

UNIVERSITÉ DE NICE - SOPHIA ANTIPOLIS – UFR SCIENCES

École doctorale « Sciences et Technologies de l'Information et de la Communication »

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

de l'Université de Nice - Sophia Antipolis

Discipline : Automatique, Traitement du Signal et des Images

présentée par

Jonathan HESS

MODÉLISATION DE LA QUALITÉ DU BIOGAZ PRODUIT PAR UN FERMENTEUR MÉTHANOGENÈ ET STRATÉGIE DE RÉGULATION EN VUE DE SA VALORISATION

Thèse co-dirigée par Olivier Bernard et Jean-Philippe Steyer,
et préparée à l'INRIA Sophia-Antipolis, projet COMORE et au LBE-INRA de Narbonne

Soutenue publiquement le 14 décembre 2007 devant le jury composé de :

Jan Van Impe	Professeur à Katholieke Universiteit Leuven	Rapporteur
Pierre Buffière	Professeur à l'INSA de Lyon	Rapporteur
Olivier Bernard	Directeur de Recherche, Projet COMORE INRIA	Directeur de thèse
Jean-Philippe Steyer	Directeur de Recherche, LBE INRA	Directeur de thèse
Olivier Théobald	Ingénieur ADEME, Angers	Examineur
Cyrille Lemoine	Ingénieur Anjou Recherche, Maison-Laffitte	Examineur
Juan Lema	Professeur à Universidade de Santiago de Compostella	Président du jury
Eric Latrille	Ingénieur de Recherche, LBE INRA	Examineur



Remerciements

Ce projet de recherche quadri-partite n'aurait pu aboutir sans le concours financier de la Région Provence-Alpes-Côte-D'Azur et de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie que je tiens à remercier chaleureusement pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie bien évidemment les laboratoires d'accueil et leur personnel. Merci à Jean-Luc Gouzé, chef du Projet COMORE, de m'avoir accueilli au sein de son équipe dès mon stage de DEA, m'offrant de fait l'opportunité de poursuivre en thèse sur un sujet pluridisciplinaire qui répondait à mes attentes. Un très grand merci à France Limouzis, Stéphanie Sorres et Christine Riehl pour leur aide précieuse et leur bonne humeur éternelle. Merci également à Jean-Philippe Delgenès directeur du LBE-INRA qui m'a permis de bénéficier des installations exceptionnelles du LBE pour y réaliser mes expériences.

Je remercie plus spécialement les équipes encadrantes, à commencer par mes deux directeurs de thèse, Olivier Bernard (COMORE INRIA, Sophia-Antipolis), et Jean-Philippe Steyer (LBE INRA, Narbonne) sans qui rien de tout cela ne serait arriver. Ils ont su m'orienter et me remotiver lors de mes nombreuses périodes de doute.

Merci à Eric Latrille et Thierry Conte, qui m'ont plus qu'aidé au cours de mes expériences ; sans eux je n'aurais pas pu mener à bien la partie expérimentale dont je me suis occupé, mais surtout une grande partie des données n'aurait jamais vu le jour.

J'exprime toute ma gratitude envers les différents membres de mon jury qui ont accepté de juger mon travail. A Pierre Buffière (Insa de Lyon) et Jan Van Impe (Katholieke Universiteit Leuven) qui ont consenti à évaluer mon manuscrit et cela dans un temps restreint. Un grand merci à Cyrille Lemoine (Anjou Recherche) pour ses judicieuses remarques ainsi qu'à Juan Lema (Universidade de Santiago de Compostella) qui a accepté de faire le déplacement et de présider mon jury. Merci également à Olivier Théobald pour sa participation à mes divers comités de thèse.

Tourner la page sur un chapitre de trois ans n'est pas une chose aisée. J'éprouve une reconnaissance sans fin pour ma famille qui a toujours cru en moi et m'a toujours soutenu. Je me dois de remercier plus spécifiquement mon frère qui, sans rechigner, s'est laissé porter volontaire pour la relecture d'une bonne partie de mon manuscrit.

Je n'aurai pas de mots assez forts pour dire à quel point les amis rencontrés ici sous ce ciel d'azur m'ont été indispensables. Malgré l'éloignement d'une famille qui compte beaucoup pour moi, j'ai vécu avec tous ceux que je considère comme une seconde famille, des moments que je n'oublierai jamais. Leur courage est sans limite puisqu'ils sont parvenus à passer outre mon caractère "particulier", et je leur serai toujours reconnaissant pour cela.

En écrivant ces quelques lignes je ne peux m'empêcher de repenser avec une certaine émotion à mon professeur de sciences naturelles en classe seconde, qui, nous interrogeant en milieu d'année sur nos

désirs d'orientation, n'avait manqué de partager avec l'ensemble de la classe son scepticisme quant à mes vellétés de carrière scientifique.

- et vous, Hess, vous voulez faire quoi ?
- première S, Madame.
- vous ? un scientifique ? pffff...

Depuis ce jour je ne cesse de me remémorer ses mots et je me suis toujours attaché à la prendre en défaut.

Table des matières

Introduction	1
1 La digestion anaérobie	15
1.1 Introduction	17
1.1.1 La découverte de la fermentation et du biogaz	17
1.1.2 Un écosystème naturel complexe	18
1.2 Microbiologie de la digestion anaérobie	20
1.2.1 Hydrolyse	20
1.2.2 Acidogénèse	20
1.2.3 Acétogénèse	21
1.2.4 Méthanogénèse	24
1.2.5 Sulfato-réduction	26
1.3 Physico-chimie de la digestion anaérobie	27
1.3.1 Température	27
1.3.2 pH et alcalinité	28
1.3.3 Les nutriments	29
1.3.4 Composés toxiques ou inhibants la digestion anaérobie	30
1.4 Les procédés de digestion anaérobie	31
1.4.1 Généralités	31
1.4.1.1 Avantages et limites de la digestion anaérobie	31
1.4.1.2 Choix et dimensionnement d'un digesteur	32
1.4.2 Mode d'alimentation des réacteurs de fermentation	33
1.4.3 Solution technologies pour les bioréacteurs continus	34
1.4.3.1 Les digesteurs à cellules libres	34
1.4.3.1.1 Digesteurs infiniment mélangés	34
1.4.3.1.2 Digesteurs à contact	35
1.4.3.2 Les digesteurs à biofilm et à granules	35
1.4.3.2.1 Réacteurs à lit fixe	35
1.4.3.2.2 Réacteurs UASB	36

1.4.3.3	Réacteurs à support mobile	37
1.4.3.4	Réacteurs à deux étages	38
1.5	Utilisation du biogaz	40
1.5.1	Caractéristiques du biogaz	40
1.5.2	Les modes de valorisation	41
1.5.2.1	Valorisation thermique	41
1.5.2.2	Valorisation électrique	42
1.5.2.2.1	Moteurs à gaz et fioul-gaz	42
1.5.2.2.2	Turbines et cycle combiné	42
1.5.2.3	Co- et trigénération	43
1.5.2.4	Biogaz véhicule et injection dans le réseau	45
1.5.3	Contraintes pour la valorisation du biogaz	46
1.5.4	Amélioration du débit de biogaz	46
1.5.5	Purification du biogaz	47
1.5.5.1	Élimination du sulfure de dihydrogène	48
1.5.5.2	Élimination des composés organohalogénés, métaux lourds et siloxanes	49
1.5.5.3	Élimination de la vapeur d'eau	49
1.5.5.4	Élimination du gaz carbonique	50
1.5.5.5	Traitement par biomasse autotrophe	50
1.6	Conclusion	51
2	Matériels et Méthodes	53
2.1	Dispositif expérimental	55
2.1.1	Le réacteur pilote	55
2.1.2	Support de la biomasse	57
2.1.3	Instrumentation	57
2.1.3.1	Suivi du digesteur par des mesures <i>hors-ligne</i>	58
2.1.3.1.1	Dosage de la demande chimique en oxygène	58
2.1.3.1.2	Dosages des acides gras volatils	58
2.1.3.1.3	Analyse de la phase gazeuse	59
2.1.3.2	Suivi du digesteur par des mesures <i>en-ligne</i>	59
2.1.3.2.1	Acquisition des mesures <i>en-ligne</i>	59
2.1.3.2.2	Analyse de la phase liquide	59
2.1.3.2.3	Analyse de la phase gazeuse	60
2.1.4	Planification expérimentale à l'aide de modèle	62
2.2	Conclusion	62
3	Modélisation des procédés de digestion anaérobie	63
3.1	Modélisation des bioprocédés	65
3.1.1	Introduction	65

3.1.2	Le développement d'un modèle	66
3.1.3	Modèles de la digestion anaérobie	67
3.1.3.1	Modèle cinétique enzymatique	67
3.1.3.2	Du chemostat au méthaniseur	67
3.2	Modèle ADM1	71
3.2.1	Structure du modèle ADM1	71
3.2.2	Choix de modélisation	72
3.3	Modèle AM2	74
3.3.1	Présentation du modèle	74
3.3.2	Equations du modèle	75
3.4	Discussion	76
3.4.1	Choix d'un niveau de description et complexité associée	76
3.4.2	Limites des modèles : la modélisation des transferts gazeux	77
4	Construction d'un modèle d'échange gazeux dans un digesteur	79
4.1	Introduction	81
4.2	Modèle de création et d'évolution des bulles dans un méthaniseur	81
4.2.1	Equations d'évolution de la taille des bulles	81
4.2.2	Equations de nucléation et détachement des bulles	83
4.2.3	Débit molaire de CO ₂ et coefficient $k_L a$ moyen	84
4.2.4	Résultats et discussion	85
4.3	Modèle réduit d'échanges gazeux	87
4.4	Résultats	88
4.4.1	Modification de l'équation de transfert liquide/gaz du modèle AM2 : le modèle AM2G	88
4.4.2	Application aux données	89
4.5	Discussion & Conclusion	89
5	Résultats expérimentaux et calibration des modèles	95
5.1	Protocole expérimental	97
5.1.1	Description des vinasses	97
5.1.2	Alimentation synthétique et conditions opératoires	99
5.2	Résultats	101
5.3	Calibration du modèle ADM1	102
5.3.1	Détermination des paramètres	102
5.3.2	Simulations & discussion	102
5.4	Calibration du modèle AM2	104
5.4.1	Détermination des paramètres	104
5.4.1.1	Paramètres de l'acidogénèse	104
5.4.1.2	Paramètres de la méthanogénèse	105

