2017) but with low lipid and protein content, had rather close degradation kinetics for the 3 sub-fractions. However, cabbage had a higher fraction of the most slowly degradable sub-fraction compared to carrot and tomato, allegedly, due to the presence of lignocellulosic components. Beef meat and bread, mainly made of proteins and starch, respectively, had a majority of S_2 (moderately) and S_3 (slowly) sub-fractions with $S_2 + S_3$ representing around 90% and 85%, respectively. Grass had quite a high proportion of both rapidly-biodegradable organic matter, with high k_1 ($204 \text{ mL CH}_4 \text{ h}^{-1}$) and high S_1 (34%), and very slowly-biodegradable organic matter with very low k_2 and k_3 (11 and $5.4 \text{ mLCH}_4 \text{ h}^{-1}$, respectively) and a quite high $S_2 + S_3$ (66%), most likely due to lignocellulosic components in plant materials (Fitamo *et al.*, 2016). More than 70% of the organic matter in cow manure, rich in lignocellulosic and hemi-cellulosic compounds, had a very low degradation rate, which confirms its previous aerobic degradation. The measured BMPs and identified kinetic parameters were used for modeling of semi-continuous reactors run in co-digestion.

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

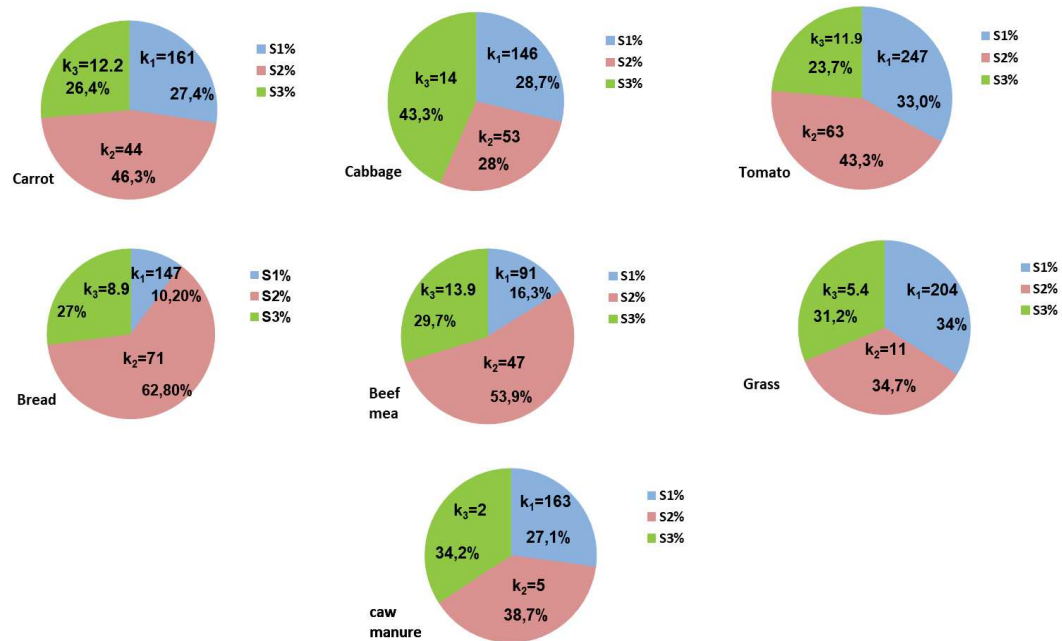


Figure 19 : Kinetic fractionation of the seven substrates

3.2. Co-digestion in semi-continuous digesters

The co-digestion of eight mixes of substrates was investigated at laboratory-scale in reactors operated in semi-continuous mode at a constant OLR of 1 gVS L⁻¹ d⁻¹. The aim was to compare the experimental methane productions with the modeled methane productions calculated using the model developed by kouas *et al.*, (2017) and substrate data acquired in batch mode (S_i^j and k_i^j).

3.2.1. Process performance

Methane production during semi-continuous operation was measured online and the weekly volume of methane produced from 5 feedings per week was assessed in order to evaluate the experimental methane yield (MY). The BMP of the different mixes was also calculated from the quantity of each co-substrate added and its specific BMP and Figure. 20-a compares the calculated BMPs with the experimental MY. The results show that experimental MYs are always greater than the calculated BMPs with a difference percentage between 16% and 24% for all the mixes. This result highlights the importance of the “background noise” linked to the endogenous production (EP) which is the methane produced by the auto-degradation of the microbial biomass and of generated solids. In order to compare the methane produced during the week specifically from the substrates added and methane production calculated from BMPs, the net methane production in semi-continuous reactors

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

was evaluated. First, the final methane production rate (FMPR) at the end of a week, i.e. the slope of cumulative methane production curve during the last 12 hours of a week, was measured. This value provides important information on the remaining microbial activity in the reactor just before the start of a new series of substrate feeds. The values of FMPR were quite close for all the mixes with an average value of $12 \pm 2.2 \text{ mLCH}_4 \text{ h}^{-1}$. As the loading rate was low ($1 \text{ g VS L}^{-1}\text{d}^{-1}$) and the FMPRs close, the hypothesis was made that the methane production rate measured at the end of a week, that is to say after more than 2 days without feeding, represented the endogenous production. Hence, endogenous methane production was calculated using a constant rate equal to the FMPR. The endogenous methane production during the week was removed from the total volume of methane produced to obtain the net methane production. Figure 20-b compares the calculated BMPs of the mixes with the experimental net methane yields. This figure shows a good agreement between the experimental net MYs and the calculated BMPs of the mixes with differences in the range $+6.7 \%$ and -6.9% for all the mixes. The small differences observed suggest that the net experimental MYs can be predicted quite accurately using the BMPs of each substrate and the quantities of VS added.

The stability of the digesters was assessed by measuring VFA concentrations and pH. The results show that there was no accumulation of VFAs in the different digesters. pH in the reactors were around 7, However, for the reactor fed with T+BM, pH was around 8. This could have been due to high nitrogen concentration in BM.

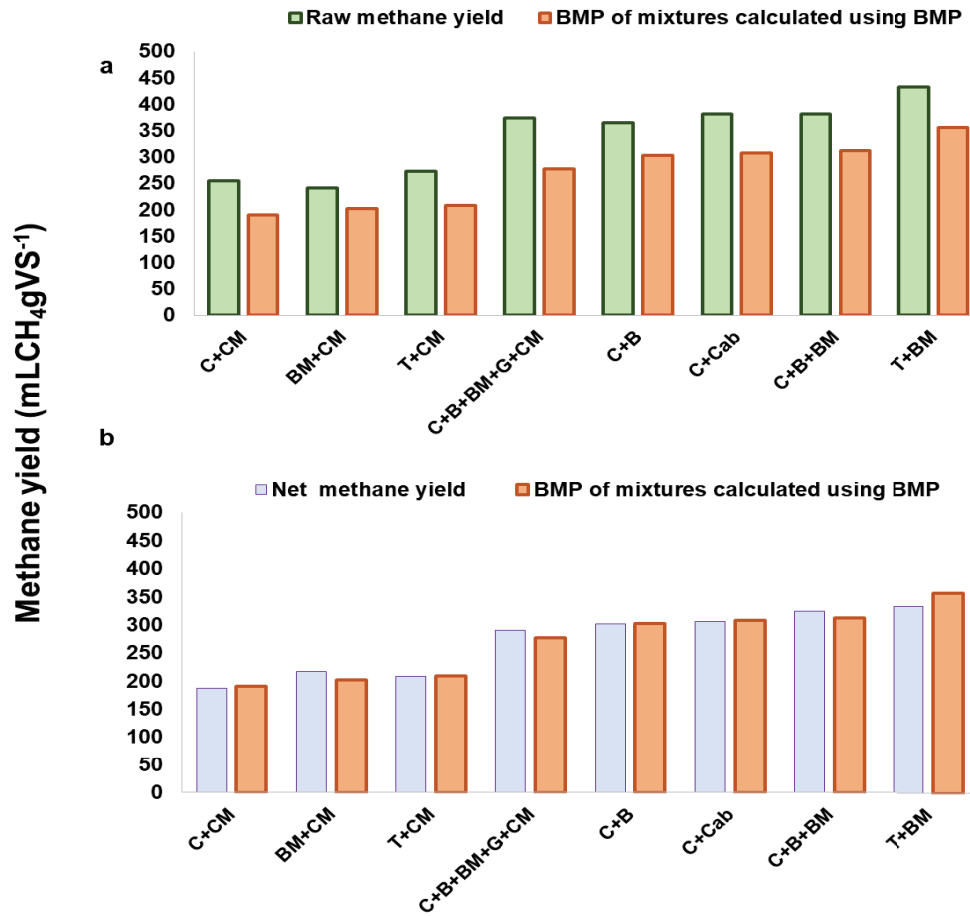


Figure 20 : Comparison between the BMP of the mixes calculated using the BMP values of each substrate: a- The experimental methane yields of the different mixtures in semi-continuous reactors and; b- The experimental net methane yields in semi- continuous reactors

3.2.2. Modeling of methane production in co-digestion

This section investigates the application of the developed model to forecast methane production in co-digestion reactors operated in semi-continuous mode and at an organic loading rate of 1 gVS L⁻¹d⁻¹. Eight mixes were processed: 6 mixes of 2 substrates, 1 mix of 3 substrates and 1 mix of 5 substrates, all with five feedings per week, Monday to Friday. In a first step, the volume of methane produced by the degradation of the substrates added during a week was modeled using substrate data acquired in batch mode (BMP, 3% S_i^j , 3 k_i^j).and gathered in Kouas *et al.* (2017)'s data base. The 3 sub-fractions of each substrate were modeled independently according to equations 39 to 44 taking into account the quantities of VS added for each substrate. At each time, the volumes of methane produced from the different sub-fractions were then added together to assess the methane produced from the mix

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

of substrates. In a second step, methane produced by endogenous respiration, calculated using the average final methane production rate found experimentally (12 mL CH₄ h⁻¹), was added to the methane production from the substrates in order to determine the evolution of methane production during a week and to calculate the modeled methane yield. Table 8 summarizes the experimental and modeled MYs for the eight mixtures.

For all the 6 mixtures of 2 substrates, the difference percentages were less than or equal to 6%. This result shows a good agreement between the experimental and the modelled data and the excellent prediction of MYs, i.e. of the weekly total volume of methane produced, from semi-continuous co-digesters using individual co-substrates characteristics acquired in batch mode (BMP, 3% S_i^j , 3 k_i^j).

This results is in accordance with several studies investigating the modeling of continuous reactors using kinetics assessed in batch operation with fractionation of the organic matter into two sub-fractions to calibrate ADM1 (García-Gen *et al.*, 2015) or the mass flow model (Ward *et al.*, 2018).

Moreover, the proposed approach to model mixtures of two substrates based on modeling each substrate independently goes well with the study of Esposito *et al.* (2011) who studied the co-digestion of organic fraction from food waste and sewage sludge and proposed a model based on ADM1 and surface based kinetics with a main distinctiveness considering two separate influent substrates

Table 8 : comparison between the modeled and the experimental methane yields from all co-digestion reactors with difference percentage (DP) and relative absolute error (rAE)

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

Substrate	Total volume of methane produced per week (mL)	Experimental methane yield (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	Modeled methane yield (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	DP (%)	rAE (%)
C+B	10935	365	364	0.1	12
C+CM	7634	254	252	1.0	10
C+Cab	11438	381	383	0.5	8
T+BM	12988	433	439	1.4	8
T+CM	8169	272	276	1.4	5
BM+CM	12069	241	227	6.0	12
C+B+BM	9541	382	382	0.1	17
C+B+BM+ G+CM	9347	374	365	2.4	17
FW	11291	376	371	1.2	10

In this work, the possibility to forecast the evolution of methane production over time during a week by using the model developed was also investigated. Figure 21 shows the comparison between the experimental and the modeled methane productions over time for the different reactors fed with mixes of 2 substrates. The quality of fitting was evaluated by calculating the rAE (Table 8). In all the mixes of 2 substrates, the rAEs were less than or equal to 12% indicating quite a good agreement between the experimental and the modeled curves for mixes of co-substrates with quite different characteristics.

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

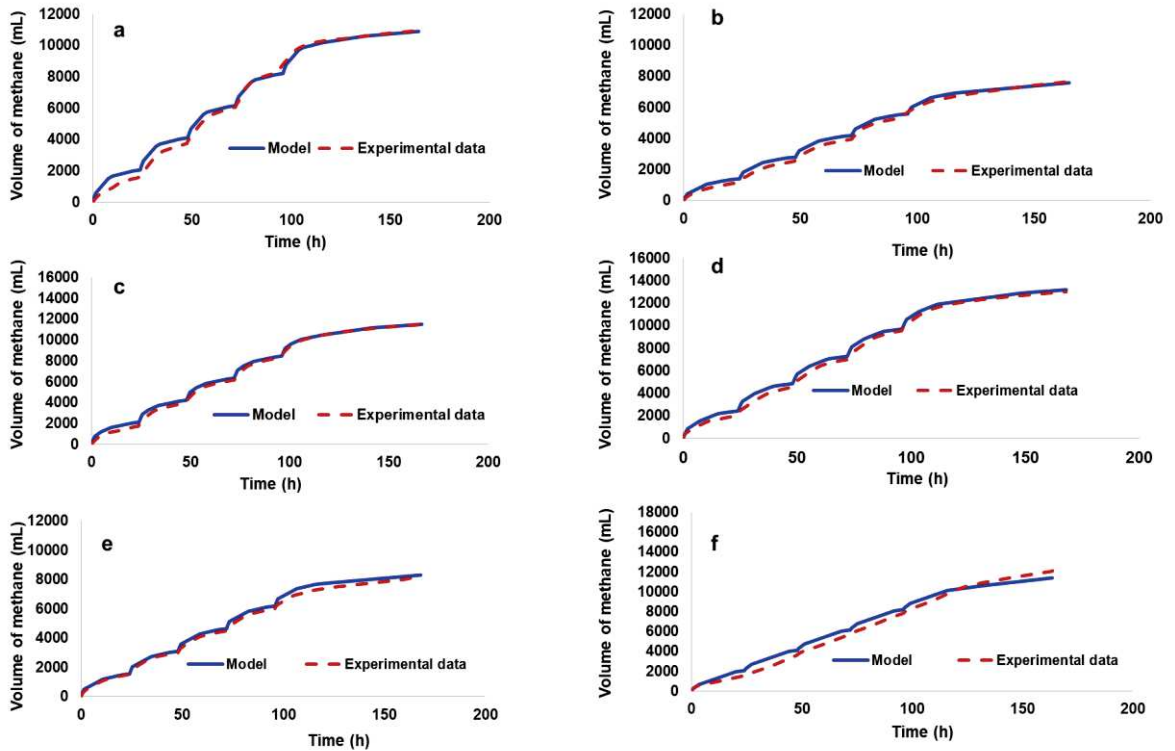


Figure 21 : Comparison between the modeled and the experimental methane productions over time, a- C+B, b-C+CM, c-C+Cab, d-T+BM, e-T+CM and f-BM+CM

More complex mixtures of 3 and 5 co-substrates were also processed at $1 \text{ g VS L}^{-1}\text{d}^{-1}$ to evaluate the predictive capabilities of the simple model with an increasing number of substrates. The experimental MYs were 382 and 374 $\text{mLCH}_4 \text{ gVS}^{-1}$ and the modeled MYs were 382 and 365 $\text{mLCH}_4 \text{ gVS}^{-1}$ for the mixes of 3 and 5 co-substrates, respectively. The very low difference between the experimental and modeled MYs ($< 2.5\%$) confirms the robustness of the proposed model to predict the total volume of methane produced in the conditions studied. However, figure 22, which represents both experimental and modeled methane production curves during a week, show that the fitting of the curves was not as good as previously with rAEs of 17 and 17.8% (table 8) for the mixtures of 3 and 5 co-substrates, respectively. In particular, the model predicted a much quicker methane production in the first hours following the addition of the mixes than the methane production observed in the real processes. This result suggests that the assumption that all sub-fractions are independent and are eliminated at the same time after feeding is not correct for a high number of co-substrates. Indeed, with a mix of 2 co-substrates, the number of sub-fractions that simultaneously degrade is 6 but it is 9 for a mix of 3 and 15 for a mix of 5 co-substrates. In particular, the addition of the degradation rates of the rapidly- and moderately-degradable fractions lead to unrealistic degradation rates in the first hours following the feed.

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

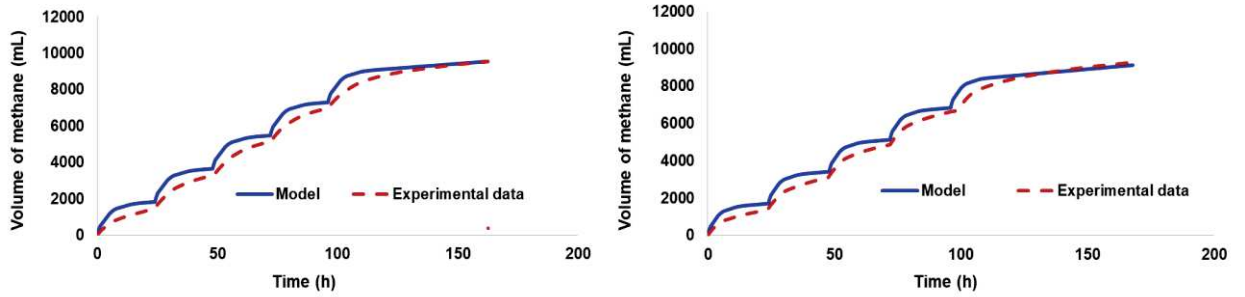


Figure 22 : Comparison between the modeled and the experimental methane productions over time for mixes of: a- 3 substrates: C+B+BM; b-5 substrates: C+B+BM+CM+G

A solution to decrease the initial degradation rate, in order to improve the prediction of methane production, was to cluster the respective quantities of rapidly- and moderately-biodegradable fractions into 2 new sub-fractions. For example, for the mix of 3 substrates, the recalculated rapidly biodegradable fraction is the sum of the rapidly degradable fraction of each substrate that is to say: $S_1(0) = S_1^1(0) * \%S_1^1 + S_1^2(0) * \%S_1^2 + S_1^3(0) * \%S_1^3$ with:

- $S_1^1(0), S_1^2(0), S_1^3(0)$: the initial quantity of VS added for substrates 1, 2 and 3, respectively,
- $\%S_1^1, \%S_1^2, \%S_1^3$: the % of rapidly biodegradable fraction for substrates 1, 2 and 3, respectively.

The degradation rates of the new rapidly- moderately- or slowly-biodegradable fractions (let us note them k_i^j) were calculated as the average value of all the k_i^j values, weighted by the respective initial quantity of VS of each sub-fractions.

This clustering improved significantly the fitting of the methane production curve (figure 23) with rAE values of 8.6 and 8.8% for 3 and 5 co-substrates, respectively. Clustering also k_3 kinetics slightly further improved curve fitting (data not shown). However, this is not recommended as MY prediction was not as good as previously. Indeed, the volume of methane produced during the week was lower than the experimental value because the model predicted that the slowly degradation fraction was not fully exhausted in one week and some substrate accumulation occurs then decreasing MY. Clustering rapidly- and moderately-degradable sub-fractions was also carried out for the 6 mixtures of 2 substrates (data not

shown) but the results obtained, for both MY and the evolution of methane production over time, were close to these without clustering. These results suggest that, for the mixtures of 2 substrates, clustering the rapidly- and moderately-degradable sub-fractions did not improve the prediction compared to the prediction based on the addition of methane productions from each sub-fractions simulated independently.

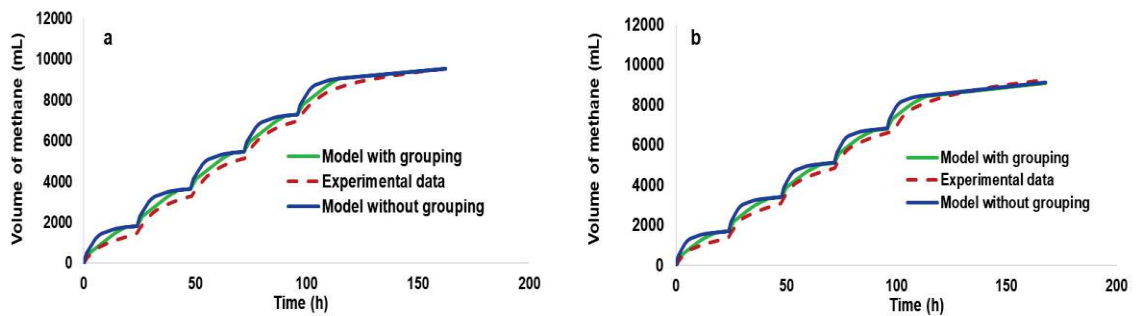


Figure 23 : Comparison between the experimental methane production over time and the modeled production after clustering of the rapidly- and moderately-biodegradable fractions for mixes of 3 and 5 co-substrates

3.2.2.3. Residual substrate in the digester

The developed model makes it also possible to follow the fate of each sub-fraction of the added substrates, in terms of volume of CH₄ left to produce. In particular, it is possible to evaluate the quantity of residual (non-degraded) substrate in the digester at the end of the week, before the start of a new feeding sequence. Figure 24 presents the example of two mixes of two substrates at an OLR of 1 gVSL⁻¹d⁻¹ with the respective evolution with time of each of the 6 sub-fractions. The two mixtures shown are T+BM, with 69% of Tomato and 31% of beef meat in terms of VS and T+CM, with 48% of tomato and 52% of cow manure in terms of VS. Figure 7 shows that for T+BM, all the added organic matter was eliminated at the end of the week (t = 168 h) that is to say before the start of the new feeding sequence. As a consequence, there was no accumulation of substrate in the reactor. On the contrary, for the mixture of tomato and cow manure, the added organic matter was not fully eliminated at the end of the week and figure 24-b shows that the sub-fraction from cow manure with the lowest degradation rate was not exhausted at the end of the week. A small part of this sub-fraction accumulated in the digester even at the low OLR of 1 gVSL⁻¹d⁻¹.

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

This information should help to optimize co-digestion and the choice of the substrates to mix in the feed in order to optimize the process and avoid its failure and instability.

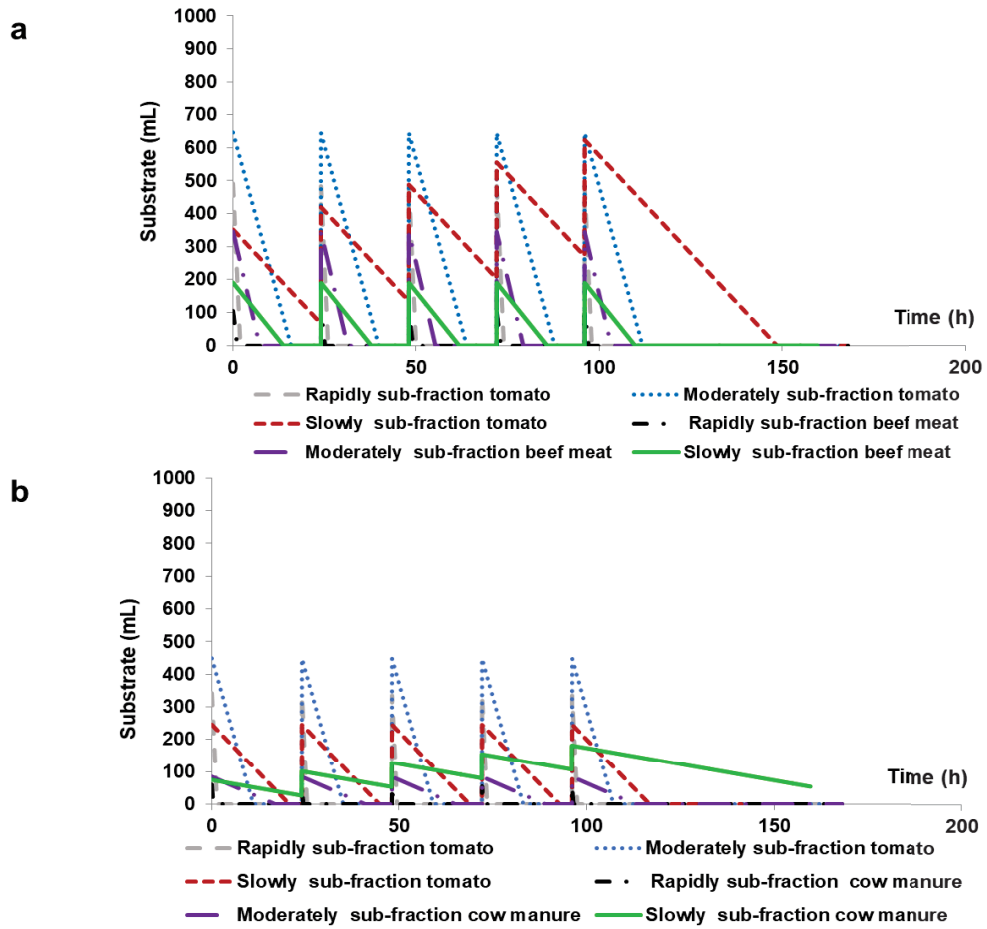


Figure 24 : Evolution over time of the quantity of each sub-fraction for 2 mixes of 2 substrates: a-T+BM and b- T+CM at 1g VS L⁻¹d⁻¹

3.2.3.4. Application to a complex waste

The same experiments in semi-continuous mode as described in the previous part were also carried out with a complex waste: food waste (FW). The aim was to test with such a waste the capabilities of the developed model to predict methane production in semi-continuous operation using data acquired in batch mode. Food waste consists of a mixture of several waste: Waste from supermarkets, restaurants, fast food restaurants, fruits and vegetable waste (FWW),... In this study, the same food waste as that used by Capson-tojo *et al.* (2017) was used and its detailed composition was described in Capson-Tojo's paper. Carbohydrates were the main component (618g kg TS⁻¹), followed by proteins (187 g kg TS⁻¹) and lipids (121 g kg TS⁻¹). The high proportions of proteins led to high TKN concentrations (6.3 g N-NTK kg TS⁻¹) and low C/N ratios (16/1). A sample of food waste

was characterized in successive batches to assess its BMP, as described in Kouas *et al.* (2017).

In order to model methane production from food waste in semi-continuous operation, representative substrates of each of the 3 biochemical categories (carbohydrates, proteins and lipids) were selected. For carbohydrates, 2 kinds of substrates were chosen: Fruit and vegetables waste and bread. Beef meat and edible sunflower oil were selected as representative substrates for proteins and lipids, respectively. Bread, beef meat and edible sunflower oil were chosen because the proportion of waste from restaurants is high in the FW used. BMP, % S_f^j and k_f^j values for each substrate but fruit and vegetables were obtained from the database compiled by Kouas *et al.* (2017). For fruit and vegetables, due to the high variability in degradation kinetics of these substrates, average % S_f^j and k_f^j were calculated for the 16 fruit and vegetables available in the database. Substrates from each category were added according to the composition of food waste (618g kg TS⁻¹, 187 g kg TS⁻¹ and 121 g kg TS⁻¹ for carbohydrates, proteins and lipids, respectively). When 2 substrates were added for one category, 50% of each substrate was added.

In semi-continuous operation, the experimental methane yield was 376 mLCH₄ gVS⁻¹ and the final methane production rate (FMPR) was 25.2 mLCH₄ h⁻¹. It is important to underline that the FMPR was higher than that obtained for co-digestion of 2 substrates (12 mLCH₄ h⁻¹). This result indicates a strong microbial activity at the end of the week suggesting that some of the organic matter was still being degraded. Furthermore, the experimental methane yield of FW was close to the BMP, though in the previous experiments, MY was always significantly higher than BMP. This results confirms that the organic matter added during the week was not fully eliminated even at a low OLR of 1g VS L⁻¹ d⁻¹.