5.4.1.3	Interprétation des différences de paramètres	106
5.5	Calibration du modèle AM2G	107
5.5.1	Comparaison des équilibres des modèles AM2 et AM2G	107
5.5.2	Comparaison des modèles AM2G/AM2	107
5.6	Discussion & Conclusion	109
6	Surveillance des fermenteurs méthanogènes	113
6.1	Mesures, observation et diagnostic des fermenteurs méthanogènes	115
6.1.1	Les capteurs pour les procédés de digestion anaérobie	115
6.1.2	Des capteurs logiciels pour la digestion anaérobie	116
6.1.3	Utilisation de l'information pour le diagnostic des fermenteurs	118
6.2	Construction d'un indice de risque de déstabilisation d'un procédé de fermentation . . .	120
6.2.1	Présentation du modèle AMH1	120
6.2.2	Etude du modèle	121
6.2.2.1	Analyse de la dynamique du modèle	121
6.2.2.2	Etude de stabilité des équilibres du modèle	123
6.2.2.3	Conclusions et remarques	124
6.2.3	Bassin d'attraction du point de fonctionnement normal et critère de stabilité . . .	125
6.2.4	Définition du bassin d'attraction et du critère de stabilité	125
6.2.4.1	Calcul de l'indice de stabilité	126
6.2.4.2	Marge de stabilité du procédé : un critère plus simple	126
6.2.4.3	Comparaison entre l'indice de stabilité et la marge relative de stabilité	128
6.2.5	Application de l'indice de risque à un procédé réel	128
6.2.6	Discussion	129
6.3	Analyse dynamique du risque d'acidification d'un procédé de digestion anaérobie	131
6.3.1	Partitionnement du plan de phase	132
6.3.2	Dynamique d'évolution du système	133
6.3.3	Suivi dynamique des trajectoires du système	135
6.3.4	Réduction des graphes de transitions	136
6.3.5	Evolution du plan de phase après un changement incrémental des conditions opératoires	137
6.3.6	Construction d'un indice de risque global	139
6.3.7	Discussion & Conclusion	140
6.4	Estimation des variables associées à la méthanogénèse	141
6.4.1	Construction d'un observateur asymptotique pour la biomasse méthanogène et son taux de croissance	141
6.4.1.1	Equation de l'observateur	141
6.4.1.2	Application	142

6.4.1.2.1	Estimation des paramètres du modèle de taux de croissance des méthanogènes dans les modèles AM2 et AM2G	142
6.4.1.2.2	Détection des régimes d'inhibition	143
6.4.2	Discussion	143
6.5	Conclusion	145
7	Régulation de la qualité du biogaz	147
7.1	Contrôle des fermenteurs méthanogènes	149
7.1.1	Stabilisation du procédé autour d'une consigne	150
7.1.2	Optimisation du procédé	153
7.2	Contrôle de la qualité	155
7.2.1	Analyse des expériences Série 1 et Série 2	155
7.2.2	Contrôle de la pression partielle de CO ₂ via le taux de dilution	156
7.2.2.1	Equations du contrôleur	156
7.2.2.2	Résultats	157
7.2.2.3	Discussion	159
7.2.3	Contrôle de la pression partielle de CO ₂ via l'alcalinité	160
7.2.3.1	Mise en place du dispositif de contrôle	160
7.2.3.2	Contrôleur PI	160
7.2.3.2.1	Algorithme de contrôle et étude numérique	160
7.2.3.2.2	Résultats expérimentaux	161
7.2.3.3	Contrôleur "mixte" modèle-PI	163
7.2.3.3.1	Algorithme de contrôle	163
7.2.3.3.2	Equations du contrôleur	164
7.2.3.3.3	Résultats expérimentaux	164
7.3	Conclusion & Discussion	166
	Conclusions & Perspectives	169
	Bibliographie	177
	Annexes	203
	Définitions mathématiques	203
	Nomenclature des modèles AM2 et AM2G	204
	Valeurs des coefficients des modèles AM2 et AM2G pour les séries 1 et 2	205
	Nomenclature du modèle détaillé d'échanges gazeux	206

Traitement des données brutes et estimation des données manquantes	207
Correction des débits de gaz	207
Correction de la mesure <i>en-ligne</i> des acides gras volatils	207
Estimation de l'alcalinité et du carbone inorganique d'entrée	207
Estimation d'une mesure continue de la DCO de sortie	208
Stabilité du modèle AM2G	209

Table des figures

1	Schéma du concept de <i>Développement Durable</i>	3
2	Capacité des installations de traitement anaérobie des déchets solides municipaux en Europe (d'après de Baere (2005))	7
3	Boom de la digestion anaérobie en Allemagne	8
4	Evolution du nombre de méthaniseurs de capacité industrielle en France	9
5	Evolution du nombre de méthaniseurs de capacité industrielle dans le monde	9
1.1	Schéma de la chaîne trophique des étapes de la fermentation (inspiré de Sinechal et al. (1979)).	19
1.2	Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogènes (extrait de IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002).	27
1.3	Comparatif des procédés anaérobie et à boues activées.	31
1.4	Schéma d'un digesteur infiniment mélangé : a) mécaniquement par pâles, b) par compression et recirculation du biogaz, c) par recirculation du milieu. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.	34
1.5	Schéma d'un digesteur à contact où la rétention est assurée par a) décanteur, b) membrane. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.	35
1.6	Schéma d'un digesteur à lit fixe : a) à flux descendant, b) à flux ascendant. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.	36
1.7	Exemple de support mobile ; le Bioflow™.	38
1.8	Schéma d'un digesteur à deux étages. A : alimentation, S : sortie, G ₁ : composés gazeux.	39
1.9	Economie potentielle d'énergie primaire en cogénération	43
1.10	Installations en cogénération : a) moteur alternatif, b) turbine à gaz, c) turbine à vapeur, d) cycle-combiné.	44
2.1	Synoptique et photographie du réacteur pilote pour le traitement des vinasses de distillerie et son instrumentation	55
2.2	Représentation schématique du système de dilution.	56
2.3	Schéma du principe de l'ajout de soude : a) pour réguler le pH d'alimentation, b) pour réguler la qualité du biogaz.	57

2.4	Support <i>Cloisonyle</i> TM vierge	57
3.1	Processus de construction d'un modèle (adapté de Rodriguez (2006)).	66
3.2	Processus biochimiques et physiques pris en compte dans ADM1 (extrait de IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002).	72
3.3	Processus biochimiques dans ADM1 (extrait de Batstone et al., 2002).	73
4.1	Evolution du noyau d'une bulle jusqu'à son détachement.	84
4.2	Relation entre le coefficient k_{La} volumique et le débit total de gaz, simulée pour plusieurs concentrations en CO_2 dissous ($CO_{2,d}$) et plusieurs taux de production de bulles.	86
4.3	Relation entre le coefficient k_{La} volumique et le débit de gaz, calculée à partir de données obtenues sur le réacteur pilote.	86
4.4	Relation entre la qualité du biogaz (% CO_2) et le CO_2 dissous pour a) la série 1, b) la série 3.	89
5.1	Surface de réponse de la qualité du biogaz en fonction des caractéristiques de l'alimentation simulée à l'aide du modèle AM2.	100
5.2	a) Comparaison de la qualité du biogaz simulée et des points expérimentaux. b) Ecart relatif entre la qualité simulée et les points expérimentaux.	101
5.3	Conditions opératoires pour les expériences de la série 1 : a) débit d'alimentation, b) pH de l'alimentation.	102
5.4	Caractéristiques de l'alimentation pour les expériences de la série 1 : a) "sucres", b) acétate, c) propionate, d) butyrate.	103
5.5	Comparaison du modèle ADM1 (-) et des données(.) de la Série 1 : a) AGV, b) pH, c) DCO, d) Alcalinité.	104
5.6	Comparaison du modèle ADM1 (-)/données(.) de la Série 1 : a) % CO_2 , b) <i>CIT</i> , c) <i>Bic</i> , d) Q_{Gas}	105
5.7	Colonisation du support par le biofilm en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur.	106
5.8	Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : a) AGV, b) DCO du digesteur pour la Série 1.	108
5.9	Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : carbone inorganique dissous, alcalinité, bicarbonates et pH du digesteur pour la Série 1.	108
5.10	Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : débit de CO_2 , débit de biogaz et qualité du biogaz pour la Série 1.	109
5.11	Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : a) AGV, b) DCO du digesteur pour la Série 2.	109
5.12	Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : carbone inorganique dissous, alcalinité, bicarbonates et pH du digesteur pour pour la Série 2.	110

5.13	Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : débit de CO ₂ , débit de biogaz et qualité du biogaz pour la Série 2.	111
6.1	Principe d'un observateur.	117
6.2	Principe d'un observateur par intervalles.	118
6.3	Solutions de l'équation $\mu(S) = \alpha D$	123
6.4	Trajectoires possibles dans le plan de phase : a) dans le cas 3, b) dans le cas 4.	125
6.5	Domaine maximal pour les conditions initiales dans le domaine de définition K (cas 4.).	126
6.6	Définition de a) la Marge de Stabilité, b) La Marge Critique de Stabilité dans le plan de phase.	127
6.7	Relation entre l'indice de stabilité $I_S(D, S_{in})$ et la marge relative de stabilité $m(D, S_{in})$ pour différentes concentrations S_{in} : 4,5 ; 1,5 ; 16,2 ; 31,8.	128
6.8	Taux de dilution, AGV mesurés, pH et indice de risque pour une expérience en surcharge organique réalisée au LBE.	130
6.9	Caractéristiques de l'alimentation pour une expérience en surcharge organique réalisée au LBE.	130
6.10	Déstabilisation du système suite à une surcharge hydraulique : a) Trajectoires dans le plan de phase (- -) sans perturbations, (-) avec perturbations, b) Indice de Risque associé.	131
6.11	Partitionnement du plan de phase, avec la séparatrice et les isoclines nulles pour S , X et q_M	132
6.12	Graphes des transitions de trajectoires du système dans Λ^{1*} (figure du haut), Λ^\dagger (figure du bas)).	134
6.13	Exemples de trajectoires dans le plan de phase et séquence de transitions associée a) dans le bassin d'attraction utile, b) dans le bassin d'attraction d'acidification.	136
6.14	Suivi dynamique des transitions dans le plan de phase pour deux trajectoires fictives avec des conditions initiales proches (S_0 en mmol.L ⁻¹ , X_0 en g.L ⁻¹) de part et d'autre de la séparatrice (3.81, 0.23)[-], (3.81, 0.22)[-] : a) trajectoires, b) évolution du débit de gaz, c) évolution du substrat, d), évolution de la biomasse.	137
6.15	Séquences de transitions possibles dans Λ^{1*} (figure du haut) et Λ^\dagger (figure du bas) dans le cas d'une connaissance partielle de l'état.	138
6.16	Evolution du plan de phase : a) après une augmentation et b) après une diminution de la concentration de l'influent S_{in}	138
6.17	Dynamique d'évolution des régions du plan de phase avec un changement incrémental de S_{in}	139
6.18	AGV (.) et taux de croissance estimé (- -) pour la série 1.	143
6.19	AGV (.) et taux de croissance estimé (- -) pour la série 2.	143
6.20	AGV (.) et débit de méthane (o) pour la série 1.	144
6.21	AGV (.) et débit de méthane (o) pour la série 2.	144

6.22	Validation de l'indice de risque AGV (.) et taux de croissance estimé (- -) pour une série d'expérience en surcharge organique.	144
6.23	Indice de risque pour les expériences de la série 2.	145
7.1	Représentation schématique d'un système de contrôle manuel par un expert.	149
7.2	Représentation schématique d'un système de contrôle automatique.	149
7.3	Représentation schématique d'un contrôleur adaptatif.	152
7.4	Deux scenarii de profils d'alimentation pour la simulation de stratégies de contrôle.	157
7.5	Taux de dilution calculé par le contrôleur et CO ₂ dissous pour le scénario 1 ; a) contrôleur linéarisant, b) contrôleur asymptotique.	158
7.6	Qualité et débit du biogaz pour le scénario 1 dans le cas d'un contrôleur a) linéarisant, b) asymptotique avec le modèle AM2G.	158
7.7	pH pour le scénario 1 dans le cas d'un contrôleur a) linéarisant, b) asymptotique.	159
7.8	Taux de dilution calculé par le contrôleur linéarisant et CO ₂ dissous pour le scénario 2.	159
7.9	Variations du débit pour la simulation d'un contrôleur PI pour piloter la qualité du biogaz.	161
7.10	Simulations de la qualité du biogaz sans (-) contrôle, et avec un contrôleur PI (-).	161
7.11	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur PI : a) consigne et %CO ₂ , b) débit d'alimentation appliqué.	162
7.12	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur PI : a) débit total de gaz, b) pH dans la boucle de recirculation.	162
7.13	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur PI : a) acides gras volatils, b) bicarbonates.	163
7.14	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : a) consigne et % CO ₂ , b) débit d'alimentation appliqué.	165
7.15	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : a) débit total de gaz, b) pH dans la boucle de recirculation.	166
7.16	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : a) acides gras volatils, b) bicarbonates.	166
7.17	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : température dans le digesteur.	167
7.18	Indice de risque d'acidification pour une expérience en surcharge.	171
7.19	Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI.	172

Liste des tableaux

1.1	Produits de la dégradation du glucose.	21
1.2	Fermentation hétéroacide (propionate et acétate) du glucose (Zeikus, 1980).	21
1.3	Réactions d'acétogénèse avec production de dihydrogène et de formate, et énergie libre associée (d'après Hall et al., 1992, Boone et al., 1989).	22
1.4	Homoacétogénèse lithotrophe.	23
1.5	Homoacétogénèse fermentative.	23
1.6	Réactions de transfert inter-espèces du H ₂ et du formate (d'après Boone et al., 1989).	25
1.7	Réactions nettes de la méthanogénèse syntrophe à partir du propionate et du butyrate (d'après Boone et al., 1989).	25
1.8	Compétition pour l'utilisation du couple H ₂ /CO ₂ et de l'acétate.	26
1.9	Comparatif des différentes technologies des fermenteurs	38
1.10	Composés à éliminer par traitement selon le mode de valorisation du biogaz.	41
1.11	Comparatifs des solutions en cogénération.	45
1.12	Techniques de purification du biométhane.	48
2.1	Mesures pour le suivi analytique du fermenteur pilote et méthodes associées.	61
3.1	Différences de complexité des modèles ADM1 et AM2	76
4.1	Définition et ordre de grandeur des paramètres et variables du modèle	92
4.2	Paramètres du modèle simplifié de coefficient de transfert liquide/gaz	93
5.1	Caractéristiques des vinasses utilisées au cours de la série 1 d'expériences (avril 2005).	97
5.2	Caractéristiques des vinasses utilisées au cours des expériences de la série 2 (juillet 2005) et de la série 3 (octobre 2005).	98
5.3	Qualité théorique du biogaz produit selon l'équation de Buswell	99
5.4	Récapitulatifs des conditions opératoires appliquées.	101
5.5	Paramètres de calage du modèle AM2 pour les séries 1 et 2	106
6.1	Stabilité des équilibres selon les paramètres opératoires.	124
6.2	Signature qualitative des régions du plan de phase.	133
6.3	Zones non-distinguables à l'aide du signe du quadruplet (\dot{X} , \dot{S} , $\dot{\mu}$, \dot{q}_M).	133

6.4	Classement du risque des régions du plan de phase.	135
6.5	Risque de déstabilisation après un incrément de S_{in}	140
7.1	Consignes ciblées et débit d'alimentation appliqués pour la validation du contrôleur PI. .	161
7.2	Consignes ciblées et débit appliqués pour la validation du contrôleur "mixte" modèle-PI.	165
7.3	Erreurs moyennes de régulation et écarts-type des contrôleurs PI et mixte.	165

Introduction

Les défis du *Développement Durable*

Vers l'épuisement des ressources en eau et en énergie

Ce qui m'inquiète, c'est la pensée que l'homme est capable de s'habituer aux pires conditions de vie. Il pourra trouver parfaitement normal d'ici un siècle, de vivre prostré dans quelques bunkers, avec des masques, de l'air artificiel..Il ne saura même plus alors que l'on vivait autrement ..Que restera t il alors de l'homme ?

Paul Emile Victor. Ethnologue et Explorateur. 1907 - 1995.

Le siècle dernier a connu un accroissement démographique exceptionnel ; la population a été multipliée par six, et au rythme de croissance actuelle, les prévisionnistes de l'ONU tablent sur un doublement de la population mondiale d'ici à 2050. Cet essor démographique s'est accompagné d'un fort développement économique qui, faute d'une gestion réfléchie des ressources, a marqué durablement l'environnement. Les effets des activités humaines sont visibles à plusieurs niveaux ; épuisement des ressources naturelles, érosion de la biodiversité, augmentation de la pollution, réchauffement climatique...

La consommation d'eau pour les usages industriels est en constante augmentation depuis une cinquantaine d'année, atteignant actuellement 20% des prélèvements. L'agriculture reste le premier consommateur d'eau puisqu'elle représente 69% des prélèvements effectués. Bien que l'eau soit essentielle à la vie et au développement (Gleick, 1996), de grandes disparités existent dans l'utilisation de cette ressource et 12% de la population mondiale consomme à elle seule 80% de l'eau utilisée annuellement. La situation est telle que l'on n'hésite plus à employer le mot de guerre pour désigner la compétition pour accéder aux ressources en eau (Barbier, 2004). On comprend d'autant mieux cette tension que les pays développés, qui ont largement participé à l'épuisement et à la pollution des ressources naturelles, plaident désormais pour une gestion plus rationnelle, ce qui avec les modes de production actuels constituerait un frein à la croissance des pays émergents. Cette crise devrait encore s'accroître dans les années à venir puisque les pays en voie de développement, qui dans une large proportion sont déjà les plus sé-

vèrement touchés par le manque d'eau salubre, devraient connaître les accroissements démographiques les plus prononcés ; la part de la population mondiale n'ayant pas durablement accès à l'eau augmentera en conséquence, creusant d'autant plus les inégalités.

L'agriculture et l'industrie génèrent des rejets nocifs pour l'environnement. Pendant longtemps les effluents de ces deux secteurs ont été rejetés dans la nature sans réelle précaution ; les déchets des industries agro-alimentaires (IAA) étaient considérés comme peu polluants en raison de leur caractère naturel (matière organique). Cependant leur forte charge organique présente un réel danger pour l'environnement, puisque leur dégradation implique la consommation de l'oxygène dissous dans l'eau, limitant ainsi la croissance des autres organismes présents dans le milieu. La pollution agricole a détérioré la qualité des sols, des cours d'eau et des nappes phréatiques. Cette pollution est attribuée à l'utilisation massive d'engrais et de produits phytosanitaires, ainsi qu'aux déjections animales des élevages intensifs. Ces rejets, fortement chargés en azote et phosphore, favorisent l'eutrophisation des cours d'eau lorsqu'ils sont transportés par les eaux de pluie vers les milieux aquatiques environnants.

Les problématiques de l'énergie présentent de nombreuses similitudes avec celles de l'eau ; inégale répartition et déplétion des ressources, disparités régionales des besoins, impacts environnementaux... Malgré les chocs pétroliers successifs, les énergies fossiles (hydrocarbures [pétrole et gaz naturel] et charbon) fournissaient encore 83% de l'énergie primaire à l'échelle mondiale en 2005, ce qui ne représente qu'une baisse de 3,6% par rapport à 1973 (IEA, 2007), et 63,5% de l'électricité est produite à partir des énergies fossiles (Anderson et al., 2004). La consommation totale d'énergie a très fortement augmenté (+70%) entre 1973 et 2005 et l'on prévoit une nouvelle augmentation de 60% de la demande énergétique d'ici 2030. Au vu des politiques énergétiques actuellement mises en place, l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA, International Energy Agency) prévoit que les combustibles fossiles resteront la principale source énergétique, fournissant encore 81% de l'énergie à l'horizon 2030.

Les ressources en énergies fossiles sont pourtant loin d'être illimitées et depuis le premier choc pétrolier l'idée d'un épuisement des réserves mondiales d'hydrocarbures s'est ancrée dans les esprits. Au rythme de consommation actuel, l'ASPO (Association for the Study of Peak Oil and Gas, 2002) estime que les ressources mondiales seront épuisées bien avant la fin de ce siècle. Cette diminution des hydrocarbures disponibles s'accompagne naturellement d'une forte augmentation du prix de l'essence, qui, compte tenu de la place des hydrocarbures dans l'économie mondiale, se répercute sur le prix des matières premières et de tous les produits manufacturés. La forte demande énergétique des nouvelles puissances économiques (Chine, Inde,...) favorise le maintien de prix élevés. Le secteur des transports dont la part dans la consommation de produits pétroliers s'élevait à 60% en 2005 devrait être le premier touché par le manque d'hydrocarbures.

Une première réponse pour faire face à la pénurie annoncée en énergies fossiles a été d'intensifier la recherche de nouveaux gisements. L'US Geological Survey (USGS World Energy Assessment Team, 2000) estime ainsi que les réserves d'hydrocarbures à découvrir sont au moins aussi importantes que les réserves avérées. Cependant les réserves pétrolières sont situées aux deux tiers au Moyen-Orient entraînant de fait une dépendance des pays consommateurs vis-à-vis de cette région. Les grandes économies

qui reposent principalement sur le "tout pétrole" ont donc intérêt à développer des politiques promouvant l'efficacité énergétique et favorisant la production domestique d'énergie pour garantir la sécurité de leurs approvisionnements en énergie. Au delà des considérations économiques, l'exploitation de nouveaux gisements est loin d'être pérenne et ne prend pas en compte l'impact environnemental de l'usage des combustibles fossiles.

L'utilisation des énergies fossiles est responsable de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES) tels que le dioxyde de carbone (CO₂) et les oxydes d'azote (NO_x) qui participent au réchauffement climatique. La comparaison des relevés actuels de ces émissions avec les mesures effectuées dans les carottes glacières est sans appel, et les stigmates liés aux activités humaines sont évidents ; augmentation de la température moyenne de surface de la mer et de la température moyenne atmosphérique, acidification des océans et augmentation du niveau de la mer, réduction de la couverture glacière,... (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007). Ces dernières années ont vu une succession d'épisodes climatiques "exceptionnels" (vagues de chaleur, inondations, tempêtes,...) qui ont marqué les esprits.

L'épuisement des ressources naturelles et les effets tangibles du dérèglement climatique ont fait prendre conscience de la nécessité d'inclure une dimension environnementale dans le modèle de croissance des pays développés, basé uniquement sur des critères économiques. En 1992, lors du Sommet de la Terre à Rio de Janeiro, l'adoption du programme 21 (Action 21) consacra le concept de *Développement Durable*. Selon la définition donnée dans le Rapport Brundtland (1987),

"Le Développement Durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs."