For modeling, the same preliminary data treatment than that used for mixtures of 3 and 5 substrates was applied, that is to say, clustering the four rapidly- and four moderately-degradable fractions into two fractions with averaged kinetics values and addition of the different quantities of substrates. The model gave a very good estimation of the methane yield (371 mLCH₄ gVS⁻¹) with a difference of only 1.2 % compared to the experimental value (376 mLCH₄ gVS⁻¹). Furthermore, figure 25-a shows that the model reproduced rather well the evolution with time of the experimental methane production during a week and the rAE was 10%. In addition, the model predicted that some residual substrate was still being degraded at the end of the week with a final methane production rate of 20.2 mLCH₄ h⁻¹, which is close to the experimental final rate (25.2 mLCH₄ h⁻¹).

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

Useful information provided by the model relates to the possibility to monitor the evolution of each sub-fraction over time (figure 25-b) which makes it possible to identify which fraction(s) is (are) not fully eliminated and understand from which substrate(s) it comes from. Figure 25-b shows clearly that edible sunflower oil is not eliminated fully after one week and that it is accumulating in the reactor. This substrate is only made-up of slowly degradable organic matter ('S₃' sub-fraction only) with a very low degradation rate of 8.2 mLCH₄ h⁻¹. Furthermore, though it represents only 13% of the VS added, it represents 25.7% of the theoretical methane production from the mix of substrates. Both the high initial quantity added (expressed in mL CH₄) and the very low degradation rate explains that all the organic matter from this substrate was not eliminated in one week. Indeed, the data show that only 51% of the organic matter from oil added was eliminated at the end of the week.

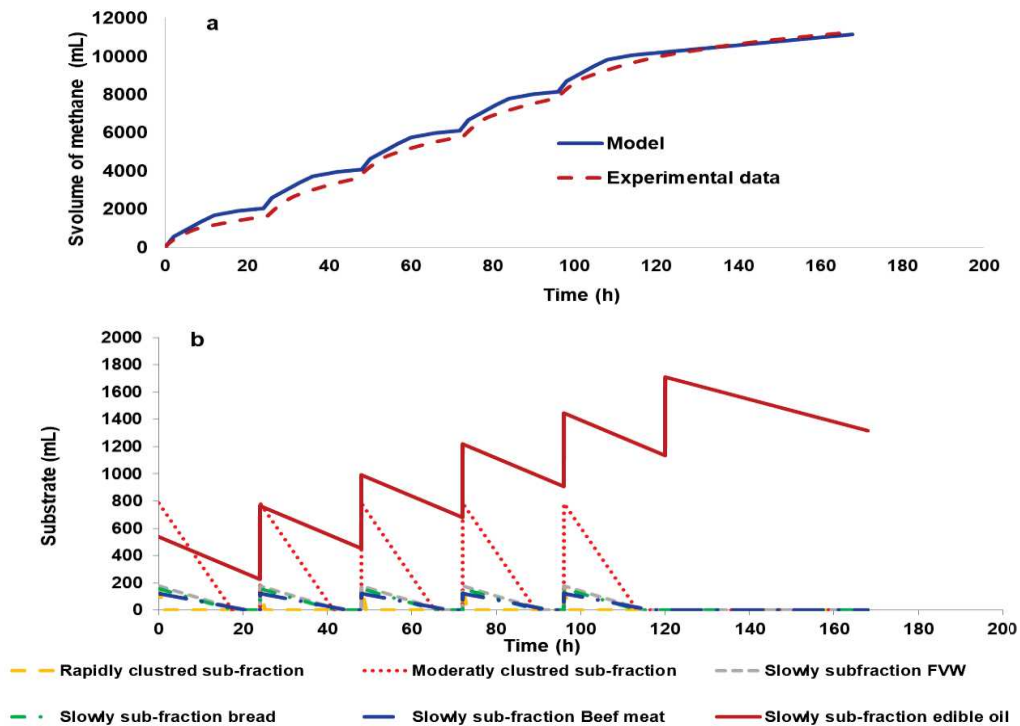


Figure 25 : Evolution over time of: a- The experimental and modeled methane productions and b-The quantity of each sub-fraction (after clustering) remaining in the reactor, for food waste at 1g VS L⁻¹d⁻¹

4. Conclusion

A simple model has been developed to predict methane production in co-digestion based on the fractionation of the organic matter of each substrate into 3 sub-fractions with different degradation rates, each following zero order equations. The results obtained in this work support the conclusion that, in the experimental conditions used, substrate data acquired

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

in batch mode (BMP, $3 \% S_i^j$, $3 k_i^j$). can be used to simulate methane production in semi-continuous digester with satisfying correlation between modeled and experimental results. Furthermore, an estimation of the endogenous production was found in semi-continuous reactors and used for the simulation of total methane production. Finally, the model application to food waste validated its use for the estimation of methane production and of substrate fate in the reactor for complex real substrates.

By its simplicity, the model developed represents a tool that can be easily used by design offices, digester manufacturers and plant operators to predict methane production in anaerobic digestion units and optimize co-digestion.

5.3 Conclusions du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'utiliser des données acquises en mode batch pour la simulation de la production de méthane en mode semi-continu. Pour ce faire, nous avons utilisé un modèle qui se base sur le fractionnement de la matière organique en 3 sous-fractions avec des cinétiques d'ordre zéro et la base de données « substrats » développée précédemment. Huit réacteurs de co-digestion ont été opérés en mode semi-continu à une charge appliquée de 1 g MVL^{-1} . En raison de la non prise en compte de la respiration endogène dans le modèle, les rendements méthane (RM) sont plus importants que ceux calculés à partir des BMP. Une évaluation de la respiration endogène dans les différents réacteurs permet de bien prédire leurs rendements en méthane avec des pourcentages de différence inférieurs à 6% pour tous les essais. Dans une autre étape, l'aspect dynamique a également été étudié : la différence entre la courbe de production de méthane en fonction du temps avec celle modélisée donne des valeurs de rAE inférieurs à 20%. Pour les mélanges de 3 et 5 substrats, il a été remarqué que le regroupement des vitesses des deux sous-fractions rapidement et moyennement biodégradables permet de donner une meilleure prédiction de la cinétique de la courbe de méthane en fonction du temps. Ensuite, des essais de modélisation de déchets plus complexe comme les déchets alimentaires (food waste) ont été effectués. En se basant sur la composition biochimique de ce déchet en carbohydrates, protéines et lipides, les vitesses de dégradation ont été choisies parmi des substrats très similaires dans la base de données (fruits, légumes et pain, steak haché et l'huile de table respectivement pour les 3 familles biochimiques). Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et modélisés a été trouvée. En conclusion, ce chapitre a permis de valider l'utilisation d'un modèle simple pour prédire la production de méthane de réacteurs semi-

Chapitre V : Utilisation de la base de données substrats pour la prédiction de la production de méthane en réacteurs semi-continus : Du batch au continu

continus à une charge appliquée de 1 g MVL^{-1} en utilisant des données acquises en mode batch (le passage batch-continu). Ceci justifie la généralité du modèle puisque plusieurs types de mélanges ont été traités avec des substrats ayant des caractéristiques cinétiques individuelles différentes. En outre, ce chapitre valide la modélisation d'un substrat plus complexe comme le « Food waste » en se basant sur la base de données.

À ce stade, se pose la question des capacités prédictives du modèle proposé en présence d'une augmentation de la charge appliquée et sa capacité à prédire l'évolution du rendement méthane correspondant. Enfin, nous avons montré que l'augmentation de la charge appliquée nécessitait d'adapter le modèle proposé. Se pose donc la question de la prise en compte de la respiration endogène dans le modèle. Ces deux points feront l'objet du chapitre suivant.

Chapitre VI :

6 . Co-digestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

6.1 Introduction

La co-digestion anaérobie, c'est-à-dire le traitement simultané de deux ou plusieurs déchets différents dans un même digesteur, connaît un intérêt croissant. Les avantages de la co-digestion comprennent l'ajustement du rapport carbone-azote (C/N) (Xie *et al.*, 2011), l'amélioration de l'équilibre des nutriments, la dilution des composés toxiques potentiels, l'augmentation des charges de matière organique biodégradable (Bouallagui *et al.*, 2009; Gannoun *et al.*, 2007)) et l'augmentation des rendements en biogaz (Fountoulakis *et al.*, 2008). La performance d'un procédé et sa stabilité sont des critères essentiels pour le bon fonctionnement d'un digesteur. Afin d'éviter l'instabilité d'un procédé, la charge organique appliquée est l'un des facteurs les plus importants qui doit être optimisé lors de la conception des unités de méthanisation. Ces dernières sont souvent conçues uniquement sur la base d'une connaissance experte « heuristique » comportant une part d'empirisme (Appels *et al.*, 2011), La réalisation d'essais à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote afin de préciser les charges organiques optimales et/ou maximales à appliquer compte-tenu des substrats spécifiques impliqués dans la co-digestion est une étape très importante pour aider à la conception et l'amélioration des installations de biogaz.

Dans ce chapitre, l'impact de l'augmentation de la charge appliquée sur les performances et la stabilité de réacteurs de co-digestion a été étudié pour des mélanges de substrats solides ayant des caractéristiques de dégradation individuelles différentes. Le but de ce chapitre est également de modéliser la production brute de méthane de digesteurs fonctionnant en semi-continu à des charges appliquées croissantes. Pour cela, le modèle développé dans cette thèse et la base de données « substrats » ont été utilisés pour prévoir l'évolution de potentiels en méthane avec l'augmentation de la charge appliquée.

Pour prédire la production brute de méthane, on fait l'hypothèse qu'elle est composée de la quantité de méthane produite par la biodégradation de la matière organique contenue dans le substrat nommée « production nette de méthane » et de la « production endogène » venant de l'auto-biodégradation des microorganismes et des solides générés ou formés durant le procédé. Pour modéliser la production endogène, 4 modèles sont testés avec une production endogène constante/variable et en prenant des cinétiques identifiées de manières différentes. Une comparaison des 4 modèles proposés est réalisée pour déterminer quel modèle est le plus adapté pour simuler la dynamique de production de méthane en semi-continu en utilisant la base des données « substrats » obtenue en batch.

6.2 Publication à Bioresource Technology

Co-digestion of solid waste: Towards a simple model to predict methane production

Mokhles Kouas^{a,b}, Michel Torrijos^a, Sabine Schmitz^a, Philippe Sousbie^a, Sami Sayadi^b, Jérôme Harmand^a

^a LBE, INR, Univ Montpellier, 102 avenue des Etangs, 11100, Narbonne, France

^b Laboratory of Environmental Bioprocesses, Centre of Biotechnology of Sfax, University of Sfax, Sidi Mansour Road Km 6, PO Box «1177», 3018 Sfax, Tunisia

* Corresponding Author: e-mail: *michel.torrijos@inra.fr*; tel. (+33) 4 68 42 51 85;

Abstract

Modeling methane production is a key issue for solid waste co-digestion. Here, the effect of a step-wise increase in the organic loading rate (OLR) on reactor performance was investigated, and four new models were evaluated to predict methane yields using data acquired in batch mode. Four co-digestion experiments of mixtures of 2 solid substrates were conducted in semi-continuous mode. Experimental methane yields were always higher than the BMP values of mixtures calculated from the BMP of each substrate, highlighting the importance of endogenous production (methane produced from auto-degradation of microbial community and generated solids). The experimental methane productions under increasing OLRs corresponded well to the modeled data using the model with constant endogenous production and kinetics identified at 80% from total batch time. This model provides a simple and useful tool for technical design consultancies and plant operators to optimize the co-digestion and the choice of the OLRs.

Keywords

Anaerobic co-digestion, solid waste, organic loading rate, kinetic modeling, fractionation

Highlights

- Methane yields always greater than calculated BMPs due to endogenous production
- Endogenous production was assessed in semi-continuous reactors

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

- Validation that data acquired in batch can be used to model semi-continuous reactors
- Model allows to forecast the evolution of methane yields at increasing OLRs
- Development of new simple tool to optimize mixtures of solid waste

Graphical abstract

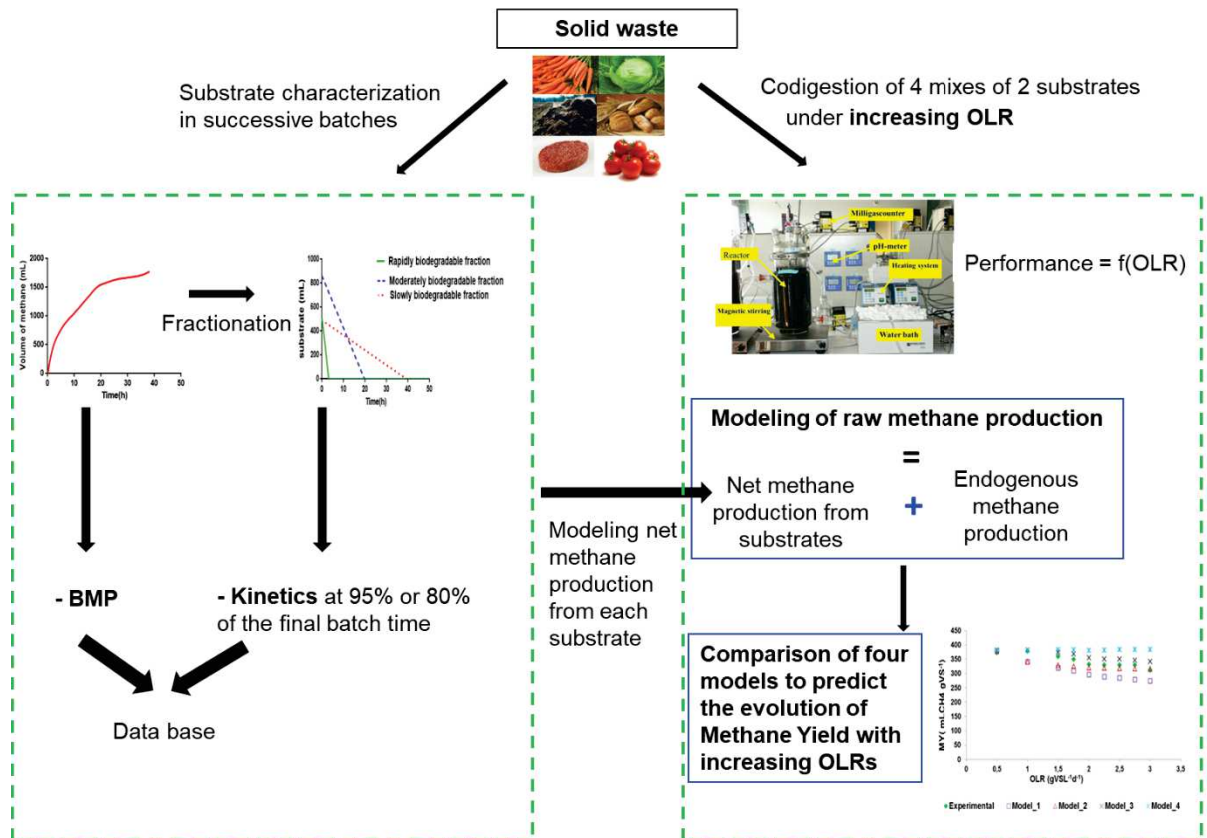


Figure 26 : graphical abstract of the article intitled Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches

1. Introduction

In recent years, the interest for renewable energies has grown, driven by the increasing concern about global warming, energy security, resources recovery and, also, the high output of organic solid waste and issues related to their disposal. Therefore, the need has arisen to develop and optimize technologies facilitating the proper treatment of waste while at the same time producing renewable energy. Anaerobic digestion (AD) is an interesting option as it represents a well-developed and robust technology used for managing organic waste, reducing its volume while producing biogas composed mainly of CH₄ and CO₂. Anaerobic co-digestion

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

(AcoD) is increasingly being applied for several kinds of solid waste. The term AcoD refers to the simultaneous treatment of two or more organic substrates (Mata-Alvarez *et al.*, 2011). AcoD offers ecological, technological and economic advantages such as enhanced digester performance compared to mono-digestion (Khalid *et al.*, 2011), dilution of inhibitors, improvement of the balance of nutrients (Gannoun *et al.*, 2007) and of the C/N ratio. Consequently, many studies have been carried out to investigate the impact of the co-digestion of a variety of substrates including fruit and vegetable waste (FVW), waste activated sludge (WAS), primary sludge, agricultural waste, manure, energy crops and food waste (Mata-Alvarez *et al.*, 2011). Process performance and its stability are essential criteria for the efficient operation of a digester and the avoidance of process failure. To avoid process instability, the organic loading rate (OLR) in particular, is one of the most important factors which must be optimized and carefully chosen when designing a plant. Several studies have investigated the effect of increasing the OLR in continuous mode (Agyeman and Tao, 2014; Ganesh *et al.*, 2013; Zhang and Jahng, 2012). Ganesh *et al.* (2013) studied the impact of increasing OLRs ($1.5-7.5 \text{ kgVS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) in a co-digestion reactor fed with FWV, grass and cow manure. The authors reported increasing volumetric methane production with a rise in the OLR but a drop of 20% in the methane yield (MY) for the higher applied OLR compared to the lower one. Comino *et al.* (2010) investigated the co-digestion of cow manure and crop silage in a pilot biogas plant run with increasing OLRs. The reported MYs were 237, 249 and 61 L CH₄ kg VS⁻¹ at, respectively, 4.45, 5.15 and 7.78 g VS L⁻¹d⁻¹ and process breakdown was shown at the highest applied OLR. Co-digestion of the separated solid fraction of pig manure with dried grass silage under increasing OLRs, from 1 to 3 kgm³d⁻¹, was reported by The results showed a rise in the volumetric methane production of 88% while the MY decreased by an average of 38%. These results show that the effect of the OLR on process performance i.e. the OLR from which the process starts being unstable, depends on the characteristics and degradability of the co-digested substrates. Consequently, it is absolutely necessary to take into account these parameters when designing an anaerobic digester.

Modeling represents an effective way to optimize AcoD process design and operation, monitor anaerobic digesters and better formalize available knowledge. Furthermore, models improve the understanding of the system, facilitate the formulation and validation of certain hypotheses and thus reduce costs, the risk of failure and process operating time (Donoso-Bravo *et al.*, 2011) by recourse to a variety of approaches for estimating parameters and validating models. In a recent review, Xie *et al.* (2016) defined 5 categories for AD and AcoD

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

models. Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1) is the most widely applied model in the field of AD and AcoD research; in the 15 years since its development, extensions and modifications have been introduced in order to take into account inhibitions coming from co-substrates and intermediates (García-Gen *et al.*, 2013), to include Volatil Fatty Acids (VFA) inhibition (Fezzani and Ben Cheikh, 2008a), degradation of contaminants and, recently, phosphorus, sulfur and iron physico-chemical and biological reactions (Flores-Alsina *et al.*, 2016). On the other hand, certain limitations of ADM1 have been acknowledged in the literature, notably the complexity of its implementation. Furthermore, ADM1 needs detailed input variables for each processed substrate; these are not always available. Hence, substrate characterization is a critical issue for process description: it reduces its effectiveness for predicting reactor performance at both industrial and lab scale due to the time taken by the analyses for substrate characterization (Astals *et al.*, 2013a; Charnier *et al.*, 2017). Clearly, there was a need for setting up a substrate database, such as that published by Kouas *et al.* (2017) for 50 solid residues; it includes the Biochemical Methane Potential (BMP) and degradation kinetics. In addition, developing simpler modeling approaches to predict digester performance is especially needed in the case of the AcoD of solid wastes in order to reduce the complexity of the previous models and make it simpler to use in respect of structural properties, simulation and interpretation.

The objectives of the present work are: firstly, to study the co-digestion of mixtures of two substrates with different characteristics in semi-continuous digesters operated with an increasing OLR; secondly, to investigate the possibility of predicting the volume of methane produced from the co-digestion reactors at different OLRs using a simple modeling approach based on individual substrate characterization in batch mode (BMPs and kinetic fractionation). These two objectives were achieved by: i) the individual characterization of the substrates used in successive batches to assess their BMP and to identify the fractionation of their organic matter and degradation kinetics using a simple model; ii) the study of the performance and stability of four semi-continuous reactors fed with different mixtures of two substrates under step-wise increases in the OLR; iii) the comparison of several simple models based on data acquired in batch mode in order to predict the methane production from each of the 4 co-digesters.

The final objective is to develop a simple model in order to propose a straightforward, useful tool to design consultancies and plant operators for the optimization of any mixture of

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

substrates and for the design of reactors (choice of the OLR to be used and prediction of methane production).

2. Materials and methods

2.1. Substrates

Six different solid substrates were used in this study: carrot, cabbage, tomato, bread (French baguette), beef meat at 5% fat and manure (a mix of cow dung and straw). The substrates were crushed, characterized by measuring the concentrations of total solids (TS) and volatile solids (VS), see Table 9, then stored at -20°C before use.

2.2. Reactors

Batch and semi-continuous experiments were carried out in double-walled reactors of 6L effective volume, maintained at 37°C by a regulated water bath. Mixing in reactors was done by a system of magnetic stirring for batch experiments but by mechanical stirring for semi-continuous experiments as the total suspended solids (TSS) concentrations could exceed the threshold for agitation by magnetic stirring (30 g TSS L^{-1}). The biogas production was measured on line by Milligascounter MGC-1 V3.1 flow meters (Ritter gas meters) fitted with a 4-20mA output. The Odin Silex software developed at the INRA laboratory was used to acquire the data.

2.3. Inoculation of the reactors

The reactors, both in successive batches and semi-continuous operation, were seeded with anaerobic sludge taken from an industrial-scale anaerobic UASB reactor treating the effluents from a sugar refinery. 800 g of drained granules were added to each reactor and then tap water was added to 6L in order to obtain a volatile suspended solids (VSS) concentration in the range of $12\text{-}15\text{ gVSS L}^{-1}$. The reactors were kept under agitation for 4 days to break up the granules. To check the activity of the sludge, after seeding and before starting the addition of waste, the reactors were fed twice with 2 mL of ethanol followed by 3 times with 5 mL of ethanol as a sole source of carbon and energy.

2.4. Operating conditions

Three reactors were operated in batch mode in order to characterize the six substrates individually in successive batches in accordance with the protocol developed at the INRA laboratory (Kouas *et al.*, 2017).

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

Four reactors were operated in semi-continuous mode with one feeding per day each of five week days and no feeding on the weekends. Each reactor was fed with a different mixture of two substrates and run for several months at increasingly higher organic loading rates (OLRs). The four different mixtures used were: Carrot and Bread (C+B), Carrot and Cow Manure (C+CM), Carrot and Cabbage (C+Cab), Tomato and Beef Meat (T+BM). In terms of VS_{added} , the first three mixtures were made with 50% of each substrate; for T+BM, the mix was made with 70% of tomato and 30% of BM in order to take into account possible inhibition caused by the high Nitrogen concentration in BM. The reactors fed with C+B and C+CM were operated at OLRs of 0.5, 1, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75 and 3 $gVS L^{-1}d^{-1}$; the reactor fed with C+Cab at OLRs of 0.5, 1, 1.5, 1.75, 2, 2.25 and 2.5 $gVS L^{-1}d^{-1}$; and the reactor fed with T+BM at OLRs of 1, 1.5, 2 and 2.5 $gVS L^{-1}d^{-1}$. Reactors were operated and monitored for 32 weeks for C+B and C+CM, 28 weeks for C+Cab and 16 weeks for T+BM. Each OLR was applied for 3 to 4 weeks.

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

Table 9 : Substrate characterization with fractionation of the six substrates into three sub-fractions: Rapidly (% $S_1(0)$, k_1), Moderately (% $S_2(0)$, k_2) and Slowly (% $S_3(0)$, k_3) biodegradable sub-fractions

Substrate	Carrot	Tomato	Cabbage	Bread	Beef meat	Cow manure
TS (g/g)	0,12	0,056	0,1	0,88	0,261	0,235
VS (g/g)	0,112	0,051	0,092	0,86	0,251	0,206
BMP (mL CH ₄ gVS ⁻¹)	309	347	305	295	340	70
k_1 (mL CH ₄ h ⁻¹)	161	247	146	147	91	163
k_2 (mL CH ₄ h ⁻¹)	44	63	53	71	47	5
k_3 (mL CH ₄ h ⁻¹)	12,2	11,9	14	8,7	13,9	2,2
$S_0(1)$ (%)	27,4	33	28,7	10,3	16,3	27,1
$S_0(2)$ (%)	46,3	43,3	28	62,8	53,9	38,7
$S_0(3)$ (%)	26,4	23,7	43,3	26,9	29,7	34,2

2.5. Kinetic fractionation of the substrates

The kinetic fractionation of the substrates was done in accordance with the protocol for successive batches developed at the INRA laboratory, as described by Kouas *et al.* (2017). Using the net methane production curve obtained in batch after removing the endogenous production (representing the methane produced from auto-degradation of microbial community and by the degradation of generated solids), this protocol makes it possible to

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

measure the BMP of the whole substrate and to fractionate its biodegradable organic matter into 3 sub-fractions, or compartments, with different degradation kinetics: rapidly, moderately and slowly biodegradable sub-fractions. The degradation rate of each sub-fraction i of substrate j is assumed to be constant and to follow a zero order kinetic ($dS_i^j/dt = -k_i^j$). For each compartment i , two parameters were identified: the percentage of fraction i ($\%S_i^j$) in the whole substrate and the degradation rate (k_i^j). As the identification of a parameter was made from the evolution of methane production over time, the quantity of substrate is expressed in mL of CH₄ which can be produced from the organic matter added. As a consequence, $S^j(0)$ represents the maximum volume of methane which can be produced from the degradation of all the organic matter added and $S_i^j(0)$ represents the volume of methane which can be produced from the degradation of sub-fraction i of substrate j . k_i^j , expressed in mLCH₄ per hour, represents the rate of methane production from the degradation of the sub-fraction i while $-k_i^j$ represents the sub-fraction degradation rate.

2.6. Modeling based on the kinetic fractionation of the substrates

The fractionation of the organic matter into three sub-fractions with different degradation kinetics was used for the forecast of methane production using the methodology described in Kouas *et al.* (2017). ($Vol_i^j(t)$), the methane production from each sub-fraction i of substrate j at time t was calculated according to Eq. (46):

$$Vol_i^j(t) = \min(k_i^j * t, S_i^j(0)) \text{ with } i \in [1, 2, 3], j \in [1..N], N \text{ number of substrates} \quad \text{Eq (46)}$$

The total volume of methane produced at time t was:

$$Vol(t) = \sum_j \sum_i Vol_i^j(t) \text{ with } i \in [1, 2, 3] \text{ and } j \in [1..N] \quad \text{Eq (47)}$$

The residual quantity of each sub-fraction i of substrate j at time t can be written as:

$$S_i^j(t) = \max(S_i^j(0) - k_i^j * t, 0) \text{ with } i \in [1, 2, 3] \text{ and } j \in [1..N] \quad \text{Eq (48)}$$

The total quantity of substrate left at time t was calculated as:

$$S^j(t) = \sum_i S_i^j(t) \text{ with } i \in [1, 2, 3] \text{ and } j \in [1..N] \quad \text{Eq (49)}$$

2.7. Modelling of AcoD

To simulate methane production from co-digestion reactors fed with two substrates, each of the six sub-fractions of the substrates was considered independently. Methane production over time from each sub-fraction i of substrate j was simulated according to Eq. (46) using data acquired in batch mode (BMP and the fractionation of the organic matter (k_i^j and $\%S_i^j$). As the reactors were operated in fed-batch mode with five feedings per week and two days without feeding, the simulation after the last feeding lasted for three days. If the organic matter of a sub-fraction was not fully eliminated before a new feeding, then the residual amount was added to the quantity fed into the reactor. Finally, the six methane productions from both mixed substrates (the first being fractionated as $S_1^1(0)$ to $S_1^3(0)$ and the second as $S_2^1(0)$ to $S_2^3(0)$) were added in accordance with Eq. (47):

To evaluate the predictive capacities of the model, a maximum percentage of difference (DP) of 10% for the methane yield (MY) was fixed to judge the prediction as acceptable (Yazidi and Thanikal, 2016). Furthermore, the kinetic fitting between the experimental and the modeled weekly methane production curves was also investigated. The relative absolute error (rAE) was calculated using Eq. (50) to better assess the different modelling approaches. In this study, a maximum rAE of 20% was fixed to judge the kinetics prediction as acceptable and reasonable:

$$(\text{rAE}) = \frac{\sum_{i=1}^n (|y_{\text{exp}} - y_{\text{mod}}|) / y_{\text{exp}}}{n} \quad \text{Eq(50)}$$

with y_{exp} the experimental value of the methane produced, y_{mod} the modeled value of the methane produced and n the number of experimental points.