L'objectif du Développement Durable est de définir des modes de vie conciliant le progrès économique, la justice sociale et la préservation de l'environnement (cf figure 1). Le programme Agenda 21 définit

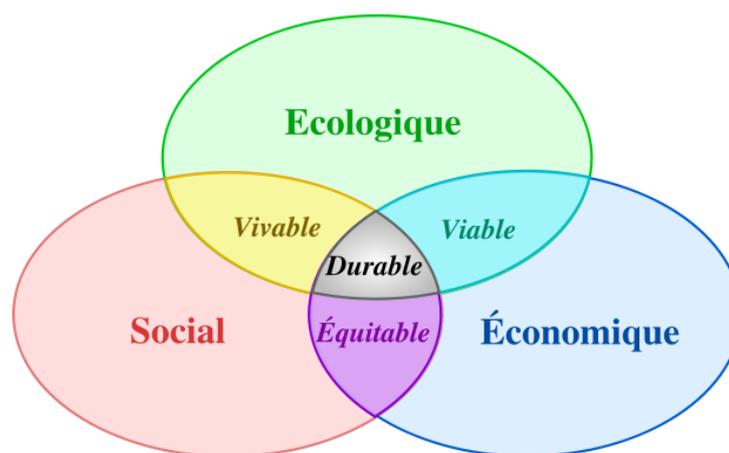


FIG. 1 – Schéma du concept de *Développement Durable*

une série d'actions pour le 21^e siècle orientées vers le développement durable. Ce programme constitue toujours à l'heure actuelle la référence pour la mise en place de politiques environnementales à une échelle locale.

La réduction de la consommation en eau pour les activités industrielles et agricoles, une gestion plus raisonnée des déchets, et le développement d'alternatives énergétiques pour remplacer les hydrocarbures sont parmi les défis auxquels nous devons faire face dans les années à venir pour atteindre une forme de développement durable.

L'enjeu des énergies renouvelables

“Nous n’héritons pas de la Terre de nos ancêtres, nous l'empruntons à nos enfants.”

Antoine de Saint Exupéry. Ecrivain et Aviateur. 1900 - 1944.

Le terme *énergie renouvelable* (ER) désigne une source d'énergie dont le renouvellement est suffisamment rapide pour être inépuisable à l'échelle de temps humaine. Les atouts des énergies renouvelables sont multiples ; d'une part elles contribuent à accroître l'autonomie énergétique et la sécurité des approvisionnements en énergie en fournissant des moyens de production locale, et d'autre part elles ont un effet positif sur l'effet de serre puisqu'elles se substituent aux énergies fossiles et limitent donc l'augmentation des émissions de GES. L'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) estime que les ER pourraient contribuer à un tiers de la réduction des émissions de GES que la France doit réaliser pour satisfaire aux objectifs du protocole de Kyoto.

Le concept d'énergies renouvelables est à différencier de celui d'*énergies propres* qui ne prend en considération que les émissions de CO₂ et la quantité de déchets générés. Il existe une controverse sur les énergies hydro-électrique et nucléaire qui ne sont pas systématiquement classées dans la catégorie des énergies renouvelables, certains mettant en avant les nuisances écologiques causées par les grands barrages ou l'épineux problème des déchets nucléaires. Le rapport Observ'ER (2006) considère comme énergies renouvelables les sources suivantes :

- l'éolien,
- le photovoltaïque,
- le solaire thermique,
- la petite hydraulique,
- la biomasse solide,
- la géothermie,
- l'héliothermodynamique,
- l'énergie marine,
- les biocarburants,
- le biogaz.

L'Union Européenne a défini des objectifs chiffrés qu'elle a consignés dans un rapport intitulé le Livre Blanc (Communication de la Commission Européenne, 1999). Le but est de doubler par rapport au niveau de 1997 la part des sources d'énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie primaire à l'intérieure de l'Union, la portant ainsi à 12%. Des directives européennes sont par la suite

venues compléter ces objectifs. La directive *Electricité Renouvelable* (Parlement Européen et le Conseil de l'Union Européenne, 2001) fixe comme objectif de produire 21% de l'électricité à partir d'énergies renouvelables à l'horizon 2010. La directive sur les biocarburants (Parlement Européen et le Conseil de l'Union Européenne, 2003) impose aux Etats membres qu'à partir de 2005 les biocarburants représentent une part minimale des carburants vendus sur leur territoire. Pour 2005 la valeur choisie comme référence est 2%, cette part devant être portée à 5,75% en 2010. L'ambition est d'amener la part des biocarburants à 20% de la consommation européenne en carburant d'ici 2020.

Malgré le développement très encourageant de l'éolien et du photovoltaïque qui devraient remplir leurs objectifs fixés par le Livre Blanc (Observ'ER, 2006), les autres énergies renouvelables peinent à s'imposer. La petite hydraulique (définie par des puissances inférieure à 10MW) est victime du déficit pluviométrique enregistré en Europe, et malgré une augmentation de la capacité de production, la production d'électricité a baissé de 3,4% de 2004 à 2005. De même, si les objectifs de production de chaleur par géothermie ont déjà été dépassés, la production d'électricité par cette voie devrait rester inférieure à ce qui est visé dans le Livre Blanc.

La valorisation de la biomasse renouvelable est l'une des voies les plus importantes pour lutter contre le réchauffement climatique. Ghosh (1997) estime que la valorisation des déchets organiques et des effluents industriels permettrait une réduction de 20% du réchauffement climatique. On inclut sous l'appellation *biomasse* une grande variété de matériaux :

- déchets verts de l'agriculture et de la sylviculture,
- fraction fermentescible des ordures ménagères brutes,
- bois,
- cultures énergétique agricoles,
- rejets d'élevages,
- rejets des industries agro-alimentaires (IAA), papeteries, tanneries,...

La biomasse peut être valorisée comme matière première dans l'industrie de la chimie où elle sert à produire des tensioactifs, résines, huiles essentielles,... (AND International, 2007). Un autre débouché est sa combustion directe pour produire de la chaleur et de l'électricité dans des chaudières ou des machines de cogénération, mais elle peut aussi au moyen de traitements biologiques (méthanisation) ou thermo-chimiques (transestérification, pyrolyse et gazéification) servir à produire des biocarburants comme le biodiesel ou le biogaz. L'augmentation du prix du baril de pétrole (+254% en 10 ans) a favorisé le développement de la production de biodiesel à partir de cultures dédiées (colza, tournesol, betteraves,...) pour remplacer les carburants conventionnels. Les limites de cette solution résident dans l'utilisation d'engrais et de produits phytosanitaires pour garantir de bons rendements aux récoltes. Une solution alternative est la production d'huile végétale à partir de micro-algues ; un avantage de cette technique est le rendement à l'hectare nettement supérieur des micro-algues en comparaison de celui des oléagineux terrestres comme le colza ou le tournesol. Ce mode de production autorise donc un gain de place, ce qui permet de libérer des surfaces cultivables (Chisti, 2007).

Un autre mode de valorisation de la biomasse repose sur sa décomposition, dans un environnement

dépourvu d'oxygène, qui conduit à la formation d'un biogaz, composé majoritairement de méthane (40-70%) et de dioxyde de carbone. Ce phénomène naturel, qui peut être observé dans les décharges d'ordures ménagères ou les marais, est appelé digestion anaérobie ou fermentation méthanogène. Il tire profit de la capacité de certains microorganismes à dégrader la matière organique en l'absence d'oxygène. Cette décomposition peut également s'effectuer de manière contrôlée dans des fermenteurs anaérobies. Le biogaz produit peut alors se substituer au gaz naturel pour de nombreuses applications :

- production de chaleur sous forme d'eau chaude ou de vapeur,
- production d'air chaud pour le séchage,
- production d'électricité par turbines ou moteurs à gaz,
- production combinée d'électricité et de chaleur par cogénération,
- utilisation comme carburant automobile.

En 2005, les pays de l'Union Européenne ont produit 4,7 Mtep (million de tonnes équivalent pétrole) de biogaz sur un gisement estimé à 20 Mtep (Observ'Er, 2005). Les principales sources exploitées sont le biogaz de décharges (2962 ktep), les stations d'épuration (898 ktep) et les autres gisements (855,6 ktep) comme le biogaz agricole, les unités de méthanisation des déchets municipaux ou les unités centralisées de co-digestion (Observ'ER, 2006). Le Royaume-Uni, qui était le premier producteur de biogaz en Europe avec 1600 ktep, a été rattrapé par l'Allemagne et devrait être rapidement dépassé. La France avec une production évaluée à 209 ktep arrive en 5^e position, alors que son potentiel valorisable serait proche de 3250 ktep. Plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart et le retard pris sur l'Allemagne et le Royaume-Uni. En premier lieu, un tri sélectif mieux organisé permet à ces deux pays de constituer des gisements de matières organiques de bonne qualité pour produire du biogaz. En France une grande partie des déchets urbains sont directement incinérés alors qu'il serait possible de les méthaniser. A cela s'ajoute le fait qu'une grande proportion du biogaz produit dans les décharges n'est pas captée et est donc perdue. Sur le biogaz effectivement capté seul un quart est réellement valorisé, le reste étant brûlé en torchères.

Le potentiel de la digestion anaérobie

Le traitement de déchets par méthanisation remonte à la fin du 19^e siècle en Inde. Historiquement, les fermenteurs méthanogènes étaient plutôt destinés à traiter des effluents liquides et le développement de procédés pour le traitement de solides et de déchets secs ne date que des années 1980 (Gijzen, 2002). La variété des matériaux pouvant produire du biogaz par digestion anaérobie¹ confère à la fermentation méthanogène une place unique dans le système de production de bioénergies, puisqu'elle permet la valorisation énergétique de déchets.

Comparée à la combustion ou à la gazéification, la méthanisation de la fraction organique des déchets urbains et ménagers permet de récupérer plus d'énergie (Murphy et McKeogh, 2004). Elle présente aussi

¹ boues de stations d'épuration, effluents des IAA et des industries papetières et chimiques, fraction organique des déchets ménagers et urbains.

de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de traitement des eaux usées et de déchets comme par exemple la digestion aérobie et les procédés à boues activées :

- traitement d'effluents fortement concentrés en substrats difficilement dégradables,
- dégradation des germes pathogènes qui se retrouvent sous forme concentrée dans les boues de station d'épuration (STEP),
- faibles besoins énergétiques en comparaison de la digestion aérobie où l'apport d'oxygène pour la croissance des bactéries est énergivore,
- production réduite de boues dont le devenir est un des soucis majeurs pour les procédés à boues activées,
- **production d'énergie** via la valorisation du biogaz.

La fermentation méthanogène apparaît être une meilleure solution que les procédés à boues activées en terme de bilan énergétique, ce qui encourage son utilisation pour le traitement de rejets fortement concentrés. Autre atout non négligeable, la digestion anaérobie permet la stabilisation des déchets organiques sous forme d'un digestat qui possède un fort pouvoir fertilisant.

Malgré une faible valorisation du gisement exploitable, il existe une véritable volonté de développer le biogaz en Europe. La rentabilité du traitement de la fraction solide des déchets urbains et ménagers explique l'accroissement du nombre d'unités de méthanisation (figure 2). Murphy et McKeogh (2004) ont étudié la rentabilité de différentes voies de valorisation des déchets ménagers : incinération, gazéification, méthanisation. Ces auteurs ont montré que la méthanisation de la fraction organique des déchets urbains pour produire du biogaz véhicule était la solution la plus rentable, mais également la plus bénéfique pour l'environnement.

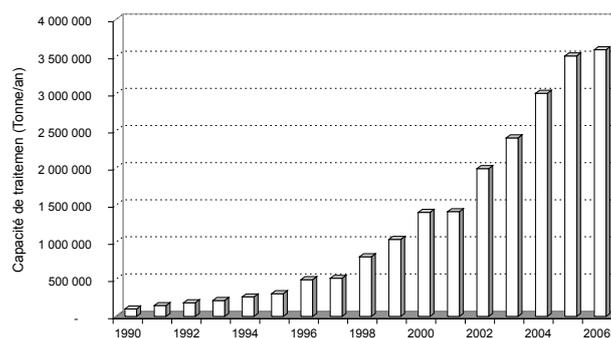


FIG. 2 – Capacité des installations de traitement anaérobie des déchets solides municipaux en Europe (d'après de Baere (2005))

L'agriculture possède peut être le plus gros potentiel de production de biogaz. En France si l'on prend en compte le tonnage des déjections animales (300 Mt), ce gisement total pourrait représenter de

3 à 4 Mtep à l'horizon 2020. C'est le plus gros gisement valorisable en Europe. A titre de comparaison cela représente près de 9% de la consommation française de gaz naturel dont la France est importateur à 98%. Depuis une quinzaine d'années l'Allemagne mène une politique volontariste pour promouvoir la digestion à la ferme grâce à des subventions à l'investissement de l'ordre de 30% et à un tarif attractif de rachat de l'électricité produite par la valorisation du biogaz (10 ct€/kWh⁻¹). Les agriculteurs y ont vu un moyen de diversifier leurs revenus, tout en profitant des avantages de la digestion anaérobie, notamment au travers du digestat qu'ils utilisent comme fertilisant. Dans ces conditions le nombre d'unités de traitement à la ferme a été multiplié par 4 en Allemagne sur la période 1996-2006, pour atteindre 2700 installations produisant un total 665 MWe (figure 3). A l'opposé du boom allemand, fin 2002 la France ne comptait que deux unités de méthanisation à la ferme ! Pour rentabiliser au mieux leurs installations les

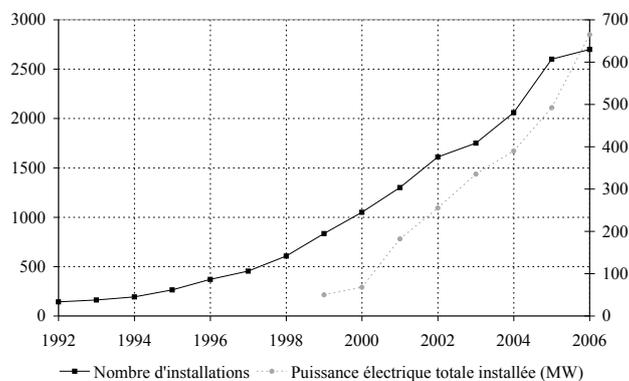


FIG. 3 – Boom de la digestion anaérobie en Allemagne

agriculteurs allemands ont généralement recours à la co-digestion ; des déchets organiques et des déchets de cultures peuvent être ajoutés aux déjections liquides pour stimuler la production de biogaz. Ce choix se rapproche de celui adopté au Danemark où, dès 1988, le soutien financier du gouvernement a permis de développer la co-digestion centralisée ; cette méthode consiste à collecter dans un même voisinage les déchets agricoles et les déchets organiques industriels, voire des boues de STEP, et des ordures ménagères, et à les méthaniser dans un digesteur commun. Les fermes qui fournissent les lisiers récupèrent une partie du digestat comme fertilisant, et le biogaz produit est valorisé sous diverses formes (chaleur, électricité, gaz de réseau). Le Danemark disposait en 2004 de 20 unités de co-digestion fournissant une puissance électrique cumulée de 350 GWhe et une chaleur de 1,29 PJ (Junginger et al., 2006).

Malgré la très faible pénétration de la méthanisation à la ferme sur le marché français, la digestion anaérobie est bien implantée pour le traitement des rejets industriels. On comptait 130 unités de capacité industrielle (traitement de plus de 150 tDCO.an⁻¹) en fonctionnement en 2004 en France, le tout réparti sur 71 sites industriels (AND International, 2007). L'industrie agro-alimentaire concentre 73% des sites équipés de méthaniseurs, mais en proportion la méthanisation est mieux implantée dans l'industrie papetière où près de 40% des rejets sont traités sur site, contre 20% dans le cas des IAA et 10% dans les

industries de la chimie. Sur les 10 dernières années le parc de digesteurs de capacité industrielle a augmenté en moyenne de 5 unités par an, avec une très nette accélération depuis 1999 (figure 4). La même tendance peut être observée au niveau mondial (figure 5) où l'on comptait 1350 unités de méthanisation des effluents industriels en 1999, pour atteindre près de 2000 en 2004 (Fruteau et Membrez, 2004).

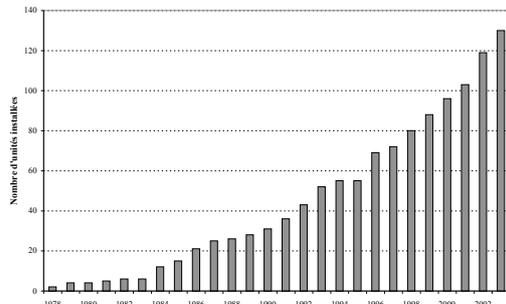


FIG. 4 – Evolution du nombre de méthaniseurs de capacité industrielle en France

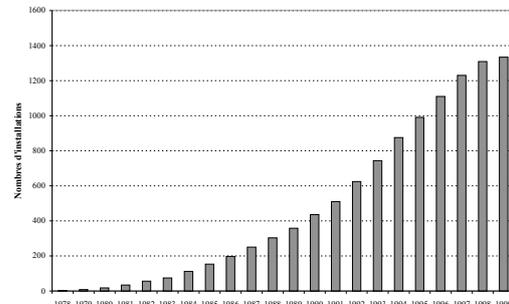


FIG. 5 – Evolution du nombre de méthaniseurs de capacité industrielle dans le monde

Les freins au développement de la digestion anaérobie

En dépit des avantages indéniables de la digestion anaérobie, et d'un accroissement constant du nombre d'unités de traitement anaérobie, la méthanisation ne bénéficie pas du statut qu'elle mérite. Des études économiques ont montré que la rentabilité des unités de traitement de petite taille dépend de trois paramètres (Fruteau et Membrez, 2004) :

1. une taille minimale pour limiter les investissements initiaux,
2. le recours à la co-digestion pour stimuler les rendements en méthane,
3. un prix de rachat de l'électricité suffisamment élevé.

Le prix de rachat tient avant tout d'une volonté politique de doper la filière biogaz. Le faible tarif de rachat de l'électricité produite à partir de biogaz (environ 5,5ct€/kWh⁻¹) qui était appliqué en France jusqu'en juillet 2006, est une des raisons du retard constaté dans le déploiement des digesteurs à la ferme. Les investissements et les coûts inhérents à une unité de méthanisation sont trop élevés pour que des agriculteurs consentent à s'équiper en digesteurs anaérobies s'ils n'y sont pas contraints (Solagro, 2005). Au niveau des industriels, les attentes premières de la méthanisation des effluents sont la réduction des volumes de boues et des charges polluantes afin de se conformer à la législation (Fruteau et Membrez, 2004). Une étude auprès des acteurs du secteur industriel a révélé que les premiers critères recherchés sont l'efficacité du procédé et la réduction des coûts qu'il engendre (réduction du volume des boues et valorisation de celles-ci). En rehaussant le tarif de rachat de l'électricité produite par la valorisation du biogaz (JORF, 2006) de 7,5 à 14 ct€/kWh⁻¹, en incluant les primes à la méthanisation et à l'efficacité énergétique, la France se dote d'un cadre législatif plus favorable au développement de la méthanisation.

La mise en place de subventions directes et/ou de crédits d'impôts sur l'utilisation du biogaz produit permettrait également d'encourager à investir dans la digestion anaérobie. Par ailleurs la Commission Européenne conseille dans son Livre Blanc, d'inclure les coûts externes (impacts sur la santé et l'environnement) des différentes sources d'énergies afin d'évaluer correctement la rentabilité des énergies renouvelables. Lantz et al. (2007) expliquent que les prix pratiqués sur le marché du carbone ont un grand rôle à jouer dans l'économie potentielle liée à la valorisation du biométhane. Dans ce cas, le biogaz se révèle être particulièrement compétitif vis-à-vis des énergies fossiles.

Le prix des hydrocarbures auxquels le biogaz doit se substituer pèse également sur la rentabilité des installations de valorisation du biogaz. On estimait qu'avec un baril de pétrole à 50 US\$, la plupart des énergies renouvelables seraient rentables (Martin et Bal, 2003).

Mises à part les barrières mentionnées ci-dessus que l'on pourrait qualifier de politiques, le déploiement de la digestion anaérobie doit dépasser des obstacles d'ordre technologique.

La variabilité de la teneur du biogaz en méthane est un frein à sa valorisation par cogénération ou comme carburant automobile. L'énergie récupérable est liée au %CH₄ qui peut varier selon l'effluent traité et les conditions appliquées ; les équipements de valorisation du biogaz sont dimensionnés pour fonctionner dans une gamme de puissances couvrant les régimes critiques. Pour la valorisation dans des moteurs ou dans des machines de cogénération cela implique de les surdimensionner, ce qui représente un surcoût si les installations fonctionnent majoritairement en sous-régime. Par ailleurs l'expérience des fabricants (DALKIA) et des utilisateurs de ces installations montre que la fluctuation de la composition du biogaz rend non seulement délicat le réglage des brûleurs et des moteurs, mais de plus favorise leur encrassement. Un biogaz de faible qualité (faible teneur en méthane), favorisera le phénomène de cliquetis dans un moteur à gaz, usant non seulement prématurément ce dernier, mais diminuant également ses performances (STS et NCSA, 2006). Pour la production de biogaz véhicule, les traitements nécessaires à la décarbonation du biogaz amputent les gains financiers potentiels.

Les industriels et les agriculteurs éprouvent des réticences à investir dans des unités de méthanisation en raison de la réputation d'instabilité du procédé et de l'expertise requise pour sa conduite. En cas de surcharge organique, des composés intermédiaires peuvent s'accumuler dans le digesteur, conduisant *in fine* à l'acidification du milieu, ce qui oblige à arrêter le procédé et à le redémarrer. Or le démarrage d'un digesteur est une phase longue qui conditionne les performances futures du procédé ; il convient donc de lui accorder une attention particulière (Cresson, 2006). De plus, durant la période d'inactivité du fermenteur la production de biogaz est faible et aucun revenu ne peut être tiré de sa valorisation. L'incident survenu à l'automne 2004 au Danemark sur l'unité de co-digestion de Blaabjerg traitant du lisier porcin et des rejets de l'industrie en est un exemple ; suite à une surcharge en effluents industriels, les performances du procédé se sont dégradées à tel point que le biogaz produit était trop pauvre en méthane pour être valorisé. Il fallut près de 3 mois pour que le digesteur redevienne stable et que la production de biogaz retrouve un niveau normal. La perte fut estimée à près de 150 000 US\$ (Steyer et al., 2006).