2.8. Analysis

The soluble phase was separated from the solids in suspension by centrifugation using either a Beckman J2-MC or a Beckman Coulter. The conditions of centrifugation were 18000 rpm for 20 minutes at 19°C. The supernatant was used for determining the VFA concentration and the Chemical Oxygen Demand (COD) and the precipitate (pellet) was used for the measurement of TS and VS. VFA were analyzed using a Perkin Clarus 580 gas chromatograph (PerkinElmer® 181, 182 Waltham, USA) according to Cazier et al. (2015). Soluble COD was determined according to the micro-method for accurate and rapid measurement (Hach 0-1500 mgL⁻¹ vials). The various parameters such as pH, TS and VS

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

concentrations and total alkalinity were measured following standard methods, APHA (2005). Gas composition was measured using a Clarus 480 Gas Chromatograph (Perkin Elmer). The following gases were measured: CO₂, H₂S, O₂, N₂ and CH₄ as described in Kouas *et al.* (2107).

3. Results and discussion

3.1. Individual substrate characterization in successive batches

Table 9 gives the results of the characterization for the six substrates. The BMP values were 70, 295, 305, 309, 341 and 347 mLCH₄ gVS⁻¹ for, respectively, cow manure, bread, cabbage, carrot, beef meat and tomato. The evaluated BMPs were in coherence and comparable with other reported values (Ferrer *et al.*, 2014; Gunaseelan, 2004; Raposo *et al.*, 2011), more details in Kouas *et al.* (2107). Among vegetables, cabbage had a higher fraction of the most slowly-degradable fraction compared to carrot and tomato due to its lignocellulosic structure. Beef meat and bread, made up mainly of proteins or starch respectively, had a majority of the S₂ fraction. Cow manure had a very low BMP and more than 70% of its organic matter, rich in lignocellulosic and hemicellulosic compounds, had a very low degradation rate, thus suggesting an important previous aerobic degradation during storage at farm.

3.2. Co-digestion in a semi-continuous reactor

3.2.1. Example of results with the mix of Carrot and Bread

Figure. 27 presents an example of the results obtained with the reactor fed with carrot and bread (C+B). Figure. 27-A shows that the reactor behaved quite well after each increase of the OLR. Indeed, the total volume of methane produced per week increased each time the OLR was raised. As indicated in materials and methods, each OLR was maintained for 3 or 4 weeks. Thus, taking into account the long HRTs, especially for the lowest OLRs, it was not possible to wait for 3 HRT for each condition applied. However, it is important to underline that VSS concentration in the reactor was fairly constant throughout the experiment, linked to the initial conditions chosen, at an average of 1.6±0.5% suggesting that the concentration of the microorganisms was fairly constant in the experimental conditions used.

From the weekly cumulative methane production, the methane productivity and the methane yield were calculated at all OLRs (Figure. 27-B). The productivity of the digester increased proportionally to the increases in OLR and the methane yield was constant at

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

363±12 mL CH₄ gVS⁻¹ up to an OLR of about 1.75 gVS L⁻¹d⁻¹. For higher OLRs, MY decreased slightly and, compared to the value at an OLR of 0.5 gVS L⁻¹d⁻¹, MY decreased by 10% at an OLR of 2 gVS L⁻¹d⁻¹ and 15% at an OLR of 3 gVS L⁻¹d⁻¹. Figure 27-C presents the VFA concentration at the end of the week, that is to say 3 days after the last feeding, in relation to the OLR. For the higher OLRs, not all the acidified organic matter was eliminated which explains the slightly lower MYs observed. However, there was no impact of the accumulated VFA on pH which was around 7 throughout the experiment.

The Final methane production rate (FMPR) at the end of a week after more than 2 days without feeding (i.e. the slope of cumulative methane production curve during the last 12 hours of a week) provides important information on the microbial activity in the reactor. Figure 27-C shows that this parameter had slightly increasing values when the OLR was increased. Indeed, at 0.5 gVS L⁻¹d⁻¹, the FMPR at the end of the week was very low (7 mLCH₄ h⁻¹). The value of MPR found in all digesters at 0.5 gVS L⁻¹d⁻¹ was close (8.7±1.5 mLCH₄ h⁻¹) which suggests that all the organic matter added had been eliminated and the methane produced was linked essentially to the endogenous production (EP) only. For higher OLRs and up to 2.25 gVS L⁻¹d⁻¹, the FMPR rose slowly indicating an increase in the final activity of the reactor compared to that at an OLR of 0.5 gVS L⁻¹d⁻¹. A sudden increase was observed above an OLR of 2.25 gVS L⁻¹d⁻¹, indicating a strong microbial activity; this suggests that some of the added organic matter was still being degraded in particular VFA which had accumulated in the liquid phase (see Figure 27-C).

Soluble COD remained fairly constant up to the OLR of 2 gVS L⁻¹d⁻¹ but then it increased rapidly to reach a concentration of 0.253 gL⁻¹ for the highest applied OLR of 3 gVS L⁻¹d⁻¹. This fits with the accumulation of VFA.

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

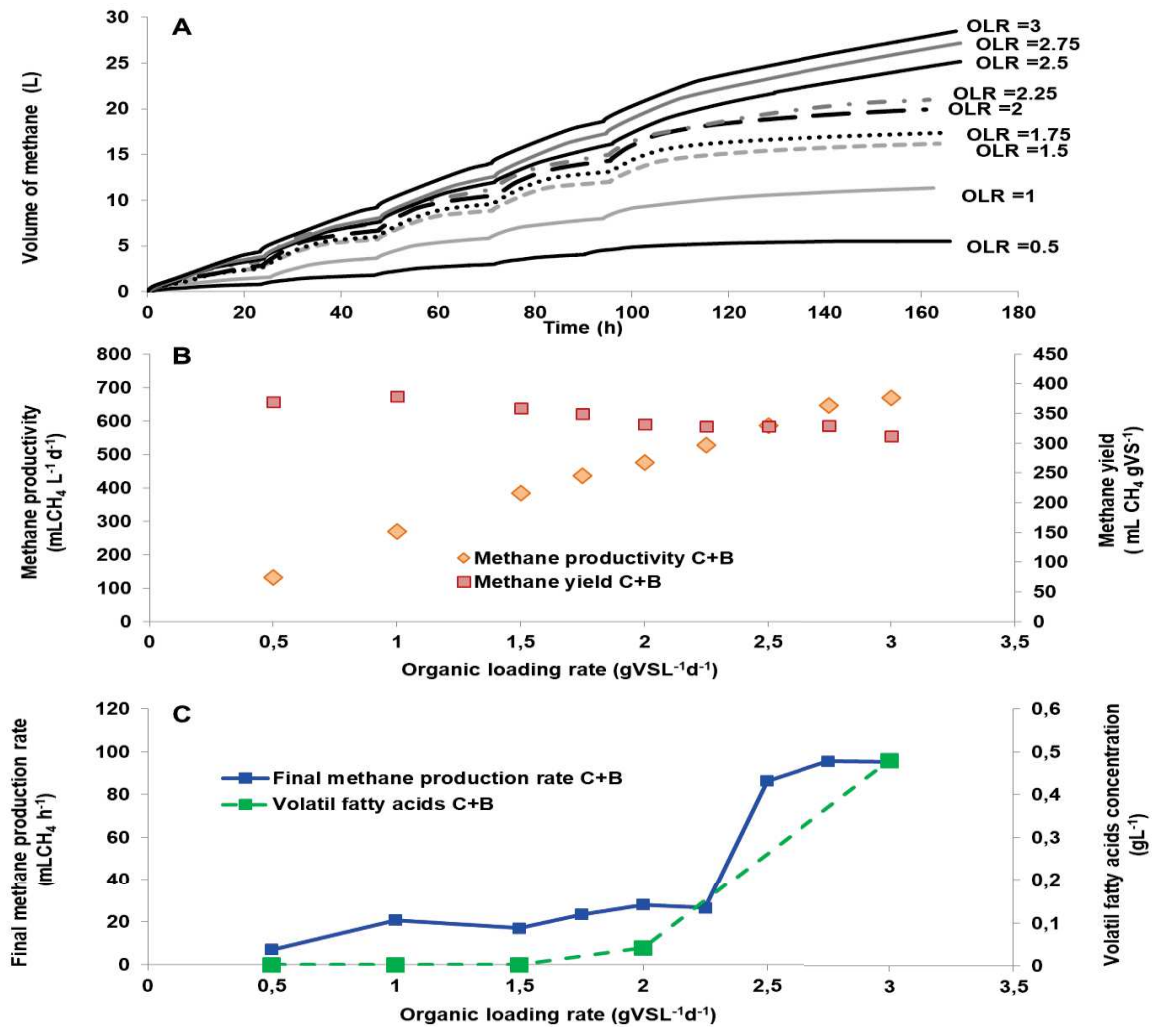


Figure 27: Process Performance for the reactor fed with C+B: A, evolution of methane production per week over time at increasing OLRs; B, evolution of methane productivity (MP) and methane yield (MY) with OLRs; C, evolution of volatile fatty acids concentration (VFA) and of the final methane production rate (FMPR) with OLRs.

3.2.2. Results for the four mixtures

The same data treatment was applied to the three other digesters fed with C+CM, C+Cab and T+BM in order to evaluate the performance of co-digestion at increasing OLRs via the weekly cumulative volume of methane produced, the methane productivity and the methane yield based on the quantity of substrate fed. Figure. 28 presents the evolution of methane productivity and methane yield as the OLRs rose in the four reactors. For a given OLR, methane productivity (MP) had different values for each mix, depending on the BMP of the substrates. Furthermore, for all reactors MP increased with OLR and the highest MP was

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

always recorded for the highest OLR applied. The average MY for all OLRs were 241 ± 27 , 343 ± 22 , 382 ± 18 and 433 ± 4 mLCH₄ gVS⁻¹, respectively, for C+CM, C+B, C+Cab and T+BM. Two different behavior patterns were observed depending on the mixtures. For T+BM and C+Cab, the MY was fairly constant at all OLRs. This result showed that the efficiency of organic matter removal was the same at whatever OLRs. For the other two mixtures, C+B and C+CM, a slight decrease in the MY was observed as the OLR was increased. In fact, for both mixtures the MY was constant up to an OLR of 1.75 gVS L⁻¹d⁻¹ but then started to decrease at higher OLRs. The decrease in the MY and the appearance of VFAs at the end of the week indicated that both reactors started to be slightly overloaded since all the added organic matter was not fully eliminated. It is a signal of imbalance between acidogenesis and methanogenesis. pH values in the reactor were around 7 for the mixtures of C+B, A+CM and C+Cab and between 7.5 and 8 for T+BM. This could have been due to high nitrogen concentration in BM. This result suggests the high buffering capacity of the digesters.

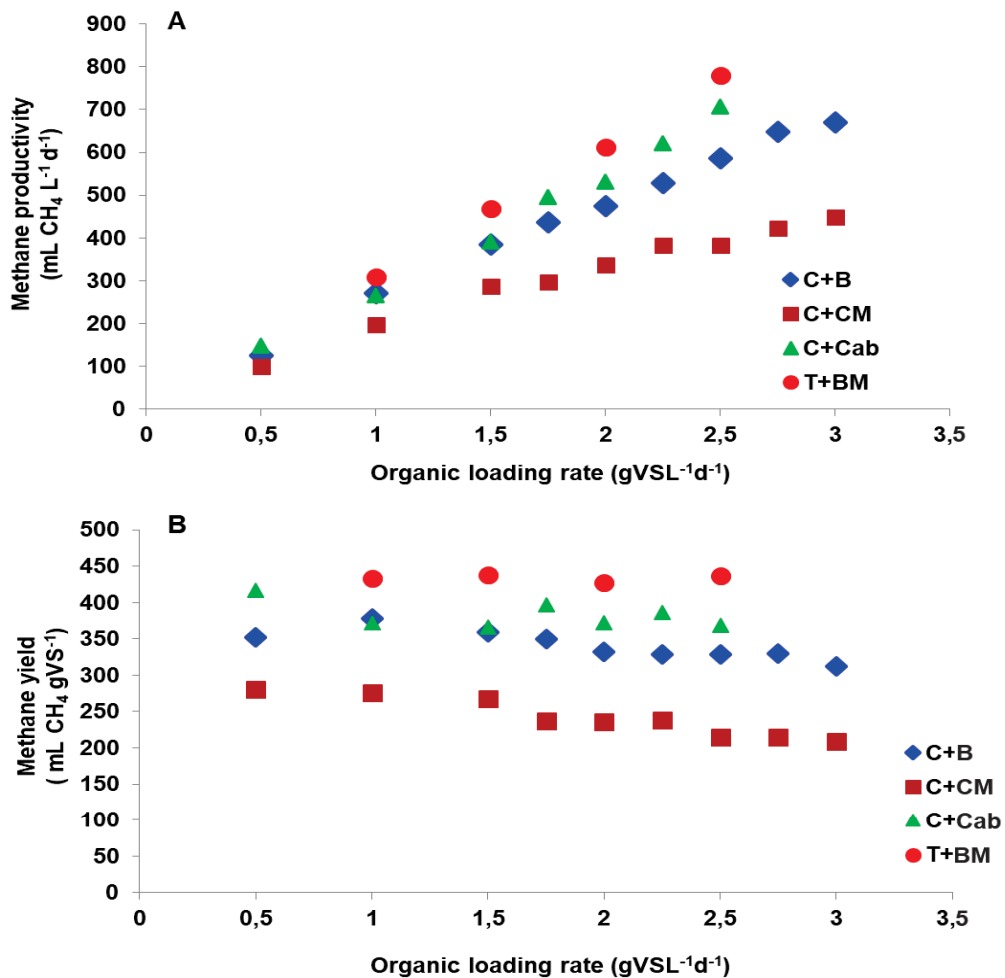


Figure 28 : Process performance: A, evolution of methane productivity (MP); B, evolution of methane yield (MY), in relation to OLR for the four digesters

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

The FMPR during the last 12 hours of a week for the four mixtures at all OLRs is presented in Fig. 29. This final rate reflects the methane production linked to the EP (methane produced by the auto-degradation of the microbial community and by the degradation of generated solids) and by the degradation of the as-yet-non-degraded substrates. The average VSS concentrations during the experiments were, respectively, $1.6 \pm 0.5\%$, $2.3 \pm 0.4\%$, $2 \pm 0.23\%$, $2 \pm 0.33\%$ for C+B, C+CM, C+Cab and T+BM, respectively, indicating a fairly constant concentration of the microorganisms over time. For the lowest OLR of $0.5 \text{ gVS L}^{-1}\text{d}^{-1}$, all the reactors had a very similar final production rate, at an average of $8.7 \pm 1.5 \text{ mL CH}_4 \text{ h}^{-1}$. At this low OLR, it was assumed that the added organic matter had been fully eliminated and the FMPR represents mostly the EP. For all digesters the FMPR rose with the increase in the OLR, indicating that the fraction of slowly-biodegradable matter still being eliminated increased for the higher OLRs. A sudden increase is shown above an OLR of $2.25 \text{ gVS L}^{-1}\text{d}^{-1}$ for C+B (see Figure 27-C) and C+CM concurrently with the appearance of a slight concentration of VFA. The strong microbial activity of the reactor suggests that some of the added organic matter was still being degraded. (FMPR values when there were VFAs were not involved in the calculation, see Supplementary material).

The results obtained for the four co-digestion reactors show that regardless of the OLR applied, MYs measured in fed-batch conditions were always higher than the BMP of the mixtures calculated from the addition of the BMP values of each substrate and the respective quantities of VS added. Indeed, MYs were in the range 378-312, 280-209, 417-366 and 438-428 $\text{mLCH}_4 \text{ gVS}^{-1}$ for, respectively, C+B, C+CM, C+Cab and T+BM while the calculated BMPs of the mixtures were 303, 190, 308 and 355, respectively. However, BMPs were calculated from the net methane production, i.e. after subtracting the endogenous methane production from the total methane production. Hence, in order to compare the BMP of the mixes in batch with the MY in fed-batch mode, it is necessary to evaluate the net methane production in fed-batch mode. For each mix, the endogenous production rate in the reactor was assessed at the lowest OLR applied (see Figure 29) and during the last 12 hours of a week, i.e. during the third day following the last feeding. The low and very close final methane production rates at the lowest applied OLRs suggest that all the organic matter from the substrates was degraded, even for substrates with low degradation kinetics linked to the small quantity of organic matter added at such low OLRs. Hence, the final methane production rates were used to calculate endogenous methane production during a week with the hypothesis that it is constant over the whole week. The volume of methane produced by

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

endogenous activity was subtracted from the total methane production in order to evaluate the “net” methane yield. For each mix, the calculated BMP was compared with the net MY at the lowest applied OLR. The differences were 3%, 11%, 2% and 9% for, respectively, C+B, C+CM, C+Cab and T+BM. The small differences observed between the predicted BMPs and the net experimental MYs shows that the modelling hypotheses were correct in the used operational conditions. Furthermore, the results also suggest that endogenous methane production can be assessed at low OLR ($\leq 1 \text{ gVS L}^{-1}\text{d}^{-1}$).

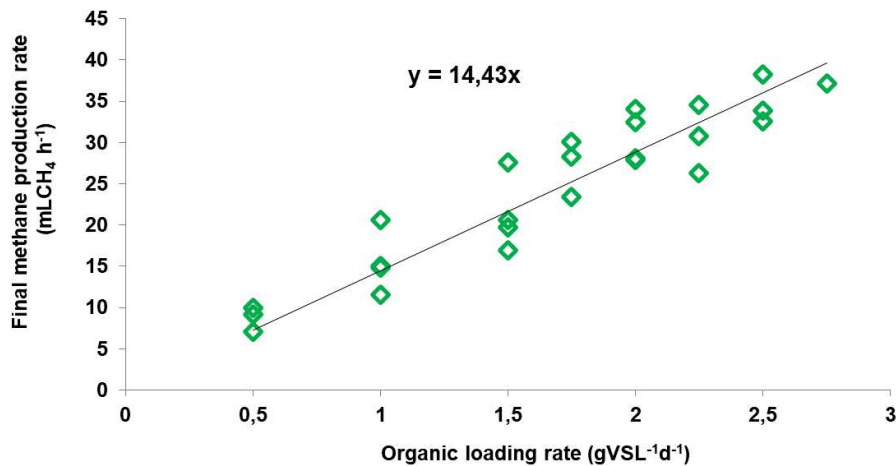


Figure 29 : Evolution of the final methane production rates (FMPR) in relation to increasing OLRs for all digesters

The results obtained in this work concur with those in the literature. For example, (Astals *et al.*, 2015), studying the AcoD of pig manure and algae, showed that co-digestion performance (methane yield and kinetics) could be assessed by combining the results from mono-substrate digestion experiments and confirmed that degradation kinetics were not influenced by co-digestion. Furthermore, the decrease in MY at higher OLRs for C+B and C+CM is comparable with several studies investigating the effect of increasing OLR on reactor performance. Similarly, the decrease in MY with a rise in OLR was also found in the study of (Xie *et al.*, 2012) investigating the co-digestion of separated pig manure with dried grass silage. The authors reported a drop in MY from 262 to 164 ($\text{LCH}_4\text{gVS}^{-1}$) at 1 and 3 $\text{kgVS m}^{-3}\text{d}^{-1}$, respectively. Alvarez and Lidén (2008) investigated the co-digestion of manure, fruit and vegetable waste (FVW) and solid slaughterhouse waste in 2L semi-continuous reactors at mesophilic conditions with increasing OLRs. The authors reported MYs in the range 0.237-0.350 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}\text{VS}_{\text{added}}$ at OLR up to 1.3 $\text{kgVS m}^{-3}\text{d}^{-1}$ but a fall in MY was shown as the OLR increased. MY measured at 3.8 $\text{kgVS m}^{-3}\text{d}^{-1}$ was 0.120 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}\text{VS}_{\text{added}}$ which they

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

explained by an organic overload or insufficient digester buffering capacity which led to reduced methanogenic activity. Moreover, Comino *et al.* (2010) studied the co-digestion of cow manure and crop silage in a pilot biogas plant in continuous operation. The reported MYs were 237, 249 and 61 L CH₄ kg VS⁻¹ at 4.45, 5.15 and 7.78 g VS L⁻¹d⁻¹, the process broke down at the highest OLR.

3.3. Simple modeling approaches for the prediction of methane production in co-digestion

The objective of modeling was to simulate the weekly methane production from co-digestion reactors fed with two substrates and operated at different OLRs in order to determine whether it is possible: firstly, to use data acquired in batch mode to simulate semi-continuous operation; and, secondly, to predict the evolution of methane yield at increasing applied loads.

It was shown in the previous paragraph, that, in semi continuous operation, methane yields (MYs) were higher than the calculated BMPs for all the mixtures at all OLRs linked to the methane production due to endogenous activity. Hence, a two-step modeling approach has been adopted based on the substrate database established by Kouas *et al.* (2017) and integrating the endogenous production. Thereupon, the prediction of the total methane production in semi-continuous reactors was based on the cumulation of the calculated methane production from the added co-substrates and from the endogenous activity. In a first step, weekly methane production from each co-substrate was simulated independently according to Eq. (46) to Eq. (49), using the respective VS quantities added (with five feedings per week) along with the individual data acquired in batch mode, i.e. the BMP, the three sub-fractions and the three degradation kinetics ($3 S_i^j(0)$, $3 k_i^j$, see table 9). Then, methane productions from the two co-substrates were cumulated, assuming additivity, to calculate the total methane production from the feeding. In a second step, endogenous activity was calculated (see below) and added to the methane production from the substrates in order to assess the total methane production from the reactor.

In the present study, four models were evaluated with two different hypotheses for calculating both methane production from the substrate (using kinetics identified at 95% or 80% from the final reaction time in batch) and from endogenous activity (constant or variable EP) as described in figure 30. The four models were compared using the experimental results of the co-digestion of four different mixtures of two substrates.

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

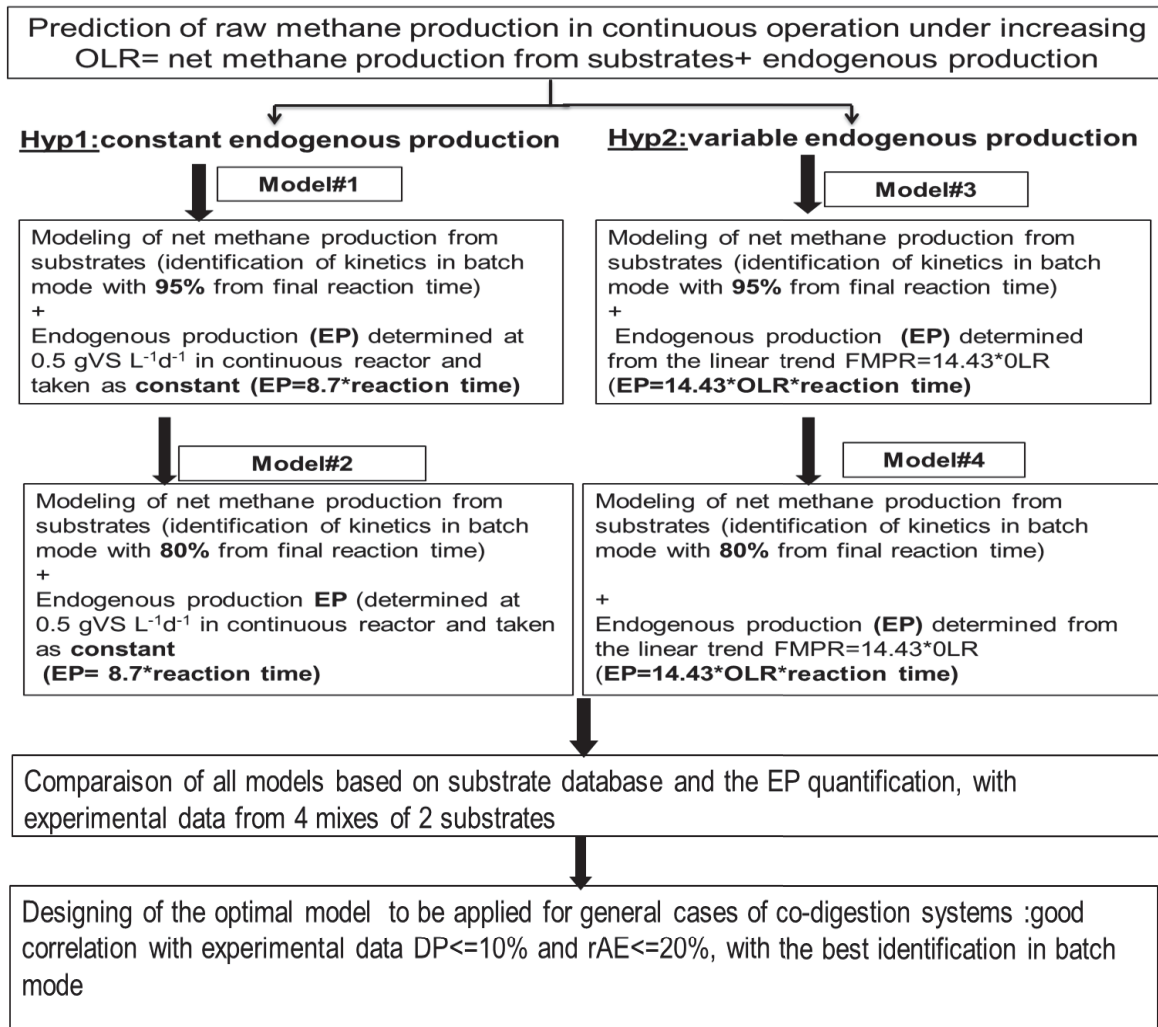


Figure 30 : Modelling approach diagram

In the first model, the methane production from the substrates was calculated using the fractionation and the degradation kinetics of each co-substrate determined from the curve of methane produced over time in batch with time stopped at 95% of final reaction time, that is to say the time when the sludge was back to its endogenous activity i.e. the time at which it could be assumed that the reaction was over and the organic matter added at the beginning of the batch eliminated (Table 9). In this model, EP was calculated assuming a constant rate of $8.7 \pm 1.5 \text{ mLCH}_4 \text{ h}^{-1}$ for each reactor, which was measured at the lowest OLR used. By way of example, a comparison of the experimental and modeled results for model#1, for C+CM at four different OLRs, is presented in Figure 31. The results show that the first model generally underestimated the volume of methane produced compared to experimental values, and therefore the MYs, at all OLRs except $0.5 \text{ gVS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Furthermore, an excessively important

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

decrease of MY was predicted with the increase in the OLRs for all the mixtures as shown in Figure 32. The simulation of the evolution of each substrate's sub-fractions over time and the calculation of the remaining organic matter quantity at the end of the week (data shown in Supplementary material section) suggested that the quantity of organic matter which was eliminated was underrated, linked to an underestimation of the slowly-biodegradable sub-fraction degradation rate in batch conditions when compared to semi-continuous mode, as already reported (Batstone *et al.*, 2009; Poggio *et al.*, 2016).