Les défis à relever

La première contrainte à satisfaire est sans conteste de garantir la pérennité et la stabilité des méthaniseurs dans le temps en dépit de variations et de perturbations, en quantité et en qualité, des effluents à traiter. A l'heure actuelle la conduite des méthaniseurs est trop souvent effectuée manuellement, l'opérateur se fondant sur sa connaissance limitée du procédé (Vanrolleghem et Lee, 2003). La solution courante qui consiste à faire fonctionner les digesteurs en sous-capacité entraîne une faible rentabilité de l'unité de traitement. La seconde approche, qualifiée de téméraire (Steyer et al., 2006), qui veut que la charge appliquée soit augmentée jusqu'aux premiers signes de déstabilisation du digesteur permet d'espérer une productivité de gaz supérieure. Cependant l'identification d'un dysfonctionnement n'est non seulement pas une tâche aisée, mais de plus elle nécessite un suivi en temps réel des variables du procédé. L'opérateur téméraire s'expose donc à des défaillances conduisant à des risques d'acidification pouvant peser lourd sur le plan financier.

La mise en place de stratégie de contrôle automatique (Pullammanappallil et al., 1991 ; Steyer et al., 1999 ; Mailleret et al., 2003), et le développement de **procédures de surveillance** (Genovesi et al., 1999 ; Carrasco et al., 2004) offrent une première réponse aux risques d'échec évoqués précédemment, en palliant le manque d'expertise locale pour la conduite d'un procédé anaérobie. Steyer et al. (2006) estiment qu'une meilleure conduite des fermenteurs permettrait un gain de 10% de la production de biogaz, tandis que Yadvika et al. (2004) rapportent des gains de productivité de 10 jusqu'à 80% grâce à une gestion experte. Dans le cas de la France où le gisement de déchets agricoles (estimé à 1 Mtep) est sous-exploité (seul 1% est valorisé), le gain potentiel est élevé.

La seconde attente concerne l'optimisation de la production du biogaz, ce qui s'apparente à optimiser la rentabilité des installations. Deux composantes doivent être prises en compte ; la quantité (débit de biogaz) et la qualité (teneur en méthane) du biogaz produit. Plusieurs auteurs Liu et al. (2004, 2006) ont présenté des algorithmes de contrôle visant à stabiliser et à optimiser le débit de biogaz. Leurs résultats mettent en évidence l'intérêt des méthodes de l'automatique pour combiner de hauts rendement épuratoires avec une forte production de biogaz.

En revanche peu de travaux se sont intéressés à la régulation de la qualité du biogaz. Pour un procédé correctement contrôlé, on considère que la qualité du biogaz reste stable dans une gamme de 5 à 10%. Mallard et al. (2005) mentionnent une variabilité de la composition du biogaz pouvant aller jusqu'à 20% pour la digestion de lisiers. Ce paramètre est pourtant essentiel à la rentabilité des installations de valorisation, étant donné qu'une teneur plus stable facilitera le réglage et la conduite de ces équipements, mais aussi en limitera l'usure (encrassement, cliquetis,...). Un pourcentage plus élevé de méthane implique un biogaz plus énergétique et des performances améliorées (plus de puissance et de chaleur générées), tout ceci favorisant la rentabilité du procédé. Sur le plan environnemental l'intérêt est tout aussi évident ; Henham et Makkar (1998) et Huang et Crookes (1998) ont montré que les émissions d'hydrocarbures imbrûlés diminuaient avec une augmentation de la teneur du biogaz en méthane, et que le remplacement du gaz naturel par du biogaz permettait de réduire les émissions de NO_x. La régulation de la qualité du

biogaz apparaît donc capitale pour une valorisation optimale d'effluents présentant de fortes variations dans la qualité du biogaz produit, comme le lisier, qui accessoirement constitue le premier gisement valorisable en France (Observ'Er, 2005).

Ces idées mettent en exergue la nécessité d'allier des procédures de surveillance à des stratégies de contrôle de la qualité du biogaz en vue d'améliorer la valorisation des déchets. La combinaison des ces deux approches fiabiliserait les procédés de traitement anaérobie et pourrait doper le marché de la méthanisation, ce qui contribuerait grandement à augmenter la part du gisement de biogaz réellement valorisé (environ 25% en Europe en 2005).

Plan du manuscrit & Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est de proposer des outils pour améliorer la valorisation des rejets organiques liquides à travers deux axes complémentaires de recherche. Le premier concerne la surveillance des fermenteurs méthanogènes; des procédures de diagnostic sont proposées pour détecter les risques de dysfonctionnement et prévenir la déstabilisation du procédé. Le second axe s'intéresse aux stratégies de régulation de la qualité du biogaz. Les algorithmes de surveillance et de contrôle reposent sur des modèles dynamiques qui doivent être capables de décrire avec précision l'évolution des grandeurs du système.

Après avoir introduit les fondements de la digestion anaérobie (Chapitre 1), nous présentons un protocole expérimental visant à identifier les liens complexes entre l'alimentation d'un fermenteur et la qualité du biogaz produit. Les modèles de la littérature présentés dans le troisième chapitre pêchent par leur représentation trop simple des échanges gazeux au sein d'un digesteur. Nous proposons alors une modélisation détaillée des transferts s'opérant entre les phases liquide et gazeuse (Chapitre 4). Nous montrons qu'elle conduit à un modèle où le coefficient de transfert $k_L a$ dépend du débit de biogaz, ce qui implique une relation linéaire entre le CO_2 dissous et la qualité du biogaz. Nous développons à l'aide de cette relation un modèle qui prédit plus précisément la qualité du biogaz. L'analyse de nos résultats expérimentaux dans la Partie 5 nous permet de confirmer nos précédentes conclusions en confrontant nos résultats à des données réelles.

Au Chapitre 6 nous construisons des méthodes pour le suivi des digesteurs anaérobies basées sur les modèles mathématiques introduits dans ce manuscrit. Nous montrons qu'une analyse de stabilité des équilibres d'un modèle simplifié, permet de définir un indice de risque de déstabilisation pour évaluer la conduite d'un procédé. L'application de cette technique à un procédé pilote met en évidence la capacité de notre critère de risque à détecter un mode anormal de fonctionnement, et ce plus rapidement que les indicateurs habituellement utilisés (pH, acides gras volatiles). Enfin l'étude du modèle de qualité développé au Chapitre 4 met en évidence une nouvelle voie pour piloter la composition du biogaz; notre approche est de contrôler l'alcalinité dans le digesteur pour obtenir la concentration en CO_2 dissous

désirée. Dans le dernier chapitre nous évaluons et validons expérimentalement sur un digesteur pilote plusieurs lois de commande s'appuyant sur ce principe.

Chapitre 1 :

La digestion anaérobie

Contenu du chapitre

1.1	Introduction	17
1.1.1	La découverte de la fermentation et du biogaz	17
1.1.2	Un écosystème naturel complexe	18
1.2	Microbiologie de la digestion anaérobie	20
1.2.1	Hydrolyse	20
1.2.2	Acidogénèse	20
1.2.3	Acétogénèse	21
1.2.4	Méthanogénèse	24
1.2.5	Sulfato-réduction	26
1.3	Physico-chimie de la digestion anaérobie	27
1.3.1	Température	27
1.3.2	pH et alcalinité	28
1.3.3	Les nutriments	29
1.3.4	Composés toxiques ou inhibants la digestion anaérobie	30
1.4	Les procédés de digestion anaérobie	31
1.4.1	Généralités	31
1.4.1.1	Avantages et limites de la digestion anaérobie	31
1.4.1.2	Choix et dimensionnement d'un digesteur	32
1.4.2	Mode d'alimentation des réacteurs de fermentation	33
1.4.3	Solution technologies pour les bioréacteurs continus	34
1.4.3.1	Les digesteurs à cellules libres	34
1.4.3.1.1	Digesteurs infiniment mélangés	34
1.4.3.1.2	Digesteurs à contact	35
1.4.3.2	Les digesteurs à biofilm et à granules	35
1.4.3.2.1	Réacteurs à lit fixe	35
1.4.3.2.2	Réacteurs UASB	36
1.4.3.3	Réacteurs à support mobile	37
1.4.3.4	Réacteurs à deux étages	38

1.5	Utilisation du biogaz	40
1.5.1	Caractéristiques du biogaz	40
1.5.2	Les modes de valorisation	41
1.5.2.1	Valorisation thermique	41
1.5.2.2	Valorisation électrique	42
1.5.2.2.1	Moteurs à gaz et fioul-gaz	42
1.5.2.2.2	Turbines et cycle combiné	42
1.5.2.3	Co- et trigénération	43
1.5.2.4	Biogaz véhicule et injection dans le réseau	45
1.5.3	Contraintes pour la valorisation du biogaz	46
1.5.4	Amélioration du débit de biogaz	46
1.5.5	Purification du biogaz	47
1.5.5.1	Élimination du sulfure de dihydrogène	48
1.5.5.2	Élimination des composés organohalogénés, métaux lourds et siloxanes	49
1.5.5.3	Élimination de la vapeur d'eau	49
1.5.5.4	Élimination du gaz carbonique	50
1.5.5.5	Traitement par biomasse autotrophe	50
1.6	Conclusion	51

1.1 Introduction

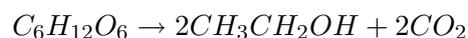
Le métabolisme énergétique cellulaire est lié à une succession de réactions d'oxydo-réduction couplées jusqu'à un accepteur final d'électrons. Les microorganismes disposent de deux voies pour produire de l'énergie ; soit par photosynthèse (organismes phototrophes), soit par une suite de réactions chimiques (organismes chimiotrophes), telles que la respiration ou la fermentation. Dans le cas des chimiotrophes, on parle de fermentation lorsque l'accepteur final d'électrons est un composé organique, et de respiration anaérobie lorsque l'accepteur final est un composé minéral oxygéné (nitrates, sulfates, carbonates,...).

Dans la suite le terme fermentation désignera un processus *anaérobie*, c'est à dire se déroulant dans un environnement exempt d'oxygène.

1.1.1 La découverte de la fermentation et du biogaz

La découverte et la maîtrise des techniques de fermentation sont intimement liées à la fabrication de la bière et du pain, qui ont suivi la mise en place des cultures de céréales ; les premières cultures céréalières dateraient de 8000 av. J.C. en Mésopotamie. Des tablettes sumériennes de 4000 av. J.C font référence au "pain liquide", ancêtre de la bière, et la corporation des boulangers existait déjà en Egypte ancienne vers 2700 av. J.C.

Si la fermentation fut rapidement maîtrisée, il fut pendant très longtemps impossible d'expliquer le phénomène. L'existence d'organismes invisibles à l'oeil nu était suspectée depuis longtemps, mais les bactéries ne purent être découvertes qu'en 1677 avec le premier véritable microscope, développé par Antoni van Leeuwenhoek. Ce furent ensuite les chimistes, Lavoisier en première ligne, et non les biologistes qui produisirent les premiers travaux scientifiques sur la fermentation alcoolique ; ainsi l'équation chimique globale du processus de fermentation alcoolique



a été faussement attribuée à Gay Lussac en 1815 (Barnett, 2003). Les véritables premières avancées vers la microbiologie moderne sont le fait d'observations au microscope ; la même année, en 1837, Cagniard-Latour, Theodor Schwann et Friedrich Traugott Kützing démontrèrent que la levure de bière est un organisme vivant.

Par la suite, les travaux de Pasteur sur la période 1857-1876 mirent fin à la polémique qui opposa durant la première partie du 19^e siècle Jöns Jacob Berzelius et Theodor Schwann, qui affirmaient respectivement, que la fermentation était purement chimique pour l'un, et uniquement microbienne pour l'autre. Pasteur mit en évidence le rôle des levures dans les processus de fermentation lactique et alcoolique. Il montra aussi qu'à chaque fermentation correspondait un ferment particulier. Le développement des procédés de pasteurisation et de stérilisation, qui permirent la mise en place de cultures pures de microorganismes, devait marquer le début de la maîtrise industrielle de la fermentation, et les besoins

en acétone durant la Première Guerre Mondiale accélèrent le développement d'une industrie de la fermentation.

En parallèle de ces avancées en microbiologie survinrent les premières grandes découvertes sur le biogaz. En 1630 Jan Baptist van Helmont, surnommé le Leonard de Vinci bruxellois, découvre que la fermentation de la matière organique produit un gaz inflammable. Il faudra ensuite attendre 1776 et les vacances d'Alessandro Volta sur les rives du Lac Majeur pour que soit identifié le méthane qu'il appellera *gaz des marais* ; au cours d'une promenade en bateau il remarque qu'en remuant le fond du lac avec un bâton, des bulles de gaz remontent en surface. Il collectera une partie de ce gaz et montera qu'il est combustible. Il conclut également que le volume de gaz était proportionnel à la masse de matière en décomposition. Le terme de méthane ne sera proposé qu'en 1865 pour être définitivement accepté en 1892 lors d'un congrès international de nomenclature chimique.

La digestion anaérobie n'est autre que l'exploitation par l'homme d'un processus naturel, la fermentation méthanogène de la matière organique, c'est à dire une fermentation avec comme accepteur final d'électrons le (bio)méthane¹. Cette dégradation de matière organique en anaérobiose conduit à la formation d'un mélange gazeux composé essentiellement de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂), communément appelé biogaz. Concernant l'utilisation du biométhane, des preuves historiques suggèrent que 10 siècles av. J.C., les Assyriens s'en servaient pour chauffer l'eau de leur bain (Lusk, 1998). De nombreux pays ont très tôt saisi l'intérêt de produire du biogaz pour prévenir une trop forte dépendance aux hydrocarbures chers. Ainsi l'Inde commença dès le début du 19^e siècle à produire du biogaz (mélange de biométhane et de dioxyde de carbone) ; la première unité de traitement de déchets pour produire du biogaz aurait été construite en 1859 dans une colonie de lépreux à Bombay (Meynell, 1976). Vers 1890-1895, Donald Cameron construisit une fosse septique pour la ville d'Exeter au Royaume-Uni. Le gaz produit était alors collecté et servait à l'éclairage public.

Vers la fin du 19^e siècle, Mitscherlich suggéra le rôle des microorganismes dans les réactions de dégradation de la cellulose et la production de méthane (Illinois State Water Survey Division, 1939). Les travaux en microbiologie conduisirent vers 1930 plusieurs scientifiques, dont Arthur M. Buswell, à la découverte des bactéries anaérobies, et au moyen de produire plus efficacement du biogaz. C'est également à cette époque que furent formulées les premières équations macroscopiques de dégradation de la matière organique par fermentation méthanogène.

1.1.2 Un écosystème naturel complexe

Les bactéries méthanogènes sont présentes dans de nombreux écosystèmes naturels comme les fosses septiques, les marais et tourbières, en bien encore la toundra arctique, et même les appareils digestifs des

¹ dans certains environnements riches en sulfate ou en nitrate, d'autres réactions de réduction de la matière organique peuvent avoir lieu (voir la partie 1.2.5).

ruminants (le rumen) ou des humains.

La fermentation méthanogène peut servir à traiter des rejets organiques, des eaux usées, ou encore des lisiers, des ordures ménagères... Plus de 140 espèces bactériennes (Godon et al., 1997) sont impliquées dans ce procédé pour dégrader la matière organique en biogaz. Les bactéries représentent une grande part de la flore microbienne anaérobie, mais d'autres organismes comme des protozoaires, des champignons ou des levures peuvent intervenir (Gaval et al., 2002). Ce processus est tout particulièrement intéressant en raison du biométhane produit, qui est un gaz énergétique valorisable.

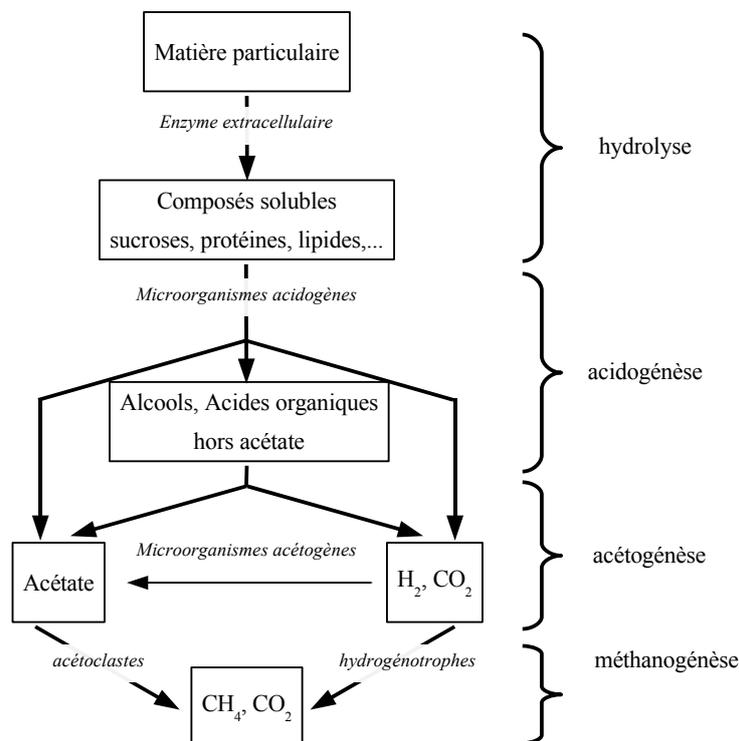


FIG. 1.1 – Schéma de la chaîne trophique des étapes de la fermentation (inspiré de Sinechal et al. (1979)).

Les progrès en microbiologie ont permis d'étendre les connaissances sur le déroulement de la fermentation méthanogène, et la description du processus s'est compliquée au fur et à mesure. Andrews (1968) choisit de représenter la fermentation méthanogène uniquement par l'étape finale de méthanogénèse (voir figure 1.1). Un peu plus tard Graef et Andrews (1973) inclurent également l'étape d'acidogénèse dans leur description macroscopique de la fermentation. D'autres auteurs, Hill et Barth (1977) Boone et Bryant (1980) ont choisi d'ajouter une étape initiale d'hydrolyse dans leur description et obtinrent un processus en trois étapes. La prise en compte de compétitions entre espèces bactériennes pour l'utilisation des différents substrats conduit à considérer des schémas réactionnels plus complexes, par exemple avec neuf mécanismes réactionnels (Hall et al., 1992 ; Kalyuzhnyi et al., 1998).

On considère souvent un niveau de description à quatre étapes principales (*c.f.* figure 1.1), impliquant

quatre groupes de microorganismes spécifiques, où les composés intermédiaires des premières étapes servent de substrats pour les étapes suivantes (Sinechal et al., 1979 ; Mosey, 1983) :

1. hydrolyse,
2. acidogénèse,
3. acétogénèse,
4. méthanogénèse.

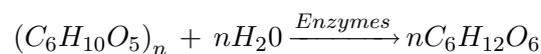
Ces quatre étapes principales sont présentées et détaillées dans la suite de ce chapitre.

1.2 Microbiologie de la digestion anaérobie

1.2.1 Hydrolyse

Au cours de l'étape d'hydrolyse, les macromolécules complexes sont solubilisées sous l'action d'enzymes extracellulaires excrétées par des bactéries anaérobies strictes (*Clostridium* pour la dégradation de cellulose, amidon) ou facultatives aérotolérantes (*Bacillus* pour la dégradation de protéines). Les composés particuliers sont scindés en monomères (ou dimères) de taille suffisamment petite pour pouvoir être transportés au travers de la membrane cellulaire. Une fois dans la cellule ces molécules simples pourront être utilisées comme source d'énergie pour le métabolisme (Zeikus, 1980 ; Parawira et al., 2005).

Lorsque l'on s'intéresse à la méthanisation de déchets complexes contenant des fractions solides, par exemple de la cellulose (Siegert et Banks, 2005), l'hydrolyse devrait être considérée comme l'étape cinétiquement limitante (McCarty et Mosey, 1991 ; Veeken et al., 2000). On peut schématiser les réactions d'hydrolyse enzymatique comme suit, en considérant la dégradation de cellulose en glucose, où les enzymes joueraient le rôle de catalyseur (Illinois State Water Survey Division, 1939) :



1.2.2 Acidogénèse

Dans une seconde étape, les monomères issus de l'hydrolyse, ainsi que les composés dissous, servent de substrats à des microorganismes fermentaires qui les dégradent principalement en acides de faibles poids moléculaires comme les acides gras volatils [AGV] tels que propionate, butyrate, valérate, mais également en pyruvate, lactate, ou en alcools tels que le méthanol, l'éthanol, ... (Mosey, 1983 ; McCarty et Mosey, 1991). L'éthanol et le lactate qui sont produits par des voies métaboliques moins intéressantes énergétiquement ne sont généralement pas synthétisés à l'équilibre (Dinopoulou et al., 1987). Du gaz carbonique et du dihydrogène sont également produits au cours de ces réactions.

Les microorganismes réalisant cette étape peuvent aussi bien être anaérobies facultatifs (du genre *Acetobacter* ou *Streptococcus*) que strictement anaérobies (*Clostridium*). Leur taux de croissance très

élevé, de l'ordre de 48 jours⁻¹ (Mosey, 1983), est responsable, dans le cas d'une surcharge organique, de l'accumulation de composés intermédiaires comme l'acétate ou l'hydrogène, qui peuvent inhiber les flores acétogènes et méthanogènes.

En considérant le glucose comme substrat de référence on représente l'acidogénèse par les équations du tableau 1.1 (Costello et al., 1991b).

TAB. 1.1 – Produits de la dégradation du glucose.

Produits	Réaction	
Propionate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$	(1.1)
Butyrate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2 + 2CO_2$	(1.2)
Ethanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$	(1.3)
Lactate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$	(1.4)

D'après l'IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes (2002), la réaction 1.1 ne serait jamais observée et il faudrait à la place considérer la production couplée de propionate et d'acétate selon la réaction (1.5) du tableau 1.2.

Nota :

Dans la suite les acides gras volatils autres que l'acétate seront dénommés acides C3+.