For the second model, the fractionation and the kinetics were identified from the methane production curve in batch mode which was stopped at 80% of the final reaction time in order to give less importance to the organic matter with very slow degradation rates. Consequently, the value of k_3^j increased and was doubled for beef meat, bread and cow manure and reached the value of k_2^j identified from the methane production curve stopped at 95% of the final reaction time for carrot, tomato and cabbage. Insignificant variations were found for k_1^j , k_2^j and S_i^j and very close values were recorded at 95% and 80% of batch reaction time for these parameters (See more details in Supplementary material). Methane production from the co-substrates added was recalculated taking into account the new k_3^j values. Figure 31 shows that the prediction of total methane production by the second model was significantly improved compared to the first model and the percentage of difference between the modeled and experimental MYs were significantly lower; see Table 10 and Figure 31. Furthermore, model#2 still predicted a decrease of MY with the increase of OLR but on a gentler slope than model#1. As a consequence, MY prediction was excellent for substrates for which MY decreased with increasing loads, C+B and C+CM, and acceptable for C+Cab and T+BM whose MY was almost constant throughout the range of OLRs applied (Figure 32). Overall, the percentages of difference were occasionally higher than 10% for 6 OLRs out of 29 tested.

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

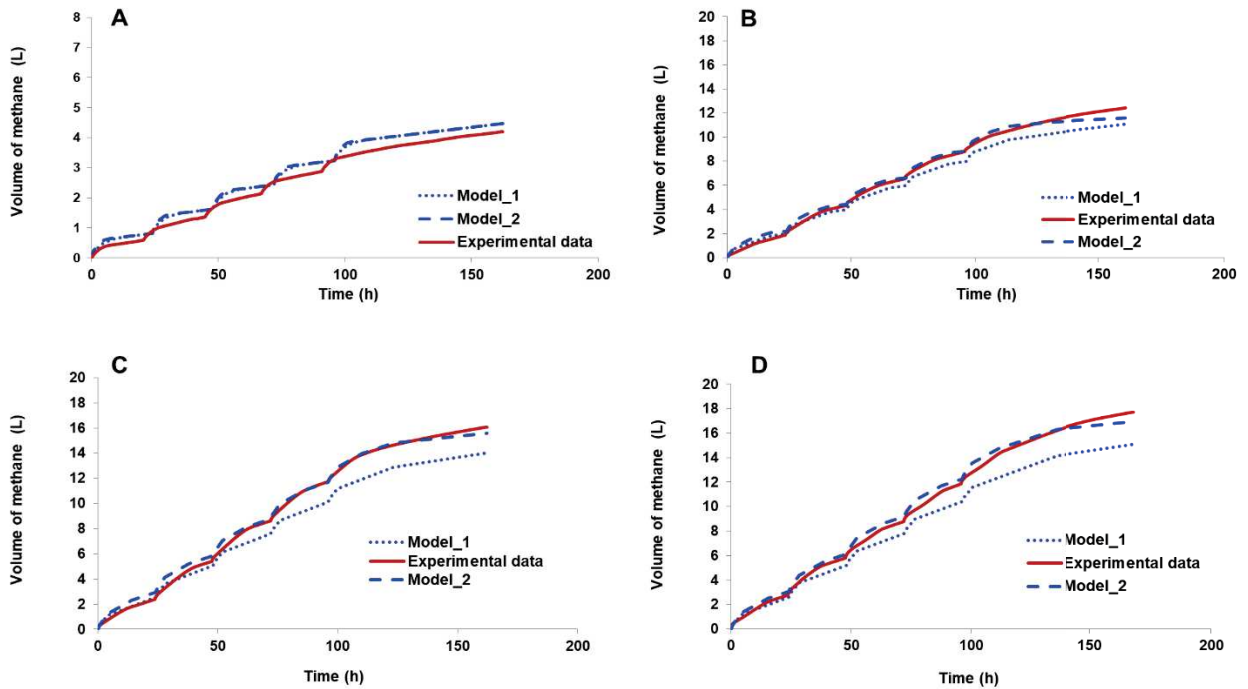


Figure 31 : Example of the evolution of experimental and modeled (models #1 and #2) weekly methane production over time for the reactor fed with C+CM at an increasing OLR, (A) 0.5, (B) 1.75, (C) 2.5 and (D) 2.75 g VS L⁻¹d⁻¹

In a second approach (models #3 and #4, see Figure 30) and still in order to increase the total volume of methane produced compared to model#1, it was assumed that the endogenous methane production (or final methane production rate (FMPR)) increased with the OLR, as presented in Figure 29, and the following linear correlation between endogenous methane production (EP) and the OLR was used to calculate the endogenous methane production rate at each OLR (Eq. (51)):

$$EP = 14.43 * OLR \quad \text{Eq (51)}$$

As previously, the volume of methane produced in semi-continuous operation was calculated by adding the volume of methane produced by endogenous activity and the modeled net methane production at each OLR using batch kinetic data assessed at either 95% (model#3) or at 80% (model#4) of final time.

Using model#3, MYs were overestimated for C+B and C+CM but underestimated for C+Cab and T+BM. It predicted a lower decrease of the MY than the two first models when the OLR was increased. Overall, this model provided quite a good prediction of methane production, with DPs lower than 10% for all mixtures at all OLRs except for C+CM at the

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

higher OLRs. Concerning model#4, it predicted almost constant MYs for all the mixtures at all OLRs.

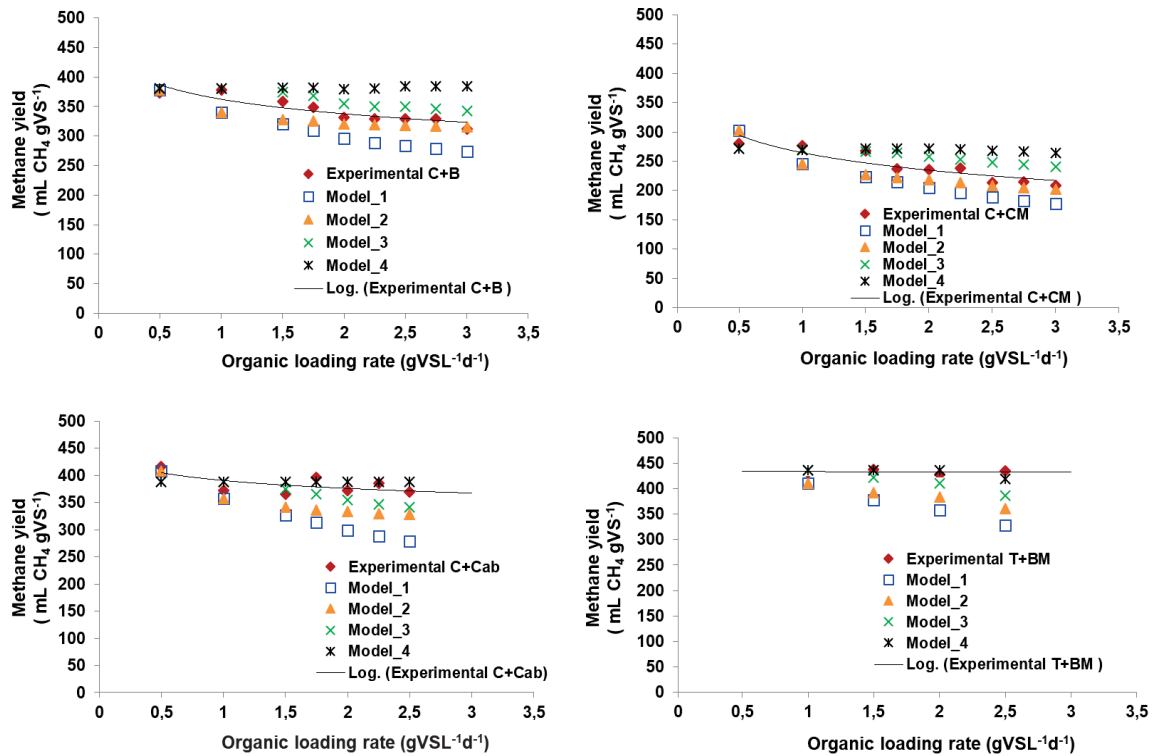


Figure 32 : Comparison between experimental and modeled methane yields (MY) using the four models proposed for, (A) C+B, (B) C+CM, (C) C+Cab and (D) T+BM

In order to choose the best model, a comparison between models with different hypotheses was carried out. Firstly, The comparison between models #1 (with constant ER) and #3 (with increasing ER), both with kinetics assessed at 95% of the final time in batch mode, showed a clear improvement of the predictive capacities for all mixtures at all OLRs (Figure 32), except for C+CM at OLRs of 2.5 gVS L⁻¹d⁻¹ and above, for which identical results were obtained with both models. Furthermore, model#3 enhanced the fit between experimental and modeled methane production curves for all digesters at all applied OLRs, with a rAE lower than 20%. The comparison between models #2 (with constant ER) and #4 (with increasing ER), both with kinetics assessed at 80% of the final time in batch mode, highlighted two trends. Indeed, model#2 gave a better fit for both MYs and kinetics with DP below 10% and rAE lower than 20% for mixtures whose MY decreased with the increase of the OLR (C+B and C+CM), except for OLRs lower than 1.75 gVS L⁻¹d⁻¹. However, for

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

C+Cab and T+BM with fairly constant MYs, model#4 gave a better prediction of methane production at almost all OLRs.

Finally, a comparison was made between model#2, with constant endogenous production but increased kinetics for the slowest biodegradable fraction (k_3^j) (kinetics assessed at 80% of the batch reaction time), and model#3, with variable endogenous production and kinetics assessed at 95% of the reaction time. Overall, both models behaved in quite a similar way and gave close predictions of the methane production with increasing OLRs. Indeed, for all the mixtures and for the 29 applied OLRs, DPs were higher than 10% in 6 cases for model#2 and 5 cases for model#3. Compared to model#1, models #2 and #3 gave better predictions and, despite the different assumptions considered, both models predicted closely the experimental data. In fact, the underestimation of methane production in model#1 was compensated by increasing the degradation rate of the slowest degradable sub-fraction (k_3^j) in model #2 or by increasing endogenous production with increasing OLRs in model#3. At steady state, however, VSS concentration for all digesters at increasing OLR was constant suggesting that the microbial community was fairly constant in the used experimental conditions. It also suggests that model#2 appeared to give the closest description of actual processes with constant EP compared to model#3 with variable EP. Subsequently, model#2 seemed to be more appropriate for predicting methane production in a semi-continuous reactor, with an acceptable difference with the experimental data.

Table 10 : Comparison between the experimental and the modeled methane yield (MY) using the four proposed models for all digesters at increasing OLRs

Reactor	OLR (g VSL ⁻¹ d ⁻¹)	Experimental MY (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	Modeled MY model_1 (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	DP (%)	Modeled MY model_2 (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	DP (%)	Modeled MY model_3 (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	DP (%)	Modeled MY model_4 (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	DP (%)
Carrot+ Bread	0.5	373	378	1	378	1	381	2	381	2
	1	378	340	10	340	10	381	1	381	1
	1.5	359	320	11	328	8	374	4	382	6
	1.75	349	310	11	325	7	368	5	382	9
	2	332	296	10	321	3	355	7	380	14
	2.25	329	289	12	319	3	350	7	381	16
	2.5	329	284	13	318	3	350	7	384	17
	2.75	329	279	15	317	4	346	5	384	16
	3	312	274	12	316	1	342	10	384	23
Carrot+ Cow manure	0.5	280	302	8	302	8	272	3	271	3
	1	276	245	11	245	11	270	2	269	2
	1.5	268	223	17	227	15	267	0	271	1
	1.75	237	215	9	222	6	264	11	271	15
	2	236	205	13	218	8	258	9	271	15
	2.25	238	196	18	214	10	253	6	270	13
	2.5	214	189	11	209	2	248	16	268	25
	2.75	215	183	15	205	4	244	14	266	24
	3	209	178	15	202	3	241	15	264	26
Carrot+ Cabbage	0.5	417	408	2	408	2	389	7	389	7
	1	372	357	4	357	4	388	4	388	4
	1.5	366	327	10	341	7	375	2	389	6
	1.75	396	313	21	336	15	366	8	389	2
	2	372	299	20	333	10	355	5	389	4
	2.25	386	288	25	330	14	347	10	389	1
	2.5	369	279	24	328	11	341	8	389	5
Tomato+ Beef meat	1	433	411	5	411	5	437	1	437	1
	1.5	438	378	14	393	10	422	4	437	0
	2	428	358	16	384	10	411	4	437	2
	2.5	436	328	25	361	17	387	11	420	4

Table 11 : Evaluation of kinetic fits between the experimental and the modeled methane production curves by calculation of the relative absolute error (rAE) using the four proposed models with increasing OLRs

Reactor	OLR (g VSL ⁻¹ d ⁻¹)	rAE model_1 (%)	rAE model_2 (%)	rAE model_3 (%)	rAE model_4 (%)
Carrot+Bread	0.5	20	24	20	25
	1	12	18	16	22
	1.5	12	11	6	18
	1.75	4	15	13	28
	2	11.5	16	13	30
	2.25	5.5	16	13	31
	2.5	7	20	22	30
	2.75	7	20	17	30
	3	7.6	16	13	34
Carrot+ Cow manure	0.5	13	16	9	10
	1	9	12	10	15
	1.5	14	12	6	13
	1.75	11	11	14	24
	2	4	16	14	26
	2.25	12	6	7	20
	2.5	11	8	14	28
	2.75	12	7	14	29
	3	8	9	19	31
Carrot+Cabbage	0.5	10	10	8	10
	1	5	9	5	12
	1.5	11	13	7	20
	1.75	18	10	9	7
	2	17	9	9	10
	2.25	21	12	13	9
	2.5	22	8	10	10
Tomato+Beef meat	1	6	10	7	13
	1.5	13	12	9	12
	2	17	19	10	9
	2.5	22	20	17	20

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

The presented results are comparable with those reported by García-Gen *et al.* (2015) using a modified ADM1 model, with a DP between the modeled and the experimental MYs of 8%, 17.90% and 14.57% for a digester fed with a mix of five fruit and vegetable waste in a semi-continuous reactor at OLRs of 2, 3.79 and 4.73 gVS L⁻¹d⁻¹, respectively. Even with 17.90%, the simulation was considered as acceptable and they reported a very satisfying validation of the model used. Furthermore, Fitamo *et al.* (2016b) reported a difference percentage between the experimental and modeled methane productivity of 11% using the bioModel developed by Angelidaki *et al.* (1999) and assumed as insignificant difference for CSTRs operated in co-digestion system at different HRT and fed with a mix of food with garden wastes with primary sludge.

The results described in this section validate the use of data from kinetic characterization of substrates in batches for simulating semi-continuous digesters using a simple model, with acceptable differences. However, substrate degradation kinetics should be assessed from the methane production curve stopped at 80% of the final batch reaction time to better identify the rate of the slowly-biodegradable fraction (k_3^j). Furthermore; EP should be assessed at a low OLR (0.5 gVS L⁻¹d⁻¹) and considered as constant at steady state with constant VSS concentration.

4. Conclusion

Four co-digestion reactors fed with different mixtures of two substrates were operated in semi-continuous mode at increasing OLRs. Experimental MYs were always higher than the BMP values of mixtures calculated from the BMP of each substrate, showing the important role of EP. Four models were proposed to predict weekly methane production with different hypothesis to assess co-substrate parameters and EP. The best agreement between experimental and modeled results was obtained with constant EP and kinetics assessed at 80% of batch time. This results suggests that it is possible to predict methane production in semi-continuous reactors using data acquired in batch.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the Franco-Tunisian PHC-Utique programme managed by the CMCU (Comité Mixte de Coopération Universitaire) and by the Ministry of Higher Education and Scientific Research, Tunisia,

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

University of Gabès, Faculty of Sciences. The authors would also like to thank the Treasure research network (www.inra.fr/treasure).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version of the paper.

Co-digestion of solid waste: Towards a simple model to predict methane production

Mokhles Kouas^{a,b}, Michel Torrijos^a, Sabine Schmitz^a, Philippe Sousbie^a, Sami Sayadi^b,
Jérôme Harmand^a

^a LBE, INRA, Univ Montpellier, 102 avenue des Etangs, 11100, Narbonne, France

^b Laboratory of Environmental Bioprocesses, Centre of Biotechnology of
Sfax, University of Sfax, Sidi Mansour Road Km 6, PO Box «1177», 3018 Sfax,
Tunisia

* Corresponding Author: e-mail: michel.torrijos@inra.fr; tel. (+33) 4 68 42 51 85;

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

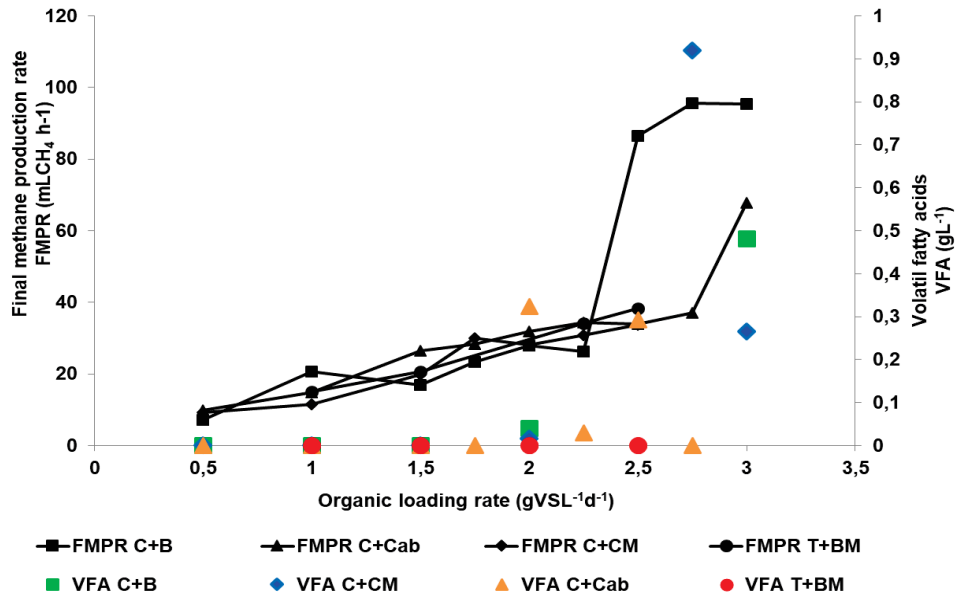


Figure 33 : Evolution of final methane production rate (FMPR) and VFA concentrations with increasing OLRs in the four digesters

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

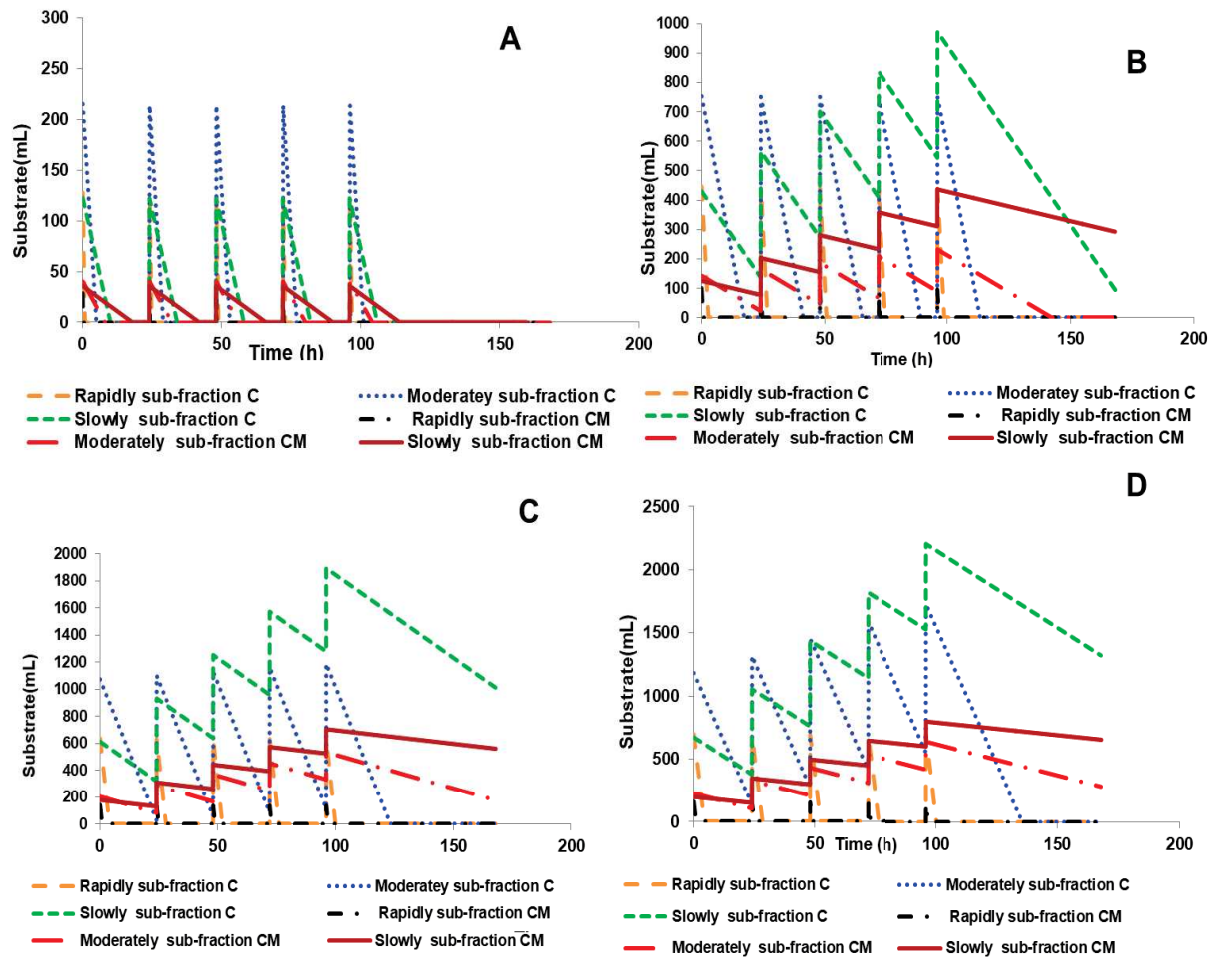


Figure 34 : Evolution over time of each sub-fraction and the remaining organic matter at the end of the week with five feedings for the reactor fed with carrot (C) + cow manure (CM), C+CM, at an increasing OLR: (A) 0.5, (B) 1.75, (C) 2.5 and (D) 2.75 g VS L⁻¹d⁻¹

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

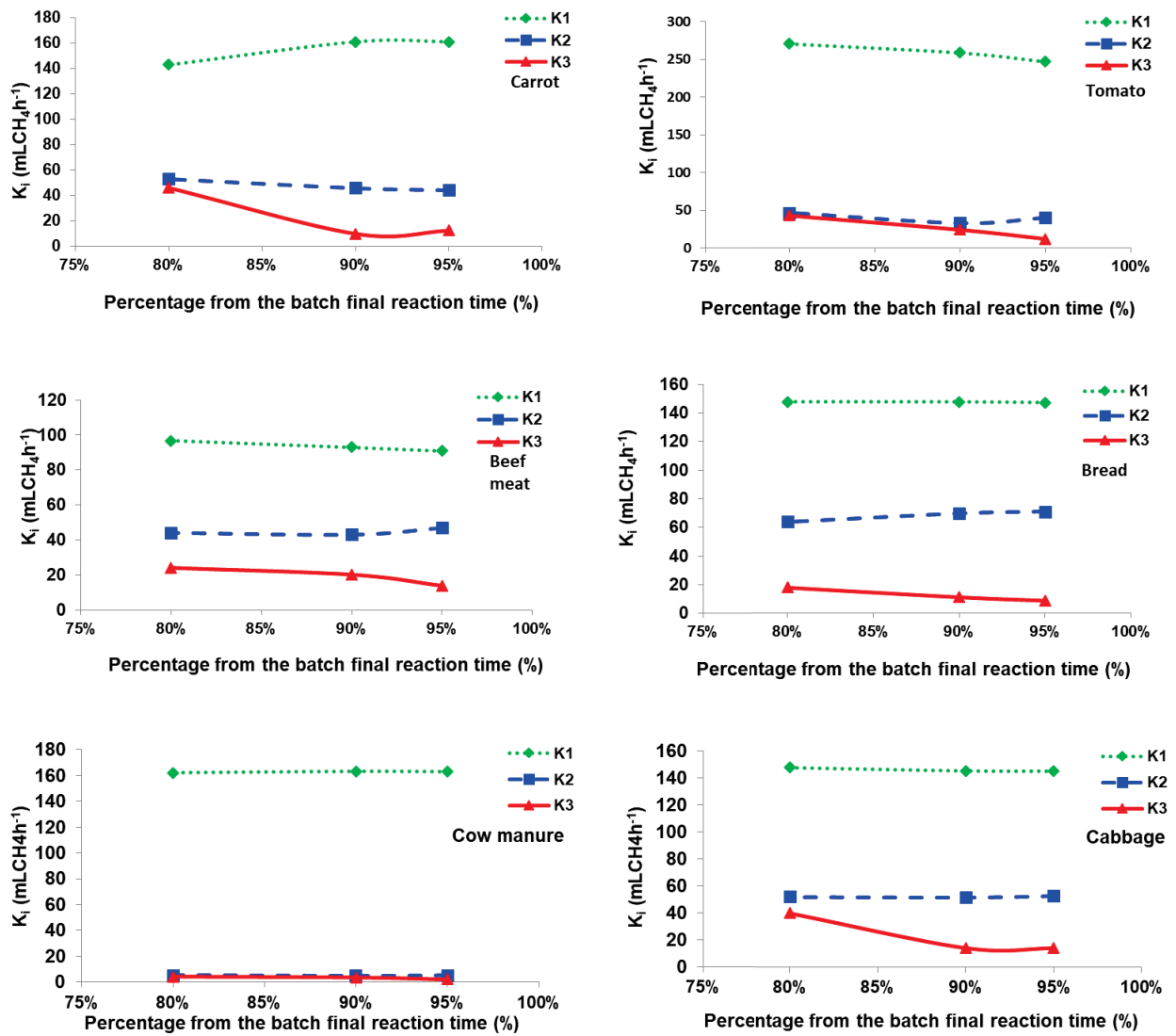


Figure 35 : Evolution of sub-fractions degradation kinetics (k_1 , k_2 and k_3) with identification from batch methane curve production stopped at 95%, 90% and 80% of the batch final reaction time for: A-carrot, B-tomato, C-beef meat, D-bread, E-cow manure, F-cabbage

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

Table 12 : Values of the sub-fractions degradation kinetics with identification from batch methane curve production at 95%, 90% and 80% of the batch final reaction time

Substrate	% from batch final reaction time (%)	k_1 (mL CH ₄ /h)	k_2 (mL CH ₄ /h)	k_3 (mL CH ₄ /h)
Carrot	95%	161	44	12,2
	90%	161	46	9.7
	80%	143	53	45.9
Tomato	95%	247	40	11.9
	90%	259	33	23.9
	80%	271	46	42.8
Beef meat	95%	91	47	13.9
	90%	93	43	20.2
	80%	97	44	24.1
Bread	95%	147	71	8.7
	90%	147	70	11.1
	80%	148	64	17.8
Cow manure	95%	163	5	2
	90%	163	4.7	3.5
	80%	162	5.2	4.2
Cabbage	95%	146	53	14
	90%	146.2	52	14.1
	80%	148.7	52.2	45

6.3 Chapter annexes

Figure 36 shows the evolution of soluble CODs (A) and nonVFA-CODs (B) (CODs without considering the VFAs) for all digesters. For T+BM and C+Cab low CODs were measured even at the highest applied OLRs. Higher CODs were observed in C+B and C+CM reaching a concentration of 2530 and 5090 mgL⁻¹, respectively, at 3 gVS L⁻¹d⁻¹ which can be explained by the low biodegradability of the used cow manure mainly due to the presence of the components with complex structure (Fitamo *et al.*, 2016a).

For the four reactors the VFA-COD was lower than 35% indicating the rapid conversion of acids to methane. Consequently, it seems that the methanogenesis is not a rate limiting step (Xie *et al.*, 2017). To evaluate the process efficiency purification yield (PY) in term of removal COD was calculated for all digesters, T+BM had the higher PY (average calculated for all the OLR±SD) with 98%, the C+Cab with 86%±4, then C+B with 76%±4 and finally C+CM with 44%±2. For C+CM, the low value was due to the low biodegradability of the used CM with a BMP of 70 mLCH₄ gVS⁻¹. This result confirms the productivity order for explained above the four digester.

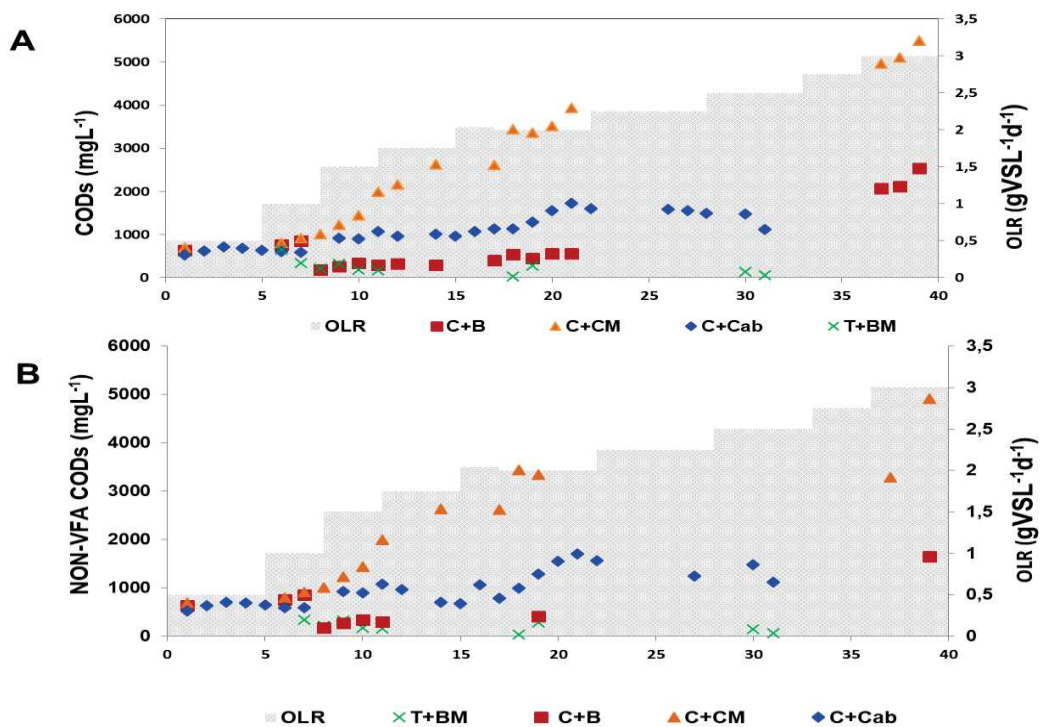


Figure 36 : Evolution en fonction de l'augmentation de la charge appliquée de la DCO soluble dans les digesteurs (A) et DCOs non AGV (B)

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

Figure 37 gave the evolution over increasing OLR of the TSS and VSS. As shown, the average VSS concentrations during the experiments were, respectively, $1.6 \pm 0.5\%$, $2.3 \pm 0.4\%$, $2 \pm 0.23\%$, $2 \pm 0.33\%$ for C+B, C+CM, C+Cab and T+BM, respectively, indicating a fairly constant concentration of the microorganisms over time. This result is important and giving the information about the concentration and the activity of microorganismes. Hence, it gave a support for the chosen model to model the raw production of methane produced from co-digesters and evaluating the endogenous production with increasing OLR.

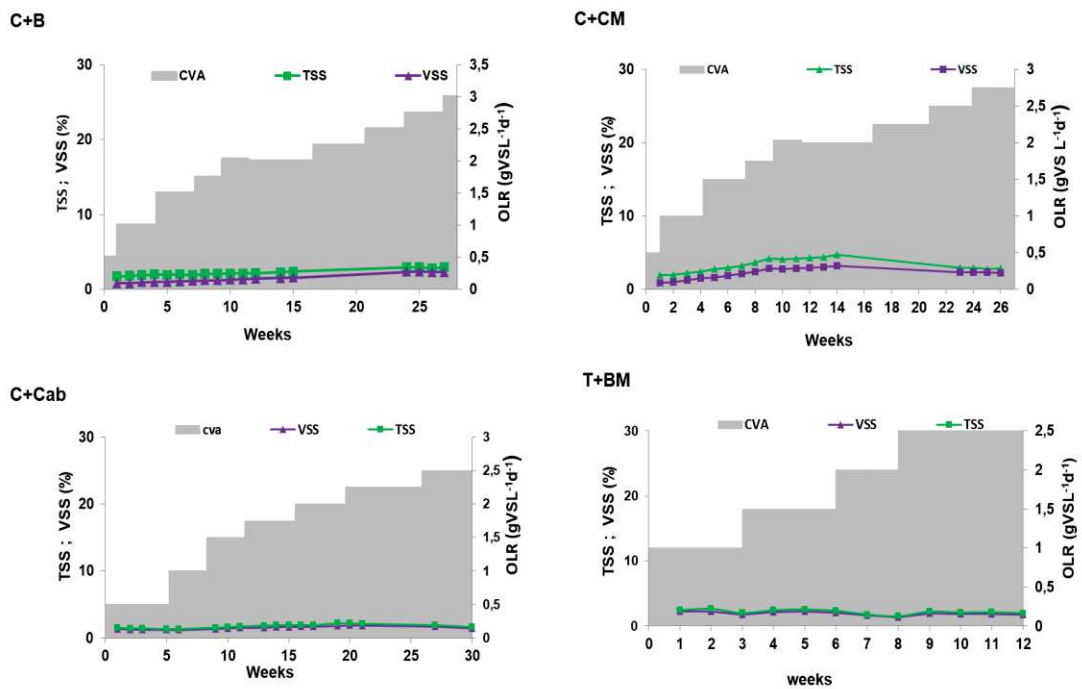


Figure 37 : evolution over increasing organic loading rates of the TSS and VSS in the digesters

6.4 Conclusion du chapitre

En conclusion de ce chapitre, on note que les valeurs de rendement en méthane (RM) sont supérieures à celles calculées en utilisant les BMPs. Ceci met en valeur l'importance de la production endogène (le méthane produit par l'auto-dégradation des microorganismes) et la nécessité de la prendre en compte dans les approches de modélisation.

Concernant la performance des digesteurs, on note que l'augmentation de la charge appliquée entraîne une augmentation proportionnelle des volumes de méthane produit et des productivités. Pour les rendements en méthane (RM) et sur les quatre mélanges étudiés, deux différents comportements ont été observés avec l'augmentation de la charge appliquée : pour T+BM et C+cab, les RM sont constants alors que pour les deux mélanges C+B et C+CM les RM diminuent à haute charge appliquée suite à l'apparition d'AGV dont les concentrations restent toutefois peu élevées.

Les vitesses finales de production de méthane calculées aux dernières 12h de la réaction sont plus au moins constantes dans les 4 digesteurs ($8.7 \pm 1,5 \text{ mLCH}_4 \text{ h}^{-1}$) pour les charges assez faibles. La soustraction de cette valeur de la production totale de méthane permet d'avoir le rendement net de méthane produit par le substrat ajouté. Ces derniers sont comparables à ceux calculés à partir des BMPs. Cette observation nous permet de proposer comme méthode de calcul de la respiration endogène la valeur de la vitesse finale pour les charges appliquées inférieures ou égales à 1 g MVL^{-1} . Cette valeur est d'ailleurs proche des valeurs trouvées pour la respiration endogène en mode batch. Avec l'augmentation de la charge appliquée, la vitesse finale augmente et à partir de la charge de $2,25 \text{ g MVL}^{-1}$, on note une augmentation brusque de la vitesse finale accompagnée de l'apparition d'AGV. Ceci confirme qu'une partie de la matière organique ajoutée n'est pas complètement dégradée lors de l'augmentation de la charge.

Par la suite, une corrélation entre vitesse finale de production de méthane et la charge appliquée a été trouvée sans intégrer les valeurs obtenues avec l'accumulation des AGV ($EP=14,43*OLR$). Cette corrélation a été intégrée dans les approches de modélisation afin d'évaluer la production endogène et tester plusieurs hypothèses.

Afin de prédire la production totale de méthane par les co-digesteurs, 4 modèles ont été testés. Quel que soit le modèle utilisé, il a été supposé que la production totale est composée de la quantité de méthane produite par la dégradation des substrats et la production endogène. La production endogène a été évaluée en testant deux hypothèses différentes dans les modèles : une production endogène constante ou variable avec l'augmentation de la charge

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

appliquée tandis que les cinétiques ont été identifiées à partir de la courbe de méthane en fonction du temps obtenue en batch et arrêtée soit à 95% ou 80% du temps final de réaction, pour les 4 modèles évoqués ci-dessus. Plus précisément, les modèles #1 et #2 font l'hypothèse que la production endogène est constante avec des cinétiques de dégradation identifiées à 95% et 80% du temps de batch respectivement. Les modèles #3 et #4 font l'hypothèse d'une production endogène variable avec des cinétiques de dégradation identifiées à 95% et 80% du temps de batch respectivement. Afin de choisir le modèle le plus approprié, les simulations de ces modèles ont été comparées aux données expérimentales. D'une façon générale, le modèle#1 sous-estime la production de méthane. Ceci est principalement dû à la sous-estimation de la vitesse de la sous-fraction lentement biodégradable (k_3^j) identifiée à partir de la courbe de méthane arrêtée à 95% de temps du batch. Afin d'éviter ce problème, une identification des paramètres cinétiques à partir de la courbe de méthane arrêtée à 80% du temps de batch a été réalisée. Cette dernière a montré que la valeur de (k_3^j) augmente pour les substrats (carotte, tomate, fumier, chou) pour atteindre la valeur de k_2^j identifié de la courbe arrêtée à 95% du temps final et double pour d'autres substrats (pain et steak haché). Par contre on n'observe pas de variation remarquable pour les k_1^j , k_2^j) et les $S_i^j(0)$, et ce, pour tous les substrats. Dans le modèle #2, les nouveaux paramètres ont été utilisés. Ceci permet d'améliorer la prédiction et 23 tests parmi les 29 charges appliquées possèdent des DP<10% et rAE<20%. Avec une production endogène variable et des cinétiques identifiées de la courbe arrêtée à 80% de temps du batch, le modèle#4 surestime la quantité de méthane produit surtout pour les mélanges où les RM diminuent. Comme le modèle #2, le modèle #3 avec une respiration endogène variable et des cinétiques identifiées à 95% de temps du batch donne des prédictions acceptables dans le cas de 24 tests parmi les 29 charges appliquées ayant des DP<10% et rAE<20%. La mesure des MVS révèle que ces dernières sont presque constantes dans les 4 digesteurs, ce qui supporte l'hypothèse que la respiration endogène doit plutôt être considérée comme constante avec l'augmentation de la charge appliquée ce qui met en avant le modèle#2 comme étant le plus approprié pour simuler les co-digesteurs.

Un autre avantage du modèle développé est qu'il permet de suivre l'évolution de la matière organique (3 sous-fractions) dans le digesteur et donc de déterminer la quantité de substrat résiduelle ou non-dégradé. Ceci permet de déterminer à partir de quelle charge appliquée la matière organique n'est pas complètement dégradée. En outre, l'évolution des RM avec l'augmentation de la charge appliquée a été bien prédite par le modèle. Par conséquent, ces deux résultats permettent d'optimiser le choix de la charge appliquée.

Chapitre VI : Codigestion de substrats solides en mode semi-continu : Modélisation des performances des réacteurs à des charges appliquées croissantes

Ces résultats ont permis de valider la méthode pour passer du batch au semi-continu et la possibilité de prédire la quantité de méthane produit par les digesteurs traitant de mélanges de substrats solides ayant des caractéristiques cinétiques différentes en se basant sur des données acquises en mode batch. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la production endogène qui doit nécessairement être prise en compte dans la modélisation afin de prédire avec précision la quantité totale de méthane produit dans le digesteur.

Pour les mélanges de deux substrats, les résultats de modélisation obtenus valident le principe d'additivité généralement rapporté dans la littérature. En effet, en ajoutant les productions de méthane prédites séparément pour chaque substrat tout en tenant compte de la production endogène, on obtient une bonne prédiction de la production totale de méthane dans les co-digesteurs.

Les résultats obtenus ont mis en valeur l'utilité de la base de données « substrats » développée pour la prédiction de la performance des digesteurs en semi-continu.

Chapitre VII :

7 . Différentes applications des approches de modélisation

7.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va essayer d'appliquer les approches de modélisation développées dans les chapitres précédents pour valider leurs robustesses. En effet, des essais de modélisations ont été effectués pour simuler la production de méthane des réacteurs fonctionnant en semi- continu et traitant des mélanges de 3 et 5 substrats avec l'augmentation de la charge appliquée. De plus, c'est une autre validation de la possibilité de prédire la performance en semi-continu avec des données acquises en batch. Ensuite, un modèle a été appliqué afin de prédire la production de méthane pour des digesteurs recevant des surcharges organiques. Ces réacteurs fonctionnent en semi-continu et sont alimentés avec des mélanges de deux substrats, le but est l'application de la surcharge pour étudier la flexibilité des digesteurs en recevant des surcharges avec des substrats rapidement biodégradables comme la carotte ou encore le mélange utilisé déjà comme base (carotte + gazon). Les essais de modélisation vont permettre de prédire, le méthane produit lors de la surcharge et le temps mis pour la dégradation complète et d'étudier la réponse des digesteurs pour les surcharges. Enfin, la dernière partie porte sur la modélisation des réacteurs fonctionnant en semi-continu et traitant des déchets alimentaires individuellement et en co-digestion avec des papiers avec les approches de modélisation déjà développées dans cette thèse.

7.2 Modélisation de la production de méthane pour des mélanges de 3 et 5 substrats

L'objectif de cette section est de tester les capacités prédictives du modèle développé pour des alimentations plus complexe en terme de nombre de co-substrats mélangés. Dans ce but, deux mélanges de 3 co-substrats (carotte, pain et steak haché) et 5 co-substrats (carotte, pain, steak haché, fumiers bovins et gazon) ont été traités dans des réacteurs fonctionnant en semi-continu avec une augmentation de la charge appliquée. Pour le mélange de 3 substrats, la charge appliquée a été de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 1,75 et 2 gMV L⁻¹ j⁻¹ alors que pour le mélange de 5 substrats une charge de plus a été appliquée à 2,25 gMV L⁻¹ j⁻¹.

Les performances des deux digesteurs ont été étudiées par la détermination du volume de méthane produit cumulé par semaine, de la productivité et du rendement méthane. Pour les deux mélanges, le volume de méthane produit par semaine a augmenté régulièrement avec l'augmentation de la charge appliquée. En conséquence, la productivité, exprimée en mLCH₄ L⁻¹ j⁻¹, a également augmenté avec la charge appliquée. Concernant les rendements en méthane, pour les deux réacteurs, ils sont restés sensiblement constants dans la gamme de

CVA appliquées avec une moyenne de 376 ± 5 et 409 ± 8 mLCH₄ g MV⁻¹ respectivement pour les mélanges de 3 et 5 substrats.

Les concentrations en AGV dans les deux réacteurs, 24 h après l'alimentation, sont négligeables jusqu'à la charge appliquée de $2 \text{ gMV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$ où des concentrations de 1,2 et $0,39 \text{ gL}^{-1}$ ont été mesurées dans les réacteurs traitant 3 et 5 substrats respectivement. Les valeurs de pH ont toujours été supérieures à 7 avec une moyenne de $7,42 \pm 0,15$ et $7,48 \pm 0,16$ pour les deux mélanges. Ceci suppose un pouvoir tampon élevé dans les digesteurs. Concernant la vitesse finale de production de méthane ou FMPR calculée durant les 12 dernières heures, comme indiqué dans la figure 38 (b, d), cette valeur a augmenté avec la charge appliquée. Cette valeur donne une information importante sur l'activité des microorganismes dans les digesteurs en fin de cycle et représente la partie de méthane produite par la production endogène et la matière organique résiduelle encore en cours de dégradation. Dans ces essais, les concentrations en MVS dans les deux réacteurs sont restées sensiblement constantes avec $1,4 \pm 0,8\%$ et $1,45 \pm 0,2\%$ pour 3 et 5 substrats respectivement. À la plus petite charge appliquée de $0,5 \text{ gMV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$, la FMPR est de $9 \text{ mL CH}_4 \text{ h}^{-1}$ dans les deux digesteurs. Comme précédemment, il a été supposé qu'à cette faible charge appliquée toute la matière organique apportée avait été dégradée et que la FMPR représentait la production endogène. Avec l'augmentation de la charge appliquée, la FMPR augmente indiquant une activité plus importante des microorganismes que suppose qu'il reste de la matière organique à dégrader avant une nouvelle alimentation. Les valeurs trouvées sont en cohérence avec celles trouvées dans le chapitre précédent pour les 4 mélanges de deux substrats traités dans les mêmes conditions expérimentales.

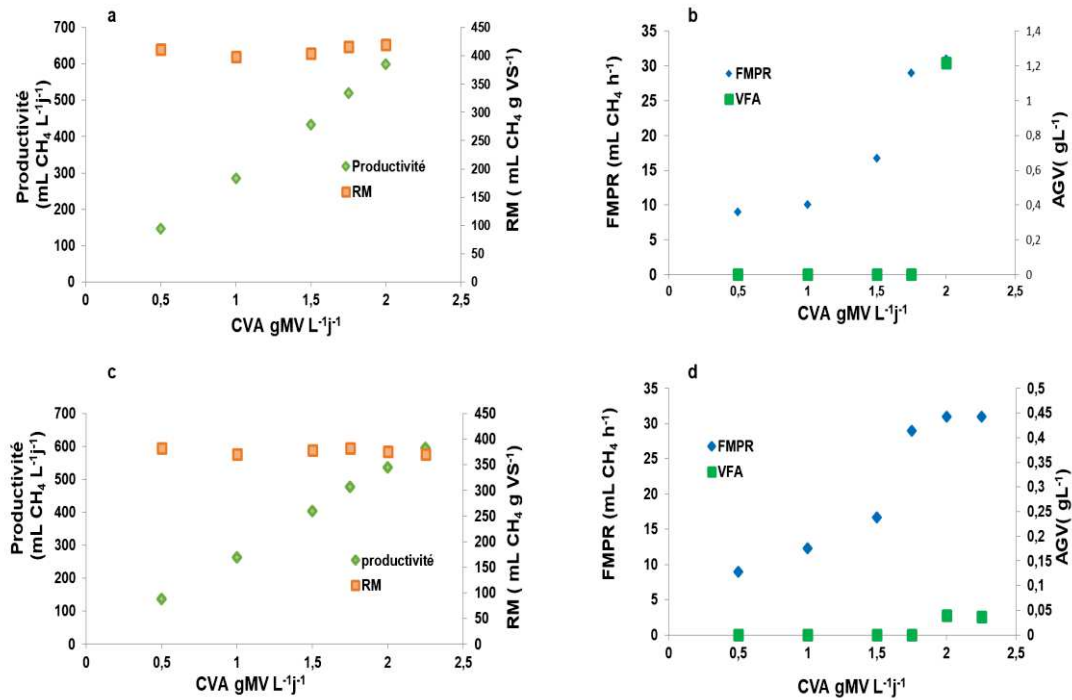


Figure 38 : Evolution en fonction de la CVA : de la productivité en méthane et des rendements en méthane (RM) (a,c); de la concentration en AGV et la FMPR (b,d) pour le mélange de 3 substrats (a,b) et 5 substrats (b,d)

Pour la modélisation de ces deux réacteurs traitant des mélanges 3 et 5 substrats, les mêmes approches que celles utilisées dans le chapitre précédent ont été appliquées afin de prédire la quantité totale de méthane produit par les digesteurs. Dans ce chapitre, les résultats pour les deux modèles donnant les prédictions les plus proches dans le chapitre précédent seront présentés pour les valider pour des mélanges plus complexes de 3 et 5 substrats. Les deux modèles ont été appliqués et comparés aux données expérimentales.

Les 2 modèles sont basés sur :

- Modèle #2 : une respiration endogène constante et des paramètres cinétiques déterminés à partir de la courbe de production de méthane en mode batch arrêtée à 80% du temps de batch
- Modèle#3 : une respiration endogène variable et des paramètres cinétiques déterminés à partir de la courbe de production de méthane en mode batch arrêtée à 95% du temps de batch, voir la figure 30 du chapitre VI.

La modélisation de la production brute de méthane s'effectue en deux étapes : la modélisation de méthane produit par les substrats en traitant chaque substrat séparément. Ensuite, la respiration endogène est ajoutée à la somme des prédictions.

Le tableau 13 représente les rendements en méthane expérimentaux et ceux modélisés avec les pourcentages de différences (DP) et les erreurs absolues relatives (rAE). En effet, pour le modèle#2 les DP sont moins de 17% et de 12% pour les mélanges de 3 et 5 substrats. Alors que pour le modèle 3 les DP sont inférieurs de 10% pour les deux mélanges. Pour la cinétique de la courbe de production de méthane, la rAE est inférieur à 20% en 8 essais pour le modèle#2 et en 7 essais pour le modèle#3 sur 11 essais réalisés pour les deux mélanges. En outre, les MVS dans les deux réacteurs sont plus ou moins constantes ($1,4 \pm 0,89\%$ et $1,35 \pm 0,82\%$ pour les réacteurs traitant 3 et 5 substrats respectivement) ce qui supporte le modèle#2 avec une respiration endogène constante.

Un manque d'informations sur l'aspect microbiologique dans les digesteurs avec l'augmentation de la charge appliquée et qui n'a été estimé qu'avec les MVS. Afin de mieux estimer la production endogène et pour donner les meilleures prédictions à la quantité totale de méthane produite, l'idéal est d'utiliser les deux modèles 2 et 3 pour encadrer les résultats expérimentaux par un maximum (modèle#3) et un minimum (modèle#2) pour les mélanges avec un nombre des substrats supérieur à 2.

Tableau 13 : Comparaison entre les rendements en méthane expérimentales et modélisés par les différents modèles avec augmentation de la charge appliquée pour les mélanges de 3 et 5 substrats

Substrat	CVA	RM exp	RM modèle #2	DP %	rAE %	RM modèle#3	DP %	rAE %
C +P+SH	0,5	419	438	4	30	411	2	24
	1	399	377	5	20	411	3	23
	1,5	405	357	11	17	411	2	16
	1,75	416	351	15	17	411	1	15
	2	422	347	17	17	411	3	14
C +P+SH+ F+H	0,5	382	405	6	39	382	0	32
	1	369	372	0,6	22	381	3	22
	1,5	378	343	9	18	382	1	18
	1,75	382	334	12	14	382	0	11
	2	375	328	12	13	382	2	14
	2,25	371	323	12	20	382	3	20

7.3 Etude de flexibilité

Dans un avenir relativement proche, il est prévu une forte augmentation de la part des énergies renouvelables (solaire et éolien) dans les mix énergétiques servant à la production d'électricité. Cependant, ces deux énergies sont des énergies « intermittentes » avec de fortes variations de production, ce qui peut générer des instabilités dans la fourniture d'électricité. Une des solutions pour compenser les fluctuations de production, en particulier dans les réseaux locaux, réside dans l'utilisation flexible du biogaz. Ceci est rendu possible, car d'une part, le biogaz peut être stocké puis utilisé en période de forte demande et d'autre part, sa production peut également être assurée de manière flexible en faisant varier la charge appliquée au digesteur. Ainsi, en période de forte demande, des surcharges organiques sont réalisées afin d'augmenter ponctuellement la production de méthane. En Allemagne, la flexibilité est déjà intégrée dans les taux de rachat de l'électricité produite à partir du biogaz, contrairement à la France où les unités de méthanisation fonctionnent généralement à charge constante.

L'objectif de cette section est d'évaluer la possibilité d'utiliser la base de données et le modèle développé pour simuler le comportement de digesteurs « flexibles », c'est-à-dire de digesteurs subissant des surcharges organiques régulières. Le but est ici de prédire la production de méthane supplémentaire et sa répartition dans le temps suite à une surcharge en utilisant les paramètres cinétiques de la base de données établie (pour le substrat concerné et utilisé lors de la surcharge) et le modèle développé (avec 3 sous-fractions qui suivent un ordre 0). Les résultats expérimentaux utilisés dans cette section sont issus des travaux de thèse de Wendy Laperrière (Laperrière *et al.*, 2017). Cette dernière a suivi le fonctionnement de 3 réacteurs semi-continus alimentés avec des mélanges de deux substrats différents (gazon-carotte, gazon-fumier ou fumier-lisier) à des charges de base de 1,5 puis 2,5 g MV L⁻¹ j⁻¹. Des surcharges organiques ponctuelles ont été régulièrement effectuées avec différents substrats et des intensités comprises entre +1,5 et +5,5 g MV L⁻¹. Dans cette section, nous nous sommes focalisés sur le réacteur alimenté avec le mélange carotte + gazon et recevant des surcharges soit d'un substrat rapidement biodégradable (carotte) soit du mélange de substrats de base (carotte+ gazon). Le but est de modéliser la quantité de méthane supplémentaire produit suite à la surcharge, afin d'étudier la flexibilité des réacteurs en termes de méthane produit et de temps mis pour dégrader le substrat apporté par la surcharge. Dans ce cadre, deux paramètres sur la flexibilité de digesteur ont été étudiés : l'amplitude de la surcharge et le type de substrat utilisé pour la surcharge.

7.3.1 Modélisation des surcharges à une charge de base de $1,5 \text{ g MV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$

Dans un premier temps, les surcharges effectuées sur le digesteur alimenté à une charge de base de $1,5 \text{ g MV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$ par un mélange gazon-carotte ont été simulées avec le modèle développé et en utilisant les données de la base de données établie précédemment. Le but est de prédire la quantité de méthane produite par les surcharges ainsi que sa répartition dans le temps. L'intensité des surcharges ponctuelles de carotte était de $+1,5$; $+2,5$ et $+3,5 \text{ g MV L}^{-1}$ et celle des surcharges ponctuelles en mélange de base était de $+1,5$; $+2,5$ et $+3,5 \text{ g MV L}^{-1}$. Seules les productions de méthane des surcharges ont été simulées. En conséquence, les courbes modélisées représentent donc le volume expérimental de méthane produit par la dégradation des substrats de base utilisés pour l'alimentation sur lequel a été superposé le volume modélisé de méthane produit par le substrat de surcharge. Les figures 39 et 40 représentent les courbes expérimentales de production de méthane, en fonction du temps, du mélange de base avant et après une surcharge ainsi que la courbe modélisée pour les mêmes surcharges. Les surcharges de $+1.5$ et $+3.5 \text{ g MV L}^{-1}$ ont été effectuées un vendredi et il n'y a pas d'alimentation les deux jours suivants correspondants aux week-ends. La figure 39-c présente une allure légèrement différente car la surcharge a été effectuée un mercredi et il y a donc eu 2 alimentations suite à la surcharge puis deux jours sans alimentation. La figure 39 (a, c, e) représente les résultats pour la base (carotte+gazon) à $1,5 \text{ g MV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$ et les surcharges effectuées avec la carotte à $1,5$; $2,5$ et $3,5 \text{ g MV L}^{-1}$. Cette figure montre un bon accord entre la courbe expérimentale et celle modélisée. En effet, le volume de méthane produit modélisé est proche du volume mesuré expérimentalement sur la semaine. Les volumes de méthane expérimentaux produits à la fin de la semaine pour les surcharge de $1,5$; $2,5$ et $3,5 \text{ g MV L}^{-1}$ sont de $30\ 408$, $35\ 056$ et $37\ 582 \text{ mLCH}_4$, respectivement, alors que ceux modélisés sont de $30\ 633$, $34\ 244$ et $36\ 836 \text{ mLCH}_4$. Cela correspond à une différence de $0,7\%$, $2,3\%$ et 2% respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus pour les surcharges effectuées avec le mélange de base à $1,5$; $2,5$ et $3,5 \text{ g MV L}^{-1}$ (Figure 40 a, c et e). En effet, les volumes finaux de méthane produit sont de $32\ 941$, $30\ 249$ et $37\ 161 \text{ mLCH}_4$ et ceux modélisés sont de $34\ 084$, $31\ 635$ et $36\ 670 \text{ mLCH}_4$, respectivement, soit des différences de $3,5\%$, 2% et $1,3\%$.

Chapitre VII : Différentes applications des approches de modélisation

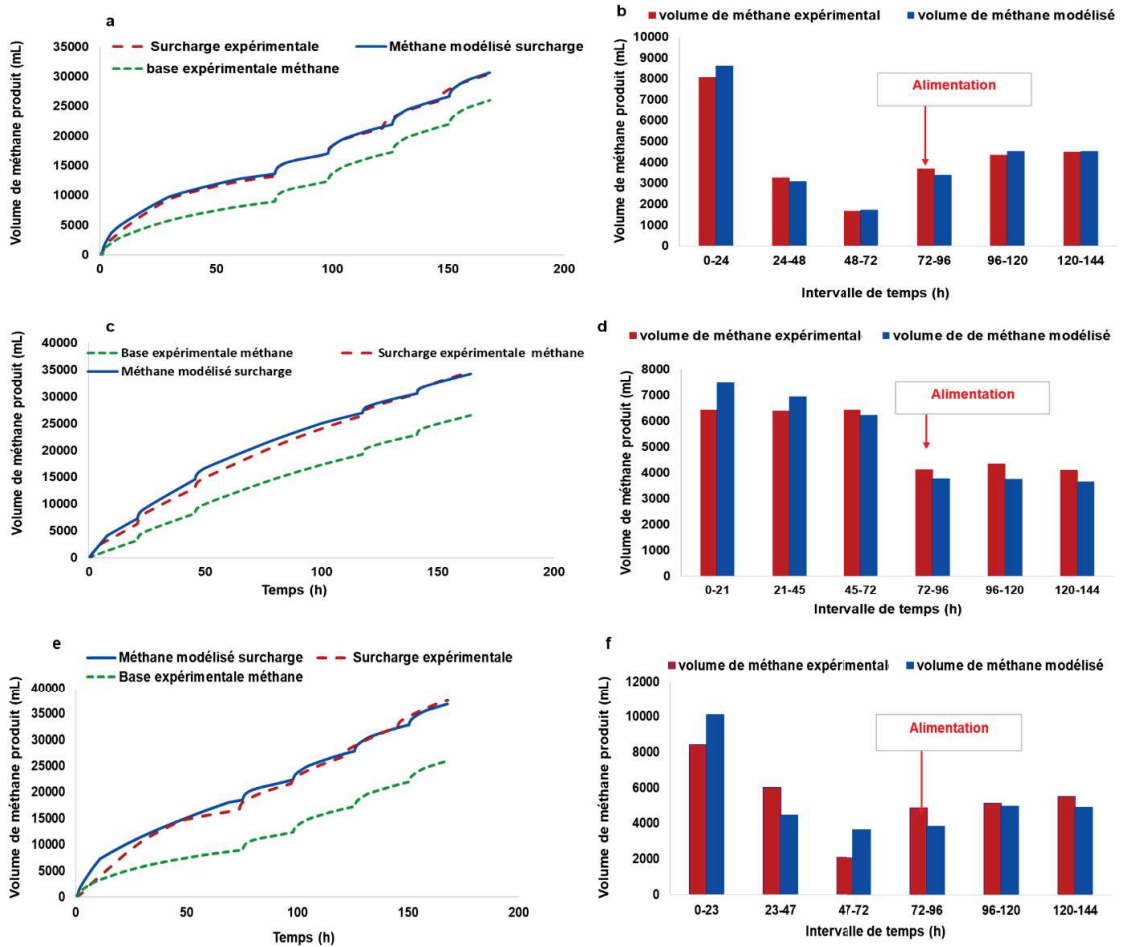


Figure 39 : Comparaison entre la courbe expérimentale et modélisée de production de méthane en fonction du temps pour la base de 1,5 g MV L⁻¹ j⁻¹ et pour les surcharges avec la carotte à a) 1,5 c) 2,5 et e) 3,5 gMV L⁻¹ et ensuite leurs productions journalières expérimentales et modélisées b) 1,5 d) 2,5 et f) 3,5 gMV L⁻¹

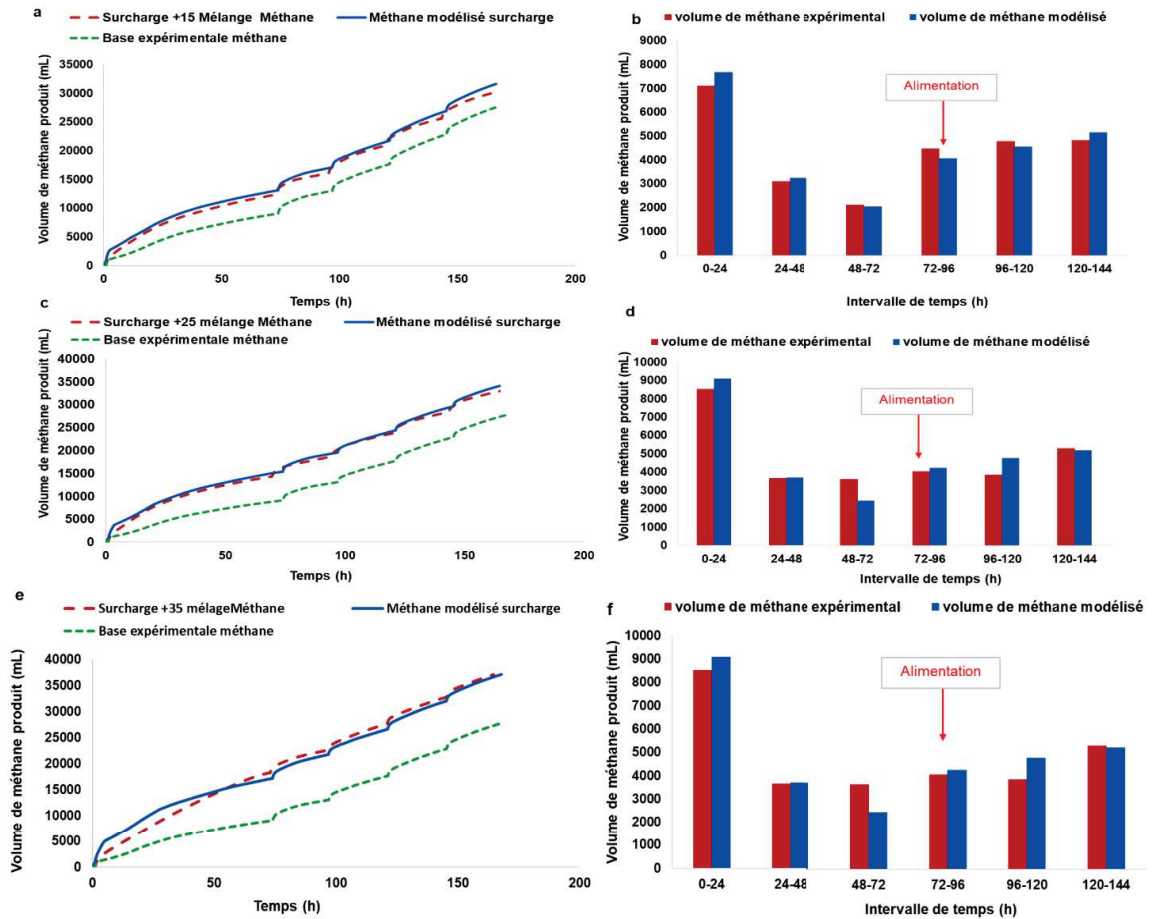


Figure 40 : Comparaison de la courbe expérimentale et modélisée de production de méthane en fonction du temps pour la base de 1,5gMV/L/j et pour les surcharges avec le mélange de base à a) 1,5; c) 2,5 et e) 3,5 g MV L⁻¹ j⁻¹ et ensuite leurs productions journalières expérimentales et modélisées b) 1,5; d) 2,5 et f) 3,5 gMV L⁻¹

Il est également important d'étudier la répartition du volume de méthane produit par journée comme cela est représenté aux figures 39 et 40 (b, d, f) qui montrent la production journalière de méthane suite à l'application des surcharges avec de la carotte ou avec du mélange de base à 1,5 ; 2,5 et 3,5 g MV L⁻¹ pour le réacteur alimenté à 1,5 g MV L⁻¹ j⁻¹. Globalement, les résultats expérimentaux sont assez bien prédits par le modèle. En effet, le modèle prédit bien que la production maximale est atteinte pendant les premières 24 heures suivant la surcharge avec une précision correcte. Par exemple pour la surcharge avec la carotte à 1,5 ; 2,5 et 3,5 g MV L⁻¹, le méthane produit est de 8 064 ; 6438 et 8 426 mLCH₄ et les volumes modélisés sont de 8 620 ; 7489 et 10 108 mLCH₄, ce qui correspond à une différence de 6,4% ; 14% et 16%, respectivement. Pour les surcharges avec du mélange de base, la prédiction de la production maximale du premier jour est très bonne avec une différence de 7,5% ; 6,1% et 22% pour, respectivement, les surcharges de 1,5, 2,5 et 3,5 g MV L⁻¹.

La figure 41 représente la quantité de méthane expérimentale et modélisé produite suite à la surcharge en utilisant les deux substrats carotte et mélange de base à la même surcharge de $1,5 \text{ gMV L}^{-1}$. Les résultats modélisés montrent que la matière organique produite par surcharge est dégradée au bout de 96h pour la surcharge effectuée avec la carotte et de 120h pour la surcharge effectuée avec le mélange de base, ceci peut être expliquer par le fait que la carotte est plus rapidement biodégradable par rapport au mélange avec le gazon qui représente un substrat riche en substrat lignocellulosique et dont la vitesse d'hydrolyse est plus lente (Taherzadeh and Karimi, 2008). Le modèle prédit bien le temps nécessaire pour dégrader le substrat ajouté par rapport à l'expérience, ce qui valide ces capacités prédictives quel que soit le substrat utilisé.

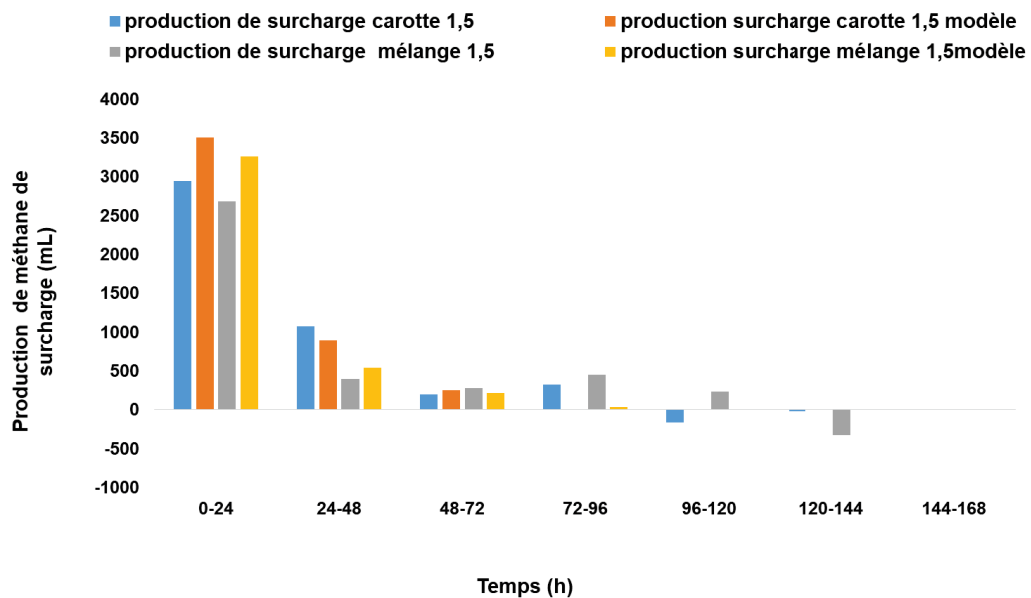


Figure 41 : Production journalière de méthane expérimentale et modélisée du digesteur en fonction de la surcharge appliquée, de carotte et de mélange de base de $1,5 \text{ gMV L}^{-1}$ pour la base de $1,5 \text{ gMV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$

7.3.2 Modélisation des surcharges à une charge de base de $2,5 \text{ g MV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$

Dans un deuxième temps, les surcharges effectuées sur le digesteur alimenté à une charge de base de $2,5 \text{ g MV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$ avec un mélange gazon-carotte ont été simulées. La figure 42 présente les résultats de modélisation de la surcharge effectuée avec de la carotte à des charges plus fortes de $4,5$ et $5,5 \text{ gMV L}^{-1}$ ce qui correspond à une charge totale de 7 et $8 \text{ g MV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$ respectivement. Les résultats montrent aussi que l'amplitude de la surcharge n'a pas entraîné de variation de la production maximale de méthane le premier jour ce qui révèle que le réacteur est à sa capacité maximale de dégradation.

La comparaison entre les courbes expérimentales et modélisées de production de méthane en fonction du temps montre que le modèle permet une très bonne prédiction à la fois de la production maximale obtenue le premier jour ainsi que de la répartition dans le temps de la production de méthane. Ceci valide la capacité du modèle à prédire le volume de méthane produit par la surcharge organique à forte concentration avec des substrats rapidement biodégradables. Il est important de souligner que le modèle permet de bien prévoir que l'augmentation de l'amplitude de la surcharge n'a pas d'effet sur la production maximale des réacteurs, mais l'effet se voit avec l'étalement de la production de méthane avec l'augmentation de l'amplitude de la surcharge.

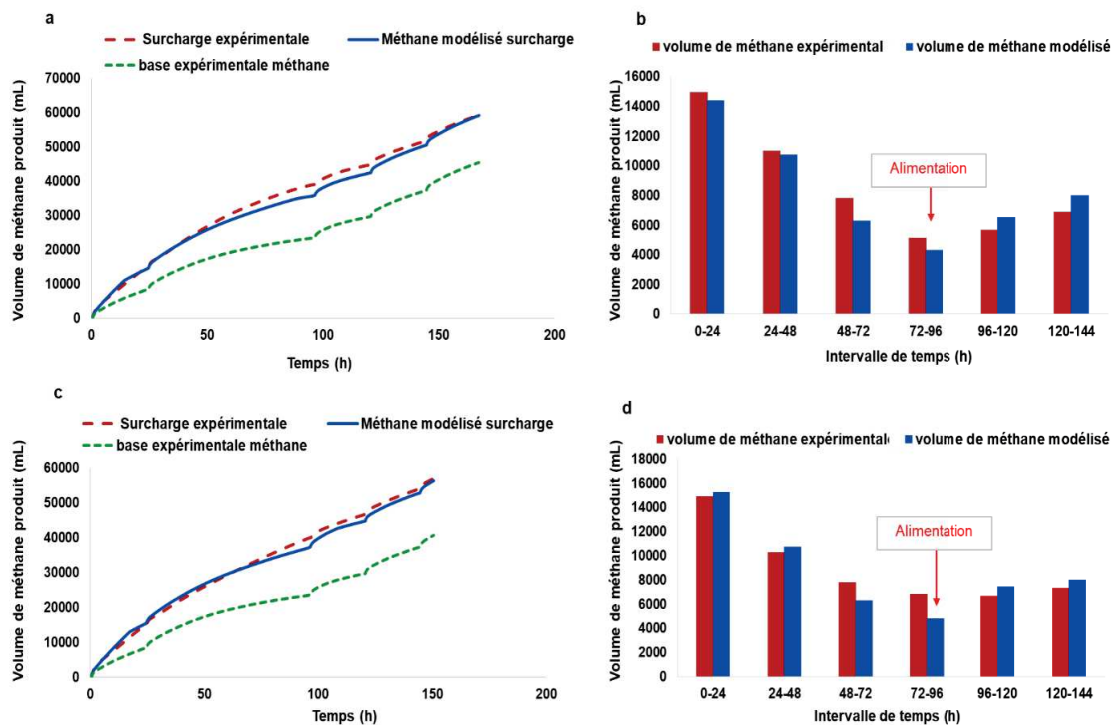


Figure 42 : Comparaison de la courbe expérimentale et modélisée de production de méthane en fonction du temps pour la base de 2,5 gMV L⁻¹ j⁻¹ et pour les surcharges avec la carotte à a) 4,5 et c) 5,5 gMV L⁻¹ et ensuite leurs productions journalières expérimentales et modélisées b) 4,5 et d) 5,5 gMV L⁻¹

Les résultats trouvés montrent bien la capacité du modèle à prédire la quantité de méthane produite suite à une surcharge ponctuelle ainsi que la répartition du volume dans le temps ce qui valide sa robustesse. Ainsi, le modèle a permis de prévoir correctement l'effet de l'amplitude d'une surcharge pour des surcharges allant de 1,5 à 3,5 g MV L⁻¹ avec une alimentation de base 1,5 g MV L⁻¹ j⁻¹ et réalisées soit avec un substrat rapidement biodégradable comme la carotte ou le mélange de base. Ensuite, le modèle prédit bien l'effet

des surcharges pour une alimentation de base de $2,5 \text{ g MV L}^{-1} \text{ j}^{-1}$ avec des surcharges plus élevées de 4,5 et 5,5 g MV L^{-1} . Donc le modèle en utilisant la base de données substrats développée est capable de bien prédire les effets d'amplitude de la surcharge, le substrat utilisé durant une surcharge organique.

7.4 Conclusion du chapitre

En conclusion sur ce chapitre, les approches de modélisations développées ont été validées pour des réacteurs traitant des mélanges complexes de 3 et 5 substrats. En effet, la production totale de méthane dans les digesteurs a été prédite avec des différences de pourcentages acceptables sur les rendements en méthane et les cinétiques de dégradation. L'aspect microbiologique dans les digesteurs lors de l'augmentation de la charge appliquée a été estimé avec les MVS. Afin de mieux estimer la production endogène et donner les meilleures prédictions à la quantité totale de méthane produite, l'idéal serait peut-être d'utiliser les deux modèles 2 et 3 pour encadrer les résultats expérimentaux par un maximum en utilisant le modèle#3 et un minimum en utilisant le modèle#2 pour les mélanges avec un nombre de substrats supérieur à 2.

Ensuite, le modèle développé et la base de données établie ont été utilisés pour l'étude de flexibilité pour des digesteurs fonctionnant en semi-continu et recevant des surcharges organiques ponctuelles. Le modèle présente des capacités prédictives permettant de modéliser la quantité de méthane produite par la surcharge ponctuelle ainsi que la répartition du volume dans le temps et l'effet de l'amplitude et de substrat utilisé pour la surcharge.

Des expériences sont en cours de déroulement afin d'essayer de modéliser et assurer le passage batch-continu pour les biodéchets « food waste » avec l'augmentation de la charge appliquée.

8 . Conclusions générales et perspectives

La quantité et la diversité des gisements de déchets organiques disponibles offrent des perspectives prometteuses pour la digestion anaérobie. Néanmoins, leur co-digestion pose des problèmes importants et nécessite la recherche de solutions adaptées. Déterminer la « meilleure alimentation » représente un défi pour les installations de co-digestion grâce au lien direct entre performance et rentabilité du procédé. Etre en mesure de bien caractériser les substrats à traiter en termes de biodégradabilité et de cinétiques de dégradation permet d'éviter les problèmes de dysfonctionnement et de rendre le procédé plus fiable et plus rentable. Pour répondre à ces questions la modélisation est un outil adapté en particulier à partir du moment où elle est simple et rapide à mettre en œuvre. Dans la littérature, plusieurs modèles ont été proposés afin de modéliser le fonctionnement des réacteurs biologiques traitant des substrats individuellement ou en co-digestion. L'ADM1 – original ou modifié - est de loin le modèle le plus appliqué. Mais il est indéniablement trop complexe et peu flexible : il doit être recalibré pour chaque nouvelle application et l'estimation de la vitesse d'hydrolyse (considérée comme l'étape limitante principale lors de la digestion de déchets solides) est délicate.

L'objectif de cette thèse était d'étudier la dégradation de substrats solides par voie anaérobie, d'abord individuellement puis en co-digestion. Pour ce faire, nous avons procédé comme suit :

- 1- Développement d'un nouveau protocole pour la caractérisation du potentiel méthane en mode batch intégrant une phase d'acclimatation (batches successifs) entre l'inoculum et le substrat,
- 2- Identification des paramètres cinétiques via un modèle simple qui se base sur le fractionnement de la matière organique en 3 sous- fractions ayant des vitesses de dégradations différentes et établissement d'une base de données « substrats » incluant les BMP et les cinétiques de dégradation,
- 3- Prédiction de la performance des co-digesteurs fonctionnant en semi-continu en utilisant des données acquises en batch : le travail a porté spécifiquement sur le passage du mode batch au mode semi-continu,
- 4- Etude de l'effet de l'augmentation de la charge appliquée sur la performance et la stabilité des co-digesteurs : prédiction des performances des co-digesteurs avec une charge appliquée croissante en testant des approches de modélisation différentes afin de prendre en compte la production endogène,

5- Application de l'approche développée à des réacteurs traitant des mélanges de substrats plus complexes de 3 et 5 substrats puis à des réacteurs recevant des surcharges organiques (flexibilité) et enfin à des substrats réels type biodéchets.

Concernant la caractérisation des substrats, l'originalité du nouveau protocole proposé consiste en ce qu'il permet de prendre en compte la phase d'acclimatation des écosystèmes anaérobies en ayant recours à des batchs successifs, là où les protocoles de la littérature n'en utilisent généralement qu'un seul, pouvant entraîner une sous-estimation des cinétiques. Les batchs successifs ont été réalisés dans un réacteur de 6L, dans un premier temps à une concentration initiale en substrat de 0,5 g MVL⁻¹ pour les premiers 2 à 3 batchs, puis à 1 g MVL⁻¹ pour les 4 à 5 batchs suivants. Les principaux avantages de ce protocole sont : premièrement qu'il facilite l'obtention d'une biomasse acclimatée au substrat et évite toute phase de latence. Deuxièmement, que le rapport substrat/biomasse est faible (rapport S₀/X₀ de 0,08 au lieu de 0,5-1 en BMP conventionnel) et donc que la quantité de substrat ajouté est faible, permettant des temps de réaction plus courts et le maintien d'une biomasse avec une bonne activité, et enfin, que la précision des mesures est très élevée (l'acquisition du volume de biogaz produit toutes les 2 min avec un incrément de 3mL de biogaz, ce qui correspond à la dégradation de moins de 1 mg DCO L⁻¹ dans le réacteur de 6 L). Ensuite, un modèle simple a été développé. Il se base sur le fractionnement de la matière organique en 3 sous-fractions possédant des vitesses de dégradation différentes et qui suivent chacune des cinétiques d'ordre zéro. La dégradation des différentes sous-fractions a été supposée simultanée. Par la suite, en les ordonnant de manière décroissante par rapport aux cinétiques, ces 3 sous-fractions ont été nommées : rapidement, moyennement et lentement biodégradables.

Le protocole expérimental et le modèle ont été appliqués à 50 substrats solides dans le but d'établir une base de données « substrats » incluant les BMP et les cinétiques de dégradations des 3 sous-fractions de chaque substrat.

Cette base de données pourra être utilisée en pratique pour établir des prédictions de la performance et donc de la rentabilité des procédés de co-digestion. En particulier, cette base de données peut être utilisée pour optimiser les recettes d'alimentation afin d'optimiser l'adéquation entre une demande énergétique et la production de méthane d'un digesteur, qu'il fonctionne en semi-continu ou en continu. En outre cette base de données peut être exploitée pour l'optimisation de la fermentation sombre (dark fermentation) pour produire du biohydrogène, notamment en classifiant les substrats dont la sous-fraction rapidement biodégradable est majoritaire.

Dans la deuxième partie de la thèse, le passage du mode batch au mode semi-continu a été évalué à travers de l'application de l'approche de modélisation utilisée pour la caractérisation des substrats, et l'utilisation de la base de données établies à partir des données obtenues en batch. Le but était de prédire la production de méthane par des co-digesteurs traitant des mélanges de 2, 3 et 5 substrats.

En premier lieu, les tests de co-digestion ont été réalisés à une charge appliquée de $1\text{g MVL}^{-1}\text{j}^{-1}$. Il a été noté que les valeurs de rendement en méthane (RM) étaient supérieures à celles calculées en utilisant les BMPs, et ce, pour les 8 mélanges testés. Cette différence a été attribuée à la production endogène (méthane produit par l'auto-dégradation des microorganismes). Pour en tenir compte dans la modélisation, une évaluation de cette production dans les différents réacteurs a été effectuée en calculant la vitesse finale de production de méthane (Final methane production rate : FMPR) pendant les dernières 12h de réaction. Il a alors été supposé que la production totale de méthane était la somme des productions à partir des substrats (avec la modélisation séparée de chaque substrat) et de la production endogène. Sous cette hypothèse, les rendements expérimentaux ont été bien prédits avec des pourcentages de différence inférieurs à 6% pour tous les essais. D'autre part, l'aspect cinétique a été aussi étudié. En effet, la différence entre la courbe expérimentale de production de méthane en fonction du temps avec celle modélisée a été évaluée en calculant la rAE dont les valeurs ont toutes été inférieures à 20%.

En augmentant le nombre de substrats à mélanger (3 et 5 substrats), il a été constaté que le regroupement des vitesses des deux sous-fractions rapidement et moyennement biodégradables permettait d'améliorer la prédiction de la cinétique de la courbe de production du méthane en fonction du temps tout en conservant les mêmes prédictions pour les RM. Ensuite, pour la modélisation de déchets plus complexes comme les biodéchets (mélange de déchets de restauration, de marchés de fruits et légumes), la base de données substrats a été utilisée pour estimer les vitesses de dégradation de ce déchet en se basant sur sa composition biochimique en carbohydrates, protéines et lipides. Les paramètres cinétiques des fruits et légumes, dupain, du steak haché et de l'huile de table ont été utilisés respectivement pour les 3 familles biochimiques. Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et modélisés a été trouvée.

Le passage batch/semi-continu et l'utilisation du modèle simple ont été validés pour prédire la production de méthane des réacteurs semi-continus à une charge appliquée de 1g MVL^{-1} en utilisant des données acquises en mode batch. La variabilité des mélanges traités avec des

substrats ayant des caractéristiques cinétiques individuelles différentes a permis de mettre en évidence la robustesse du modèle.

La partie suivante de la thèse a porté sur l'effet de l'augmentation de la charge appliquée sur la performance de co-digesteurs et sur les capacités prédictives du modèle.

Concernant la performance des digesteurs, une augmentation proportionnelle à l'augmentation de la charge a été constatée en ce qui concerne les volumes de méthane produits. Pour les quatre mélanges étudiés, deux différents comportements ont été observés concernant les rendements méthane. En effet, pour les mélanges tomate + steak haché (T+BM) et carotte + chou (C+cab), les RM sont constants alors que pour les deux mélanges carotte + pain (C+B) et carotte + fumier (C+CM) les RM diminuent à forte charge appliquée suite à l'apparition d'AGV.

Avec l'augmentation de la charge appliquée, les mêmes constatations sur la nécessité de prendre en compte la respiration endogène ont été faites. Pour les vitesses finales de production de méthane mesurées (FMPR), il a été noté que pour les charges basses, cette valeur a été constante dans les 4 digesteurs, avec une valeur moyenne de $(8.7 \pm 1,5 \text{ mLCH}_4 \text{ h}^{-1})$. La soustraction de cette valeur à la production totale de méthane permet d'avoir le rendement net de méthane produit à partir des substrats ajoutés, et les valeurs mesurées sont comparables aux rendements méthane calculés à partir des BMP. Cette observation confirme l'approche de calcul de la respiration endogène et le fait que la valeur de la vitesse finale représente la respiration endogène pour les charges appliquées inférieures ou égales à 1 g MVL^{-1} . Cette valeur est proche des valeurs trouvées pour la respiration endogène en mode batch, signe que la dégradation de la matière organique est complète dans ces conditions expérimentales.

Avec l'augmentation de la charge appliquée, la FMPR augmente, mais de manière relativement modérée. Cela révèle qu'une partie de la matière organique ajoutée n'est pas complètement dégradée à la fin d'une semaine de fonctionnement, et la FMPR représente donc la somme de la respiration endogène et de la dégradation du substrat lentement biodégradable en cours de dégradation. Par suite, une corrélation entre la vitesse finale de production de méthane (FMPR) et la charge appliquée a été mesurée. Elle suit la relation $\text{FMPR} = 14,43 \cdot \text{OLR}$ (la production endogène (EP) = $\text{FMPR} \cdot t_{\text{fonctionnement}}$). Cette corrélation a été intégrée dans les approches de modélisation afin d'évaluer la production endogène et tester plusieurs hypothèses.

Afin de prédire la production totale de méthane dans les co-digesteurs semi-continus, deux approches de modélisation incluant 4 modèles ont été testées. Comme pour les tests à la charge de $1 \text{ g MVL}^{-1}\text{j}^{-1}$, il a été supposé que la production totale de méthane était composée de la quantité de méthane produit par la dégradation des deux substrats ajoutés et de la production endogène. La production endogène a été évaluée en prenant une production endogène soit constante soit variable avec l'augmentation la charge appliquée. De plus, les cinétiques ont été identifiées à partir de la courbe de méthane en fonction de temps obtenue en batch et arrêtée soit à 95% soit à 80% du temps final de batch, d'où les 4 hypothèses, et donc les 4 modèles évoqués ci-dessus. Parmi ces 4 modèles, c'est le modèle #2 (production endogène constante avec des cinétiques calculées à 80% du temps de batch) qui a permis d'obtenir les meilleures performances de modélisation présentant des $DP < 10\%$ et $rAE < 20\%$ dans 24 tests sur les 29 charges appliquées.

Pour les mélanges de deux substrats, les résultats de modélisation obtenus valident le principe d'additivité généralement rapporté dans la littérature. En effet, en ajoutant les productions de méthane prédites séparément pour chaque substrat avec l'addition de la production endogène, on peut prédire la production totale de méthane dans les co-digesteurs.

L'avantage de ce modèle est qu'il permet de suivre l'évolution de la matière organique (3 sous-fractions) dans le digesteur et donc de déterminer la quantité de substrat résiduelle ou non-dégradée. En d'autres termes, on peut déterminer à partir de quelle charge appliquée la matière organique n'est pas complètement dégradée. En outre, l'évolution des RM expérimentaux avec l'augmentation de la charge appliquée a été bien prédite par le modèle ce qui va permettre d'optimiser le choix de la charge appliquée pour les opérateurs des réacteurs.

Dans une première application, des réacteurs traitant des mélanges de 3 et 5 substrats ont été opérés en semi-continu avec une augmentation de la charge appliquée. Afin de prédire la production de méthane, les modèles donnant les simulations les plus proches des données expérimentales pour les 4 mélanges étudiés dans le chapitre 6 ont été appliqués (modèle #2 et #3). La comparaison des simulations fournies par les modèles avec les données expérimentales met en évidence une grande robustesse des approches de modélisation et leurs capacités de prédire la production de méthane avec des pourcentages de différence acceptable pour des mélanges plus complexes en termes de composition.

Cette thèse a mis en valeur l'importance de la prise en compte de la production endogène pour la prédiction de la production de biogaz en mode continu. Les résultats ont permis de valider la méthode proposée pour passer du batch au semi-continu avec l'augmentation de la charge appliquée. Moyennant la prise en compte de la respiration

endogène, ce résultat confirme que le fractionnement de la matière organique des substrats en 3 sous-fractions est pertinent pour la prédiction du comportement de réacteurs fonctionnant en continu. Le modèle développé constitue un outil pour optimiser la gestion des intrants en co-digestion, la rentabilité des procédés et donc au final l'étude de faisabilité d'un procédé de co-digestion.

En seconde application, l'objectif a été d'évaluer la possibilité d'utiliser la base de données et le modèle développé dans cette thèse pour simuler le comportement de digesteurs « flexibles », c'est-à-dire de digesteurs subissant des surcharges organiques régulières. Les résultats présentés ont montré la capacité du modèle à prédire la quantité de méthane produit suite à une surcharge ponctuelle ainsi que la répartition du volume dans le temps. Le modèle a ainsi permis de prévoir correctement l'effet de surcharges allant de 1,5 à 3,5 g MV L⁻¹ avec une alimentation de base de 1,5 g MV L⁻¹ j⁻¹, et même au-delà, pour des surcharges de 4,5 et 5,5 g MV L⁻¹ avec une alimentation de base de 2,5 MV L⁻¹ j⁻¹, et ce, quel que soit le substrat utilisé.

Cette thèse propose un outil de simulation et d'optimisation de procédés de co-digestion qui peut être facilement utilisé par les bureaux d'études et les constructeurs pour la conception et le dimensionnement des unités de méthanisation et l'optimisation de l'alimentation ainsi que par les opérateurs de réacteurs pour le suivi du fonctionnement des digesteurs. En particulier, l'intégration de l'aspect cinétique dans le modèle permet d'avoir une idée assez précise de l'évolution des différentes sous-fractions des substrats dans le digesteur au cours du temps en réponse à une augmentation de la charge appliquée. Ce résultat est très important pour les bureaux d'étude dans les phases d'étude de faisabilité afin d'éviter des conditions de fonctionnement pouvant générer d'éventuelles inhibitions liées à des surcharges organiques. Dans ce cadre, il faut souligner qu'il est nécessaire de bien délimiter l'usage du modèle, et donc sa plage de validité. Par hypothèse, ce dernier n'est pas valide en présence d'une accumulation importante d'AGV. Cependant, il reste qu'un écart important, ou une dérive, entre les prédictions du modèle et les observations peuvent être une indication d'un dysfonctionnement du système. Un tel comportement de digesteur est expliqué soit par un changement de pH, soit par l'accumulation importante d'intermédiaires, ce qui influence la stabilité du procédé de méthanisation.

En termes de perspectives, augmenter le nombre de substrats dans la base de données sera une action de fond à réaliser sur le long terme pour intégrer des substrats qui n'ont pas encore été caractérisés, comme les cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVE) par exemple.

La fermentation sombre pour la production de bio-hydrogène pourra être aussi une application importante de la base de données. En effet, il a été montré qu'il était possible de classer les substrats en fonction de leur fraction rapidement biodégradable et il serait intéressant de valider expérimentalement ce classement par des essais de fermentation sombre en réacteurs.

Une autre perspective importante consiste à finaliser un logiciel d'aide à la décision facilement utilisable par les utilisateurs et qui permette de faire des simulations de co-digestion en utilisant la base de données. Ceci permettra, par exemple, de tester des scénarios de mélanges de différents substrats à différents ratios pour optimiser le « recettage » pour l'alimentation de réacteurs de co-digestion.

Pour le modèle développé une étape de validation en simulant des réacteurs de co-digestion pilotes voire industriels fonctionnant en mode continu pourrait être intéressante pour confronter la robustesse du modèle dans des conditions industrielles.

De plus, des expérimentations préliminaires ont montré que le modèle pouvait être appliqué à la prédiction du comportement de réacteurs subissant des surcharges organiques dans le cadre de la flexibilisation de la production de biogaz. Il sera important de confirmer ce résultat par l'étude approfondie et la modélisation des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la thèse de Wendy Lapperrière sur la flexibilité. Ceci devrait faire l'objet d'une publication.

Enfin, tester différents prétraitements (enzymatique, thermique, alcalin, mécanique, microonde...) de déchets solides présents dans la base de données représente une perspective à approfondir afin d'étudier l'impact de ces prétraitements sur la biodégradation et les cinétiques de dégradation en utilisant le protocole de batchs successifs et le modèle développé. Ceci pourra être aussi réalisé en mode semi-continu afin d'étudier le passage de batch/ semi-continu et prédire l'effet d'un substrat prétraité sur les performances de digesteurs.

Pour des perspectives plus générales, dans cette thèse, l'aspect microbiologique n'a pas été étudié, essentiellement par manque de temps. Il serait intéressant de mener ces

recherches et d'identifier, par exemple, les changements microbiologiques au niveau des bactéries et des archées dans les co-digesteurs en lien avec les paramètres de la base de données, particulièrement lors de surcharges organiques. De plus, l'effet du substrat utilisé sur le comportement des microorganismes et leurs activités pourra être utile. Une autre perspective concerne l'étude de la bioaccessibilité et de complexité en lien avec le fractionnement chimique de la matière organique en utilisant la fluorescence 3D (Jiminez *et al.*, 2015) dans des co-digesteurs traitant des déchets solides en augmentant la charge appliquée. Ces travaux visent à évaluer dans quelle mesure les digesteurs peuvent être opérés de sorte à produire des digestats à forte valeur agronomique.

9 . Chapitre IX : Références

Chapitre IV : Références

- Adani, F., Lozzi, P., Genevini, P., 2001. Determination of biological stability by oxygen uptake on municipal solid waste and derived products. *Compost Sci. Util.* 9, 163–178. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2001.10702031>
- Agyeman, F.O., Tao, W., 2014. Anaerobic co-digestion of food waste and dairy manure: Effects of food waste particle size and organic loading rate. *J. Environ. Manage.* 133, 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.016>
- Aichinger, P., Wadhawan, T., Kuprian, M., Higgins, M., Ebner, C., Fimml, C., Murthy, S., Wett, B., 2015. Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal- sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.033>
- Álvarez, J.A., Otero, L., Lema, J.M., 2010. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresour. Technol.* 101, 1153–1158. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.061>
- Alvarez, R., Lidén, G., 2008. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renew. Energy* 33, 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.05.001>
- Alzate, M.E., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S.I., 2012. Biochemical methane potential of microalgae: Influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment. *Bioresour. Technol.* 123, 488–494.
- Amani, T., Nosrati, M. & Srekrishnan, T. (2010). Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review. *Environmental Reviews* 18, 255–278
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Bodiroza, V., 2006. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure : Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. *Int. Congr. Ser.* 1293, 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.ics.2006.03.007>
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Machmüller, A., Hopfner-Sixt, K., Bodiroza, V., Hrbek, R., Friedel, J., Pötsch, E., Wagenristl, H., Schreiner, M., Zollitsch, W., 2007. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresour. Technol.* 98, 3204–3212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.007>
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J.L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J.B., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays.

Chapitre IV : Références

- Water Sci. Technol. 59, 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K., 2003. Applications of the Anaerobic Digestion Process, Biomethanation II. https://doi.org/10.1007/3-540-45838-7_1
- Angelidaki I, Ahring BK. Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Water Sci Technol* 2000;41(3):189–94.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K., 1997. Modelling anaerobic codigestion of manure with olive oil mill effluent. *Water Sci. Technol.* 36, 263–270. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00531-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00531-3)
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K., 1993. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: Focusing on ammonia inhibition. *Biotechnol. Bioeng.* 42, 159–166. <https://doi.org/10.1002/bit.260420203>
- Angelidaki, I., Sanders, W., 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 3, 1569–1705. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- APHA, AWWA, WPDF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC, 2005.
- Aprifel: Agence pour la Recherche et l'Information en Fruits et Légumes frais, 2017. <<http://www.aprifel.com/>>
- Appels, L., Lauwers, J., Degreè, J., Helsen, L., Lievens, B., Willems, K., Van Impe, J., Dewil, R., 2011. Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 4295–4301. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.121>
- Arslan, C., Sattar, A., Changying, J., Nasir, A., Ali Mari, I., Zia Bakht, M., 2015. Impact of pH management interval on biohydrogen production from organic fraction of municipal solid wastes by mesophilic thermophilic anaerobic codigestion. *Biomed Res. Int.* 2015, 9. <https://doi.org/10.1155/2015/590753>
- Astals, S., Ariso, M., Galí, A., Mata-Alvarez, J., 2011. Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. *J. Environ. Manage.* 92, 1091–1096. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.014>
- Astals, S., Batstone, D.J., Mata-alvarez, J., Jensen, P.D., 2014. Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes. *Bioresour. Technol.* 169, 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.024>
- Astals, S., Esteban-Gutiérrez, M., Fernández-Arévalo, T., Aymerich, E., García-Heras, J.L., Mata-Alvarez, J., 2013a. Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A

Chapitre IV : Références

- biodegradability and modelling study. *Water Res.* 47, 6033–6043.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.019>
- Astals, S., Musenze, R.S., Bai, X., Tannock, S., Tait, S., Pratt, S., Jensen, P.D., 2015. Anaerobic co-digestion of pig manure and algae: Impact of intracellular algal products recovery on co-digestion performance. *Bioresour. Technol.* 181, 97–104.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.039>
- Astals, S., Nolla-Ardèvol, V., Mata-Alvarez, J., 2013b. Thermophilic co-digestion of pig manure and crude glycerol: Process performance and digestate stability. *J. Biotechnol.* 166, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.05.004>
- Batstone, D., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1(ADM 1). *Water Sci. Technol.* 45, 65–73.
- Batstone, D.J., Keller, J., Newell, R.B., Newland, M., 2000. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: Parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. *Bioresour. Technol.* 75, 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00019-5)
- Batstone, D.J., Pind, P.F., Angelidaki, I., 2003. Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. *Biotechnol. Bioeng.* 84, 195–204.
<https://doi.org/10.1002/bit.10753>
- Batstone, D.J., Puyol, D., Flores-Alsina, X., Rodriguez, J., 2015. Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 595–613. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9376-4>
- Batstone, D.J., Tait, S., Starrenburg, D., 2009. Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. *Biotechnol. Bioeng.* 102, 1513–20.
<https://doi.org/10.1002/bit.22163>
- Benlin Dai JX, He Yulong, Xiong Peng, Wang Xinfeng, Deng Yuanfang, Wang Yixian, Yin Zhiming., 2015. Acid inhibition during anaerobic digestion of biodegradable kitchen waste. *J Renew Sustain Energy.* 7, 7:9
- Bernard, O., Chachuat, B., Helias, A. and Rodriguez, J., 2006. Can we assess the model complexity for a bioprocess. *Water Sci. Technol.* 53, 85–92
- Bhunia, P., Ghangrekar, M.M., 2008. Analysis, evaluation, and optimization of kinetic parameters for performance appraisal and design of UASB reactors. *Bioresour. Technol.* 99, 2132–2140. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.053>
- Birch, R.R., Biver, C., Campagna, R., Gledhill, W.E., Pagga, U., Steber, J., Reust, H., Bontinck, W.J., 1989. Screening of chemicals for anaerobic biodegradability.

Chapitre IV : Références

- Chemosphere 19, 1527–1550. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90498-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90498-0)
- Bouallagui, H., Lahdheb, H., Ben Romdan, E., Rachdi, B., Hamdi, M., 2009. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *J. Environ. Manage.* 90, 1844–1849.
- Bouallagui, H., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Hamdi, M., 2005. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochem.* 40, 989–995. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.03.007>
- Boziniş, N., Alexiou, I., Pistikopoulos, E., 1996. A mathematical model for the optimal design and operation of an anaerobic co-digestion plant. *Water Sci. Technol.* 34, 383–392. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00669-5](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00669-5)
- Buffiere, P., Loisel, D., Bernet, N., Delgenes, J.-P., 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Sci. Technol.* 53, 233–241.
- Capson-Tojo, G., Rouez, M., Crest, M., Trably, E., Steyer, J.P., Bernet, N., Delgenès, J.P., Escudié, R., 2017. Kinetic study of dry anaerobic co-digestion of food waste and cardboard for methane production. *Waste Manag.* 69, 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.002>
- Capson-tojo, G., Ruiz, D., Rouez, M., Crest, M., Steyer, J., Bernet, N., Delgenès, J., Escudié, R., 2017. Accumulation of propionic acid during consecutive batch anaerobic digestion of commercial food waste 245, 724–733. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.149>
- Caramiello, C., Lancellotti, I., Righi, F., Tatàno, F., Taurino, R., Barbieri, L., 2012. Anaerobic digestion of selected Italian agricultural and industrial residues (grape seeds and leather dust): combined methane production and digestate characterization. *Environ. Technol.* 34, 1225–1237. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.743597>
- Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A., Jeison, D., D??az, I., Gonzalez, J.A., Ruiz-Filippi, G., 2016. Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer. *Biochem. Eng. J.* 112, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.03.008>
- Carrere, H., Rafrafi, Y., Battimelli, A., Torrijos, M., Delgenes, J.P., Motte, C., 2012. Improving methane production during the codigestion of waste-activated sludge and fatty wastewater: Impact of thermo-alkaline pretreatment on batch and semi-continuous processes. *Chem. Eng. J.* 210, 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.005>
- Carucci, G., Carrasco, F., Trifoni, K., Majone, M., Beccari, M., 2005. Anaerobic Digestion of

Chapitre IV : Références

- Food Industry Wastes: Effect of Codigestion on Methane Yield. *J. Environ. Eng.* 131, 1037–1045. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372?2005?131:7\(1037\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372?2005?131:7(1037))
- Cavinato, C., Fatone, F., Bolzonella, D., Pavan, P., 2010. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresour. Technol.* 101, 545–550. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.043>
- Cazier, E., Trably, J.P., Steyer, R.E., 2015. Biomass hydrolysis inhibition at high hydrogen partial pressure in solid-state anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 190, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.055>
- Charles, W., Walker, L., Cord-Ruwisch, R., 2009. Effect of pre-aeration and inoculum on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 100, 2329–2335. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.051>
- Charnier, C., Latrille, E., Jimenez, J., Torrijos, M., Sousbie, P., Miroux, J., Steyer, J.-P., 2017. Fast ADM1 implementation for the optimization of feeding strategy using near infrared spectroscopy. *Water Res.* 122, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.051>
- Chen, Y., Jiang, W., Liang, D.T., 2008. Biodegradation and kinetics of aerobic granules under high organic loading rates in sequencing batch reactor. *Environ. Biotechnol.* 79, 301–308. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1421-6>
- Cho, J.K., Park, S.C., Chang, H.N., 1995. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. *Bioresour. Technol.* 52, 245–253. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00031-9](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00031-9)
- Chynoweth, D.D.P., Turick, C.C.E., Owens, J.J.M., Jerger, D.E., Peck, M.W., 1993. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy* 5, 95–111. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0961-9534(93)90010-2)
- Comino, E., Rosso, M., Riggio, V., 2010. Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix. *Bioresour. Technol.* 101, 3013–3019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.025>
- Costello, D.J., Greenfield, P.F., 1991. DYNAMIC MODELLING OF A SINGLE-STAGE HIGH-RATE ANAEROBIC REACTOR--II. 25, 859–871.
- Costello, D.J., Greenfield, P.F., Lee, P.L., 1991. Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor—I. Model derivation. *Water Res.* 25, 847–858. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90166-N](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90166-N)
- Cresson, R., 2015. Results from a French Inter - laboratory Campaign on the Biological Methane Potential of Solid Substrates. *World Congr. anaerobic Dig.* 4.

Chapitre IV : Références

- Cuetos, M.J., Gómez, X., Otero, M., Morán, A., 2010. Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse waste (SHW): Influence of heat and pressure pre-treatment in biogas yield. *Waste Manag.* 30, 1780–1789. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.01.034>
- Davidsson, Å., Gruvberger, C., Christensen, T.H., Hansen, T.L., Jansen, J. la C., 2007. Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Manag.* 27, 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.02.013>
- Dennehy, C., Lawlor, P.G., Croize, T., Jiang, Y., Morrison, L., Gardiner, G.E., Zhan, X., 2016. Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co-digestion. *Waste Manag.* 56, 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.032>
- Derbal, K., Bencheikh-lehocine, M., Cecchi, F., Meniai, A., Pavan, P., 2009. Bioresource Technology Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. *Bioresour. Technol.* 100, 1539–1543. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.064>
- Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., 2011. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. *Water Res.* 45, 5347–5364. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.059>
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S., 2011. Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 102 (2):660-6. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.035
- Deremince, B. and Königsberger, S. “Statistical Report of the European Biogas Association 2017.” Brussels, Belgium, December 2017.
- Ebner, J.H., Labatut, R.A., Lodge, J.S., Williamson, A.A., Trabold, T.A., 2016. Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects. *Waste Manag.* 52, 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.046>
- El-Mashad, H.M., Zeeman, G., Van Loon, W.K.P., Bot, G.P.A., Lettinga, G., 2004. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresour. Technol.* 95, 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.013>
- El-Mashad, H.M., Zhang, R., 2010. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresour. Technol.* 101, 4021–4028. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.027>
- Eleazer, W.E., Odle, W.S., Wang, Y.S., Barlaz, M. a, 1997. Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory-scale landfills. *Environ. Sci. Technol.* 31, 911–

Chapitre IV : Références

917.

- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., Antonio, G., 2008a. Mathematical modelling of disintegration-limited co-digestion of OFMSW and sewage sludge 1513–1519.
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., D'Antonio, G., 2008b. Mathematical modelling of disintegration-limited co-digestion of OFMSW and sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 58, 1513–1519.
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., Pirozzi, F., 2011a. Modelling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor. *Process Biochem.* 46, 557–565. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.10.010>
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., Pirozzi, F., 2011b. Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors. *Waste Manag.* 31, 2527–2535. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.024>
- Feng, L., Wahid, R., Ward, A.J., Møller, H.B., 2017. Anaerobic co-digestion of cattle manure and meadow grass: Effect of serial configurations of continuous stirred tank reactors (CSTRs). *Biosyst. Eng.* 160, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.05.002>
- Fernández-Rodríguez, M.J., Rincón, B., Feroso, F.G., Jiménez, A.M., Borja, R., 2014. Assessment of two-phase olive mill solid waste and microalgae co-digestion to improve methane production and process kinetics. *Bioresour. Technol.* 157, 263–269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.096>
- Ferreira, L.C., Donoso-Bravo, A., Nilsen, P.J., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S.I., 2013. Influence of thermal pretreatment on the biochemical methane potential of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 143, 251–257. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.065>
- Ferreira, L.C., Souza, T.S.O., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S.I., 2014. Thermal steam explosion pretreatment to enhance anaerobic biodegradability of the solid fraction of pig manure. *Bioresour. Technol.* 152, 393–398. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.050>
- Ferrer, I., Vázquez, F., Font, X., 2010. Long term operation of a thermophilic anaerobic reactor: Process stability and efficiency at decreasing sludge retention time. *Bioresour. Technol.* 101, 2972–2980. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.006>
- Ferrer, P., Cambra-López, M., Cerisuelo, A., Peñaranda, D.S., Moset, V., 2014. The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion with pig slurry: Effect of substrate type and inclusion level. *Waste Manag.* 34, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.010>

Chapitre IV : Références

- Fezzani, B., Ben Cheikh, R., 2009. Extension of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature. *J. Hazard. Mater.* 162, 1563–70. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.127>
- Fezzani, B., Ben Cheikh, R., 2008a. Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Bioresour. Technol.* 99, 6565–77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.035>
- Fezzani, B., Ben Cheikh, R., 2008b. Implementation of IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester. *Chem. Eng. J.* 141, 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.10.024>
- Fitamo, T., Boldrin, A., Boe, K., Angelidaki, I., Scheutz, C., 2016a. Co-digestion of food and garden waste with mixed sludge from wastewater treatment in continuously stirred tank reactors. *Bioresour. Technol.* 206, 245–254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.085>
- Fitamo, T., Boldrin, A., Dorini, G., Boe, K., Angelidaki, I., Scheutz, C., 2016b. Optimising the anaerobic co-digestion of urban organic waste using dynamic bioconversion mathematical modelling. *Water Res.* 106, 283–294. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.043>
- Flores-Alsina, X., Solon, K., Kazadi Mbamba, C., Tait, S., Gernaey, K. V., Jeppsson, U., Batstone, D.J., 2016. Modelling phosphorus (P), sulfur (S) and iron (Fe) interactions for dynamic simulations of anaerobic digestion processes. *Water Res.* 95, 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.012>
- Forster-Carneiro, T., Pérez, M., Romero, L.I., 2008. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 99, 6763–6770. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.052>
- Fountoulakis, M.S., Drakopoulou, S., Terzakis, S., Georgaki, E., Manios, T., 2008. Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. *Biomass and Bioenergy* 32, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.09.002>
- Galí, A., Benabdallah, T., Astals, S., 2009. Bioresource Technology Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresour. Technol.* 100, 2783–2790. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.052>
- Ganesh, R., Torrijos, M., Sousbie, P., Steyer, J.P., Lugardon, A., Delgenes, J.P., 2013.

Chapitre IV : Références

- Anaerobic co-digestion of solid waste: Effect of increasing organic loading rates and characterization of the solubilised organic matter. *Bioresour. Technol.* 130, 559–569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.119>
- Gannoun, H., Othman, N. Ben, Bouallagui, H., Moktar, H., 2007. Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-digestion of Olive Mill Wastewaters and Abattoir Wastewaters in an Upflow Anaerobic Filter. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 6737–6743. <https://doi.org/10.1021/ie061676r>
- García-Gen, S., Lema, J., Rodríguez, J., 2013. Generalised modelling approach for anaerobic co-digestion of fermentable substrates. *Bioresour. Technol.*
- García-Gen, S., Lema, J.M., Rodríguez, J., 2013. Generalised modelling approach for anaerobic co-digestion of fermentable substrates. *Bioresour. Technol.* 147, 525–533. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.063>
- García-Gen, S., Rodríguez, J., Lema, J.M., 2015. Control strategy for maximum anaerobic co-digestion performance. *Water Res.* 80, 209–216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.029>
- García-Gen, S., Sousbie, P., Rangaraj, G., Lema, J.M., Rodríguez, J., Steyer, J.-P., Torrijos, M., 2015. Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. *Waste Manag.* 35, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.012>
- García, J., Patel, B.K.C., Ollivier, B., 2000. Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic Archaea. *Anaerobe* 6, 205–226. <https://doi.org/10.1006/anae.2000.0345>
- Gartiser, S., Wallrabenstein, M., Stiene, G., 1998. Assessment of Several Test Methods for the Determination of the Anaerobic Biodegradability of Polymers 1. *J. Environ. Polym. Degrad.* 6, 159–173. <https://doi.org/10.1023/a:1021869530253>
- Girault, R., Bridoux, G., Nauleau, F., Poullain, C., Buffet, J., Steyer, J.P., Sadowski, A.G., Béline, F., 2012. A waste characterisation procedure for ADM1 implementation based on degradation kinetics. *Water Res.* 46, 4099–4110. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.028>
- Girault, R., Peu, P., Béline, F., Lendormi, T., Guillaume, S., 2013. Caractéristiques des substrats et interactions dans les filières de co-digestion : cas particulier des co-substrats d'origine agro-industrielle. *Sci. eaux Territ.* 12, 44–52.
- Goberna, M., Schoen, M.A., Sperl, D., Wett, B., Insam, H., 2010. Mesophilic and thermophilic co-fermentation of cattle excreta and olive mill wastes in pilot anaerobic

Chapitre IV : Références

- digesters. *Biomass and Bioenergy* 34, 340–346.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.11.005>
- Gómez, X., Cuetos, M.J., Cara, J., Morán, A., García, A.I., 2006. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes. Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renew. Energy* 31, 2017–2024. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.09.029>
- Gunaseelan, V., 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy* 26, 389–399.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.006>
- Gunaseelan, V.N., 2007. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes , sorghum and napiergrass on chemical composition. *Bioresour. Technol.* 98, 1270–1277. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.014>
- Haag, J.E., Vande Wouwer, A., Queinnec, I., 2003. Macroscopic modelling and identification of an anaerobic waste treatment process. *Chem. Eng. Sci.* 58, 4307–4316.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00272-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00272-0)
- Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., Lu, X., 2016. Anaerobic co-digestion process for biogas production : Progress , challenges and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76, 1485–1496. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.184>
- Hansen, T.L., Schmidt, J.E., Angelidaki, I., Marca, E., Jansen, J.L.C., Mosbaek, H., Christensen, T.H., 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manag.* 24, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.09.009>
- Hartmann, H., Ahring, B.K., 2005. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water Res.* 39, 1543–1552.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.001>
- 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). *Biochem. Eng. J.* 99, 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.03.007>
- Hattori, S., Kamagata, Y., Hanada, S., 2000. a strictly anaerobic , thermophilic , syntrophic acetate-oxidizing bacterium. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* (2000), 50, 1601–1609.
<https://doi.org/10.1099/00207713-50-4-1601>
- Hill, D.T., Coob, S.A., Bolte, J.P., 1987. Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. *Transactions of the ASAE.* 30, 496-501.
- Hills, D.J., Roberts, D.W., 1982. Conversion of tomato, peach and honeydew solid- waste into methane gas. *Transactions of the Asae.* 25, 820–826.

Chapitre IV : Références

- Hill, D. T., Barth, C. L. 1977. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *J.WPCF*, 49, 2129-2143
- Hillion, M., Lou, Moscoviz, R., Trably, E., Leblanc, Y., Bernet, N., Torrijos, M., Escudié, R., 2018. Co-ensiling as a new technique for long-term storage of agro-industrial waste with low sugar content prior to anaerobic digestion. *Waste Manag.* 71, 147–155.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.024>
- Hmissi., 2018. Développement et validation d'un modèle hydrodynamique d'un réacteur anaérobie à lit fixe à flux ascendant : Evaluation de la répartition axiale des alcalinités, Univ. Tunis El Manar, thèse de doctorat soutenue le 13 avril 2018
- Holliger, C., Fruteau de Laclos, H., Hack, G., 2017. Methane Production of Full-Scale Anaerobic Digestion Plants Calculated from Substrate's Biomethane Potentials Compares Well with the One Measured On-Site. *Front. Energy Res.* 5, 1–9.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00012>
- Jabeen, M., Zeshan, Yousaf, S., Haider, M.R., Malik, R.N., 2015. High-solids anaerobic co-digestion of food waste and rice husk at different organic loading rates. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 102, 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.023>
- Jarvis ASÅ. 2010. Microbiological Handbook for Biogas Plants. Swedish Waste Management U:03 Swedish Gas Centre Report 207: pp. 10–138.
- Jimenez, J., Gonidec, E., Rivero, J., 2014. Prediction of anaerobic biodegradability and bioaccessibility of municipal sludge by coupling sequential extractions with fluorescence spectroscopy: Towards ADM1. *Water Res.*
- Jimenez, J., Latrille, E., Harmand, J., Robles, A., Ferrer, J., Gaida, D., Wolf, C., Mairet, F., Bernard, O., Alcaraz-Gonzalez, V., Mendez-Acosta, H., 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., Steyer, J.P., 2015. Instrumentation and control of anaerobic digestion processes: a review and some research challenges. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 615–648. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9382-6>
- Jingura, R.M., Matengaifa, R., 2009. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 1116–1120. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.015>
- Johnson, B., Shang, Y., 2006. Applications and limitations of ADM 1 in municipal wastewater solids treatment. *Water Sci. Technol.* 54, 77–82.
- Kafle, G.K., Kim, S.H., 2011. Sludge exchange process on two serial CSTRs anaerobic digestions: Process failure and recovery. *Bioresour. Technol.* 102, 6815–6822.

Chapitre IV : Références

- <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.013>
- Karim, K., Thoma, G.J., Al-Dahhan, M.H., 2007. Gas-lift digester configuration effects on mixing effectiveness. *Water Res.* 41, 3051–3060.
- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.042>
- Kaparaju P, Luostarinen S, Kalmari E, Kalmari J, Rintala J. 2002. Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch scale and farm-scale evaluation. *Water Sci Technol.* 45, 275–280.
- Karagiannidis, A., Perkoulidis, G., 2009. A multi-criteria ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresour. Technol.* 100, 2355–2360
- Kepp, U., Solheim, O.E., 2000. Thermo dynamical assessment of the digestion process. In: *CIWEM/Aqua Enviro 5th European Biosolids and Organic Residuals Conference*, November, Cedar Court, Wakefield, UK
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L., 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manag.* 31, 1737–1744.
- <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021>
- Kiely, G., Tayfur, G., Dolan, C., Tanji, K., 1997. Physical and mathematical modelling of anaerobic digestion of organic wastes. *Water Res.* 31, 534–540.
- [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00175-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00175-3)
- Kleerebezem, R., Van Loosdrecht, M.C.M., 2006. Waste characterization for implementation in ADM1. *Water Sci. Technol.* 54, 167–174.
- Kouas, M., Torrijos, M., Schmitz, S., Sousbie, P., Sayadi, S., Harmand, J., 2018. Co-digestion of solid waste : Towards a simple model to predict methane production. *Bioresour. Technol.* 254, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.055>
- Kouas, M., Torrijos, M., Sousbie, P., Steyer, J.P., Sayadi, S., Harmand, J., 2017. Robust assessment of both biochemical methane potential and degradation kinetics of solid residues in successive batches. *Waste Manag.* 70, 59–70.
- <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.001>
- Kouas, M., Kadhiri, M.T., Meddour, A., Torrijos, M., Sayadi, S., Harmand, J. Clustering of Substrate Methane Production Using Kohonen Self Organising Feature Maps. *ICCAD'18 : IEEE-International Conference on Control, Automation and Diagnosis* March 19-21, 2018, Marrakech-Morocco.
- Kougiaris, P.G., Kotsopoulos, T.A., Martzopoulos, G.G., 2014. Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive mill

Chapitre IV : Références

- wastewater and swine manure. *Renew. Energy* 69, 202–207.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.047>
- Labatut, R.A., Angenent, L.T., Scott, N.R., 2011. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresour. Technol.* 102, 2255–2264.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.035>
- Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., Voltasio, F., Sharma, V.K., 2002. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Convers. Manag.* 43, 63–75. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00011-5)
- Lawrence, A. W., 1971. Application of process kinetics to design of anaerobic process. In *Anaerobic Biological Treatment*, ed. R. F. Gould. *Advances in Chemistry Series*, No. 105, pp. 163-172. American Chem. Soc., Washington, D.C.
- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latriille, E., Roger, J.M., Junqua, G., Steyer, J.P., 2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochem.* 45, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.11.018>
- Lissens G, Thomsen AB, De Baere L, Verstraete W, Ahring BK., 2004a Thermal wet oxidation improves anaerobic bio- degradability of raw and digested biowaste. *Environ Sci Technol.*38, 3418–3424
- Lissens G, Verstraete W, Albrecht T, Brunner G, Creuly C, Seon J, Dussap G, Lasseur C., 2004b. Advanced anaerobic bio- conversion of lignocellulosic waste for bioregenerative life support following thermal water treatment and biodegradation by *Fibrobacter succinogenes*. *Biodegradation.* 15, 173–183
- Li, D., Liu, S., Mi, L., Li, Z., Yuan, Y., Yan, Z., Liu, X., 2015. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure. *Bioresour. Technol.* 189, 319–326.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.033>
- Linke, B., 2006. Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing. *Biomass and Bioenergy* 30, 892–896.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.02.001>
- Liu, D., Liu, D., Zeng, R.J., Angelidaki, I., 2006. Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Res.* 40, 2230–2236.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.029>
- Liu, J., Olsson, G., Mattiasson, B., 2004a. Monitoring and control of an anaerobic upflow fixed-bed reactor for high-loading-rate operation and rejection of disturbances.

Chapitre IV : Références

- Biotechnol. Bioeng. 87, 43–53. <https://doi.org/10.1002/bit.20088>
- Liu, J., Olsson, G., Mattiasson, B., 2004b. On-line monitoring of a two-stage anaerobic digestion process using a BOD analyzer*1. *J. Biotechnol.* 109, 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2003.11.014>
- Lo, H.M., Kurniawan, T.A., Sillanpää, M.E.T., Pai, T.Y., Chiang, C.F., Chao, K.P., Liu, M.H., Chuang, S.H., Banks, C.J., Wang, S.C., Lin, K.C., Lin, C.Y., Liu, W.F., Cheng, P.H., Chen, C.K., Chiu, H.Y., Wu, H.Y., 2010. Modeling biogas production from organic fraction of MSW co-digested with MSWI ashes in anaerobic bioreactors. *Bioresour. Technol.* 101, 6329–6335. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.048>
- Lopes, W.S., Leite, V.D., Prasad, S., 2004. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 94, 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.01.006>
- López, I., Borzacconi, L., 2010. Modelling of slaughterhouse solid waste anaerobic digestion: Determination of parameters and continuous reactor simulation. *Waste Manag.* 30, 1813–1821. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.02.034>
- Lübken, M., Wichern, M., Bischof, F., Prechtel, S., Horn, H., 2007. Development of an empirical mathematical model for describing and optimizing the hygiene potential of a thermophilic anaerobic bioreactor treating faeces. *Water Sci. Technol.* 55, 95–102. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.132>
- Lyberatos, G., Skiadas, I., 1999. Modelling of anaerobic digestion—a review. *Glob. NEST J.* 1, 63–76.
- Macias-Corral, M., Samani, Z., Hanson, A., Smith, G., Funk, P., Yu, H., Longworth, J., 2008. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure. *Bioresour. Technol.* 99, 8288–8293. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.057>
- Martín-González, L., Colturato, L.F., Font, X., Vicent, T., 2010. Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with FOG waste from a sewage treatment plant: Recovering a wasted methane potential and enhancing the biogas yield. *Waste Manag.* 30, 1854–1859. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.029>
- Martinez-Sosa, D., Torrijos, M., Buitron, G., Sousbie, P., Devillers, P.H., Delgenès, J.P., 2009. Treatment of fatty solid waste from the meat industry in an anaerobic sequencing batch reactor: start-up period and establishment of the design criteria. *Water Sci. Technol.* 60, 2245–2251.
- Mata-Alvarez, J., 2003. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes.

Chapitre IV : Références

- Mata-alvarez, J., Dosta, J., Macé, S., Astals, S., 2011. Codigestion of solid wastes : A review of its uses and perspectives including modeling. *Crit. Rev. Biotechnol.* 31, 99–111. <https://doi.org/10.3109/07388551.2010.525496>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Macé, S., Astals, S., 2011. Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling. *Crit. Rev. Biotechnol.* 31, 99–111. <https://doi.org/10.3109/07388551.2010.525496>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Guiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S., 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36, 412–427. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>
- Melikoglu, M., Lin, C.S.K., Webb, C., 2013. Analysing global food waste problem: Pinpointing the facts and estimating the energy content. *Cent. Eur. J. Eng.* 3, 157–164. <https://doi.org/10.2478/s13531-012-0058-5>
- Mishima, D., Tateda, M., Ike, M., Fujita, M., 2006. Comparative study on chemical pretreatments to accelerate enzymatic hydrolysis of aquatic macrophyte biomass used in water purification processes. *Bioresour. Technol.* 97, 2166–2172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.029>
- Moletta, R., 2015. *La méthanisation*. Éd. Tec & doc. Paris: Lavoisier.
- Moletta, R., 2008. *La méthanisation*. Tec & Doc. Paris: Lavoisier
- Moletta, R., VERRIER, D., ALBAGNAC, and G., 1986. Dynamic modelling of anaerobic digestion 20.
- Monlau, F., Latrille, E., Da Costa, A.C., Steyer, J.-P., Carrère, H., 2013. Enhancement of methane production from sunflower oil cakes by dilute acid pretreatment. *Appl. Energy* 102, 1105–1113. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.06.042>
- Monlau, F., Sambusiti, C., Barakat, A., Guo, X.M., Latrille, E., Trably, E., Steyer, J.-P., Carrere, H., 2012. Predictive models of biohydrogen and biomethane production based on the compositional and structural features of lignocellulosic materials. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12217–25.
- Montero, B., Garcia-Morales, J.L., Sales, D., Solera, R., 2008. Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 99, 3233–3243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.063>
- Mottet, A., Franc, E., Latrille, E., Philippe, J., Déléris, S., Vedrenne, F., Carrère, H., 2010. Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge. *Chem. Eng. J.* 160, 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.059>
- Moreno-Andrade I, Buitron G., 2003. Influence of the initial substrate to microorganisms

Chapitre IV : Références

- concentration ratio on the methanogenic inhibition. *Water Sci Technol.* 48, 17-22
- Mottet, A., Franc, E., Latrille, E., Philippe, J., Déléris, S., Vedrenne, F., Carrère, H., 2010. Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge. *Chem. Eng. J.* 160, 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.059>
- Mottet, A., Ramirez, I., Carrère, H., Déléris, S., Vedrenne, F., Jimenez, J., Steyer, J.P., 2013. New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model. *Chem. Eng. J.* 228, 871–881. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.082>
- Mshandete, A., Kivaisi, A., Rubindamayugi, M., Mattiasson, B., 2004. Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes. *Bioresour. Technol.* 95, 19–24.
- Murto, M., Björnsson, L., Mattiasson, B., 2004. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *J. Environ. Manage.* 70, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.001>
- Nelson, M.C., Morrison, M., Yu, Z., 2011. A meta-analysis of the microbial diversity observed in anaerobic digesters. *Bioresour. Technol.* 102, 3730–3739. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.119>
- Neves, L., Oliveira, R., Alves, M.M., 2004. Influence of inoculum activity on the biomethanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* 39, 2019–2024. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.10.002>
- Nielsen, H.B., Mladenovska, Z., Westermann, P., Ahring, B.K., 2004. Comparison of Two-Stage Thermophilic (68°C/55°C) Anaerobic Digestion with One-Stage Thermophilic (55°C) Digestion of Cattle Manure. *Biotechnol. Bioeng.* 86, 291–300. <https://doi.org/10.1002/bit.20037>
- Noykova, N.A., Gyllenberg, M., 2000. Sensitivity analysis and parameter estimation in a model of anaerobic waste water treatment processes with substrate inhibition. *Bioprocess Eng.* 23, 343–344.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy, J.B., Young, L.Y., McCargy, P.L., 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.* 13, 485–492. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90061-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90061-1)
- Pagés-Díaz, J., Pereda-Reyes, I., Taherzadeh, M.J., Sárvári-Horváth, I., Lundin, M., 2014. Anaerobic co-digestion of solid slaughterhouse wastes with agro-residues: Synergistic and antagonistic interactions determined in batch digestion assays. *Chem. Eng. J.* 245, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.008>
- Pagés, J., Pereda, I., Lundin, M., Sárvári, I., 2011. Co-digestion of different waste mixtures

Chapitre IV : Références

- from agro-industrial activities : Kinetic evaluation and synergetic effects. *Bioresour. Technol.* 102, 10834–10840. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.031>
- Parameswaran, P., Rittmann, B.E., 2012. Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge. *Bioresour. Technol.* 124, 163–168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.116>
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., Mattiasson, B., 2004. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renew. Energy* 29, 1811–1823. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2004.02.005>
- Passos, F., Solé, M., García, J., 2013. Biogas production from microalgae grown in wastewater : Effect of microwave pretreatment. *Appl. Energy* 8, 168–175.
- Pavan, P., Bolzonella, D., Battistoni, E., Cecchi, F., 2007. Anaerobic co-digestion of sludge with other organic wastes in small wastewater treatment plants: an economic considerations evaluation. *Water Science and Technology.* 56, 45–53.
- Petersson, A., Thomsen, M.H., Hauggaard-Nielsen, H., Thomsen, A.B., 2007. Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean. *Biomass and Bioenergy* 31, 812–819. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.06.001>
- Poggio, D., Walker, M., Nimmo, W., Ma, L., Pourkashanian, M., 2016. Modelling the anaerobic digestion of solid organic waste - Substrate characterisation method for ADM1 using a combined biochemical and kinetic parameter estimation approach. *Waste Manag.* 53, 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.024>
- Porqueddu, I., Ficara, E., Alibardi, L., Bona, D., Brina, A., Calabrò, P.S., Casaletta, E., Cavinato, C., Daffonchio, D., De Gioannis, G., Fabbri, C., Facchin, V., Marini, S., Menin, G., Petta, L., Pirozzi, F., Primante, A., Rosato, M.A., Ruffino, B., Trulli, E., Malpei, F., 2013. Results of an Italian Interlaboratory Study on Biochemical Methane Potential., in: *Proceeding of 13th World Congress on Anaerobic Digestion- Recovering (Bio) Resources for the World.* Santiago de Compostela.
- Rani, D.S., Nand, K., 2004. Ensilage of pineapple processing waste for methane generation. *Waste Manag.* 24, 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.10.010>
- Rao, M.S., Singh, S.P., Singh, A.K., Sodha, M.S., 2000. Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: Assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage. *Appl. Energy* 66, 75–87. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(99\)00056-2](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(99)00056-2)
- Raposo, F., Borja, R., Martín, M.A., Martín, A., de la Rubia, M.A., Rincón, B., 2009.

Chapitre IV : Références

- Influence of inoculum–substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation. *Chem. Eng. J.* 149, 70–77.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.001>
- Raposo, F., De la Rubia, M.A., Fernández-Cegri, V., Borja, R., 2012. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 861–877.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.008>
- Raposo, F., Fernández-Cegri, V., de la Rubia, M.A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Méndez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I., de Wilde, V., 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 1088–1098.
<https://doi.org/10.1002/jctb.2622>
- Regueiro, L., Lema, J.M., Carballa, M., 2015. Key microbial communities steering the functioning of anaerobic digesters during hydraulic and organic overloading shocks. *Bioresour. Technol.* 197, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.076>
- Rincón, B., Banks, C.J., Heaven, S., 2010. Biochemical methane potential of winter wheat (*Triticum aestivum* L.): Influence of growth stage and storage practice. *Bioresource technology.* 101, 8179–84.
- Rozzi, A., Remigi, E., 2004. Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: A literature review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 93–115.
<https://doi.org/10.1007/s11157-004-5762-z>
- Rubia, M.A. De, Raposo, F., Borja, R., 2011. Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode. *Biochem. Eng. J.* 58–59, 162–167.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.010>
- Ruzicka, M., 1996. The effect of hydrogen on acidogenic glucose cleavage. *Water Research* 30 (10), 2447-2451
- Salminen, E., Rintala, J., 2002. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste--a review. *Bioresour. Technol.* 83, 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00199-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00199-7)
- Shearer, G., Kohl, D.H., Virginia, R.A., Bryan, B.A., Skeeters, J.L., Nilsen, E.T., Sharifi, M.R., Rundel, P.W., 1983. Estimates of N₂-fixation from variation in the natural

Chapitre IV : Références

- abundance of ^{15}N in Sonoran Desert ecosystems. *Oecologia* 56, 365–373.
- Shi, X.S., Yuan, X.Z., Wang, Y.P., Zeng, S.J., Qiu, Y.L., Guo, R.B., Wang, L.S., 2014. Modeling of the methane production and pH value during the anaerobic co-digestion of dairy manure and spent mushroom substrate. *Chem. Eng. J.* 244, 258–263.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.007>
- Siegert, I., Banks, C., 2005. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochem.* 40, 3412–3418.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.01.025>
- Silvestre, G., Fernández, B., Bonmatí, A., 2015. Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion. *Bioresour. Technol.* 193, 377–385.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.098>
- Silvestre, G., Illa, J., Fernández, B., Bonmatí, A., 2014. Thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge with grease waste: Effect of long chain fatty acids in the methane yield and its dewatering properties. *Appl. Energy* 117, 87–94.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.075>
- Silvestre, G., Rodríguez-Abalde, A., Fernández, B., Flotats, X., Bonmatí, A., 2011. Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste. *Bioresour. Technol.* 102, 6830–6836. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.019>
- Sosnowski, P., Wieczorek, A., Ledakowicz, S., 2003. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Adv. Environ. Res.* 7, 609–616.
[https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00049-7)
- Souza, T.S.O., Carvajal, A., Donoso-Bravo, A., Peña, M., Fdz-Polanco, F., 2013. ADM1 calibration using BMP tests for modeling the effect of autohydrolysis pretreatment on the performance of continuous sludge digesters. *Water Res.* 47, 3244–3254.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.041>
- Speece, R.E., 1996. Operational considerations. In: Speece, R.E. (Ed.), *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press, pp. 69–112.
- Speece, R.E., 1983. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 17 (9), 416–427
- Stams, A.J., Plugge, C., De Bok, F.A., Van Houten, B.H.G.W., Lens, P., Dijkman, H., Weijma, J., 2005. Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors. *Water Sci. Technol.* 52, 13–20.
- Sung, S., Liu, T., 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion.

Chapitre IV : Références

- Chemosphere 53, 43–52. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00434-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00434-X)
- Tabatabaei, M., Rahim, R.A., Abdullah, N., Wright, A.D.G., Shirai, Y., Sakai, K., Sulaiman, A., Hassan, M.A., 2010. Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochem.* 45, 1214–1225. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.017>
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K., 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1621–1651. <https://doi.org/10.3390/ijms9091621>
- Tartakovsky, B., Morel, E., Steyer, J.P., Guiot, S.R., 2002. Application of a Variable Structure Model in Observation and Control of an Anaerobic Digester. *Biotechnol Progr* 898–903. <https://doi.org/10.1021/bp010142c>
- Van Hulle, S.W.H., Vesvikar, M., Poutiainen, H., Nopens, I., 2014. Importance of scale and hydrodynamics for modeling anaerobic digester performance. *Chem. Eng. J.* 255, 71–77. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.041>
- Vande Wouwer, A., Renotte, C., Queinnec, I., Bogaerts, P., 2006. Transient analysis of a wastewater treatment biofilter- distributed parameter modeling and state estimation. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems* 12, 423-440.
- Vavilin, V., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X., 2008a. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Manag.* 28, 939–51. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.028>
- Vavilin, V., Jonsson, S., Ejlertsson, J., Svensson, B., 2006. Modelling MSW decomposition under landfill conditions considering hydrolytic and methanogenic inhibition. *Biodegradation* 17, 389–402. <https://doi.org/10.1007/s10532-005-9009-7>
- Vavilin, V., Qu, X., Mazéas, L., 2008b. Methanosarcina as the dominant aceticlastic methanogens during mesophilic anaerobic digestion of putrescible waste. *Antonie van Leeuwenhoek* 94 593 94, pp 593–605. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10482-008-9279-2>
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X., 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Manag.* 28, 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.028>
- Vavilin, V.A., Rytov, S. V., Lokshina, L.Y., 1996. A description of hydrolysis kinetics in a naerobicdegradation of particulate organic matter 56, 229–237.
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., 1995. MODELLING OF GAS PRESSURE EFFECTS ON ANAEROBIC DIGESTION 8524, 25–32.

Chapitre IV : Références

- VDI 4630, Fermentation of Organic Materials. Characterisation of the Substrates, Sampling, Collection of Material Data, Fermentation Tests. VDI-Handbuch Energietechnik (2006)
- Veeken, A., Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresour. Technol.* 69, 249–254
- Ward, A., Feng, L., Ward, A.J., 2018. Estimation of methane yields in continuous biogas reactors using kinetic and mass flow models Estimation of Methane Yields in Continuous Biogas Reactors Using Kinetic and Mass Flow Models. *Chem. Eng. Technol.* 41, 761–767. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700497>
- Ward, A., Hobbs, P., Holliman, P., Jones, D., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.*
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 7928–7940. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>
- Weiland, P., 2006. Biomass digestion in agriculture: A successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany. *Eng. Life Sci.* 6, 302–309. <https://doi.org/10.1002/elsc.200620128>
- Wu, B., 2012. Integration of mixing, heat transfer, and biochemical reaction kinetics in anaerobic methane fermentation. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 2864–2874. <https://doi.org/10.1002/bit.24551>
- Xie, S., Hai, F.I., Zhan, X., Guo, W., Ngo, H.H., Price, W.E., Nghiem, L.D., 2016. Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. *Bioresour. Technol.* 222, 498–512. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.015>
- Xie, S., Lawlor, P.G., Frost, J.P., Hu, Z., Zhan, X., 2011. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. *Bioresour. Technol.* 102, 5728–5733. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.009>
- Xie, S., Wu, G., Lawlor, P.G., Frost, J.P., Zhan, X., 2012. Methane production from anaerobic co-digestion of the separated solid fraction of pig manure with dried grass silage. *Bioresour. Technol.* 104, 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.076>
- Xie, T., Xie, S., Sivakumar, M., Nghiem, L.D., 2017. Relationship between the synergistic/antagonistic effect of anaerobic co-digestion and organic loading. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 124, 155–161. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.03.025>
- Xie, Wickham, R., Nghiem, L.D., 2017. Synergistic effect from anaerobic co-digestion of

Chapitre IV : Références

- sewage sludge and organic wastes. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 116, 191–197.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.037>
- Ya.Lokshina, L., A.Vavilin, V., H.Kettunen, R., A.Rintala, J., ChristofHolliger, N.Nozhevnikova, A., 2001. Evaluation of kinetic coefficients using integrated Monod and Haldane Models for low- temperature acetoclastic methanogens. *Water Res.* 35, 2913–2922. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00595-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00595-9)
- Yasui, H., Goel, R., Li, Y.Y., Noike, T., 2008. Modified ADM1 structure for modelling municipal primary sludge hydrolysis. *Water Res.* 42, 249–259.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.004>
- Yazidi, H., Thanikal, J. V, 2016. Non-linear kinetic modelling of anaerobic biodegradation of fruit and vegetable waste together with cooked oil. *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci.* 3, 109–121. <https://doi.org/http://s-o-i.org/1.15/ijarbs-2016-3-5-16>
- Yu, L., Wensel, P., Ma, J., Chen, S., 2013. Mathematical Modeling in Anaerobic Digestion (AD). *J. Bioremediation Biodegrad.* S4, 1–12. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.S4-003>
- Zaher, U., Li, R., Jeppsson, U., Steyer, J., Chen, S., 2009. GISCOD: general integrated solid waste co-digestion model. *Water Res.* 43, 2717–27.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.018>
- Zhang, C., Su, H., Tan, T., 2013. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. *Bioresour. Technol.* 145, 10–16.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.030>
- Zhang, L., Jahng, D., 2012. Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Manag.* 32, 1509–1515. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.015>