TAB. 1.2 – Fermentation hétéroacide (propionate et acétate) du glucose (Zeikus, 1980).



1.2.3 Acétogénèse

Les produits de l'hydrolyse et de l'acidogénèse (acides C3+, sucres, alcools,...) sont réduits en acétate, hydrogène et dioxyde de carbone par un groupe hétérogène de trois populations bactériennes :

- les acétogènes syntrophes productrices d'hydrogène ; *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophobacter*, ...

- les bactéries acétogènes non-syntrophes parmi lesquelles on distingue
 - les bactéries fermentatives acétogènes ; *Selomonas*, *Clostridium*, *Ruminococcus*...
 - les acétogènes hydrogénotrophes ou homoacétogènes ; *Acetogenium*, *Acetobacterium*, *Clostridium*...

Acétogénèse productrice d'hydrogène

Cette phase fait appel à un groupe de bactéries dites OHPA (Obligate Hydrogen Producing Acetogens), qui produisent de l'acétate et de l'hydrogène à partir des acides C3+. Ces organismes furent initialement mis en évidence par Stadtman et Barker (1951), qui, au moyen de cultures pures, découvrirent deux bactéries méthanogènes dégradant les acides gras volatils par β -oxydation, qu'ils nommèrent *Methanobacterium propionicum* et *Methanobacterium suboxydans*. Le tableau 1.3 représente certaines réactions de dégradation possibles, avec les énergies libres associées.

TAB. 1.3 – Réactions d'acétogénèse avec production de dihydrogène et de formate, et énergie libre associée (d'après Hall et al., 1992, Boone et al., 1989).

Substrat	Réaction	ΔG^o (kJ)	
Propionate	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O$	+76,1	(1.6)
	$\rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$		
	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O + 2CO_2$	+82	(1.7)
	$\rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + 3HCOOH$		
Butyrate	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O$	+48,1	(1.8)
	$\rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$		
	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O + 2CO_2$	+55,2	(1.10)
	$\rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2 + 2HCOOH$		
Ethanol	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$	+ 9,6	(1.11)
Lactate	$CH_3CHOHCOOH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2 + CO_2$	- 4,2	(1.12)

On remarque que les réactions d'acétogénèse à partir du propionate, du butyrate et de l'éthanol sont thermodynamiquement défavorables dans les conditions standards ($\Delta G^o > 0$) ; elles ne deviennent possibles que pour de très faibles pressions partielles en H_2 (inférieures à 10^{-4} ppm, Fukuzaki et al. (1990) ; Lee et Zinder (1988)). Ceci nécessite que les bactéries oxydant les acides C3+ fonctionnent de manière syntrophe avec des espèces hydrogénotrophes, comme par exemple les méthanogènes, qui en consommant le dihydrogène, maintiennent une pression partielle - p_{H_2} - faible, et permettent que ces

réactions se produisent (Ahring et Westermann, 1987a).

De nombreux auteurs ont ainsi montré que l'ajout d'un inhibiteur spécifique de la méthanogénèse dans des cocultures syntrophes inhibait totalement la dégradation du propionate et du butyrate (McInerney et al., 1981 ; Ahring et Westermann, 1987b ; Liu et al., 1999). Leurs expériences ont également mis en évidence le rôle inhibiteur que joue le dihydrogène dans les réactions d'acétogénèse ; l'ajout de H_2 en excès dans un milieu de coculture a pour effet de stopper la dégradation du propionate et du butyrate, ce qui se traduit par une accumulation de ces deux composés.

Les bactéries acétogènes ont des taux de croissance maximal très faibles ; Hall et al. (1992) et Cresson (2006) évoquent des temps de doublement de l'ordre de $0,23 \text{ jours}^{-1}$ pour *Syntrophomonas wolfei* et de l'ordre de $0,1 \text{ jours}^{-1}$ pour *Syntrophobacter wolnii*.

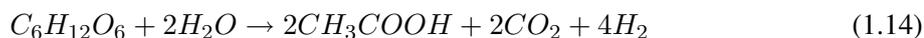
Acétogénèse non-syntrophes

Le terme homoacétogène s'applique aux bactéries strictement anaérobies qui produisent majoritairement de l'acétate, et peuvent également utiliser le CO_2 (équation 1.13) comme accepteur final d'électron (Buschhorn et al., 1989). Ces organismes non-syntrophes sont capables de croître aussi bien de façon autotrophe (bactéries lithotrophes), qu'hétérotrophe ou mixotrophe (Lovell et Hui, 1991). On trouve ce type de microorganismes essentiellement dans les milieux à forte concentration en CO_2 .

TAB. 1.4 – Homoacétogénèse lithotrophe.



TAB. 1.5 – Homoacétogénèse fermentative.



Les bactéries acétogènes fermentatives sont responsables de la réaction de dégradation du glucose en acétate ; Zeikus (1980) proposa une équation sans autre produit que l'acétate et avec un rendement de 3 moles d'acétate par mole de glucose (voir équation 1.15), tandis que Mosey (1983) proposa une réaction de production couplée d'acétate, de CO₂ et d'hydrogène (équation 1.14). Müller (2003) suggère que l'équation (1.14) ne serait qu'une étape intermédiaire, et que l'équation (1.15) représenterait le bilan global.

1.2.4 Méthanogénèse

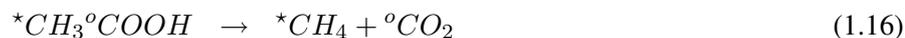
La méthanogénèse constitue l'étape de réduction finale du processus de méthanisation. Elle est considérée comme l'étape limitante dans le processus de dégradation des composés dissous² (Kaspar et Wuhrmann, 1978). La méthanogénèse est réalisée par une classe spécifique de bactéries anaérobies strictes, les *Archae*, qui peuvent utiliser divers substrats comme l'acétate, le dioxyde de carbone et l'hydrogène, ou encore, pour certaines espèces, le méthanol, les méthylamines ou le formate (Braun, 2007). Au sein de cette classe on distingue deux familles responsables de la synthèse de méthane :

- les méthanogènes acétoclastes, également appelés acétotrophes,
- les méthanogènes hydrogénophiles, ou hydrogénotrophes.

Bactéries méthanogènes acétoclastes

Ces organismes peuvent produire du méthane à partir de nombreux substrats comportant un groupement méthyle comme l'acétate, le méthanol mais également des (n)-méthylamines (Hippe et al., 1979 ; Nishio et al., 1984). *Methanosarcina* sp. et *Methanotrix* sp. sont les espèces bactériennes connues capables de dégrader l'acétate (Zinder et Elias, 1985).

Le processus de dégradation de l'acétate contribue à lui seul à environ 70% du méthane produit (Smith et Mah, 1966) ; plus particulièrement Stadtman et Barker (1951) ont montré que le méthane provenait du groupement méthyle de l'acétate, du méthanol ou des méthylamines, et que ce groupement était transféré en bloc, selon les schémas réactionnels suivant :



L'utilisation de l'un ou l'autre de ces substrats est avant tout contrôlée par la disponibilité et la concentration de ceux-ci ; en effet la croissance sur l'acétate n'est possible qu'au dessus d'une concentration seuil, différente pour chaque espèce. Dans une coculture de ces deux espèces, celle qui croît le moins vite à de faibles concentrations (*Methanosarcina*) devra utiliser d'autres substrats comme le méthanol ou les méthylamines (Westermann et al., 1989).

²l'hydrolyse étant l'étape limitante pour l'ensemble du procédé.

Bactéries méthanogènes hydrogénotrophes

Les bactéries hydrogénotrophes contribuent au reste de la production de méthane (environ 30%) en réduisant le couple H_2/CO_2 ou le formate en méthane (Schmidt et Ahring, 1993). Toutes les bactéries méthanogènes sont capables de réduire H_2/CO_2 mais seulement certaines espèces dégradent également le formate.

TAB. 1.6 – Réactions de transfert inter-espèces du H_2 et du formate (d'après Boone et al., 1989).

Substrat	Réaction	ΔG^o (kJ)	
H_2/CO_2	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	- 130,74	(1.18)
Formate	$4HCOOH + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 2H_2O + 3CO_2$	- 144,54	(1.19)

Les *Archae* méthanogènes sont essentielles pour la conversion des acides C3+ en acétate ; en consommant le formate et le dihydrogène produit par les bactéries acétogènes (*c.f.* équations 1.6, 1.7, 1.8, 1.10), elles permettent de maintenir une pression partielle p_{H_2} basse et une faible concentration en formate, et assurent ainsi des conditions propices à l'acétogénèse. Les réactions macroscopiques nettes de dégradation du propionate et du butyrate en méthane (tableau 1.7) découlent de la combinaison des tableaux 1.3 et 1.6. Par ailleurs les bactéries méthanogènes parviennent à concurrencer les homoacétogènes pour l'utilisation de l' H_2 en raison de leur meilleure affinité pour ce substrat (Nollet et al., 1997).

TAB. 1.7 – Réactions nettes de la méthanogénèse syntrophe à partir du propionate et du butyrate (d'après Boone et al., 1989).

Syntrophie	Réaction	ΔG^o (kJ)
1.6+1.18 1.7 + 1.19	$CH_3CH_2COOH + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow CH_3COOH + \frac{3}{4}CH_4 + \frac{1}{4}CO_2$	-26,39
1.8+1.18 1.10 + 1.19	$CH_3CH_2CH_2COOH + H_2O + \frac{1}{2}CO_2 \rightarrow 2CH_3COOH + \frac{1}{2}CH_4$	-17,08

Grâce à la syntrophie entre espèces bactériennes au sein d'une coculture, la méthanisation du propionate et du butyrate devient thermodynamiquement possible. Cette voie métabolique contribue à hauteur de 20% à la production de méthane par les bactéries hydrogénotrophes (Mackie et Bryant, 1981), soit 6% de la production totale de méthane.

1.2.5 Sulfato-réduction

Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont capables de puiser leur énergie d'un grand nombre de substrats dont le dihydrogène moléculaire (Akagi et Jackson, 1967). Elles utilisent comme accepteur final d'électrons les sulfates (SO_4^{2-}), ainsi que les sulfites (SO_3^{2-}) et thiosulfates ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) qu'elles réduisent en sulfure (S^{2-}) par respiration anaérobie. De ce fait, dans des environnements riches en composés soufrés, il peut y avoir compétition entre les bactéries homoacétogènes (BH), les bactéries méthanogènes (BM) et les BSR pour la dégradation de l'acétate et du dihydrogène (Visser et al., 1996).

TAB. 1.8 – Compétition pour l'utilisation du couple H_2/CO_2 et de l'acétate.

Bactéries	Réaction	
BSRH	$4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	(1.20)
BSRA	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	(1.21)
BMH	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	(1.22)
BH	$2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	(1.23)
BMA	$2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	(1.24)

BSRH : bactéries sulfato-réductrices hydrogénotrophes, BSRA : bactéries sulfato-réductrices acétotrophes, BMH : bactéries méthanogènes hydrogénotrophes, BH : bactéries homoacétogènes, BMA : bactéries méthanogènes acétotrophes.

Lorsque plusieurs réactions semblent thermodynamiquement possibles, il est nécessaire de modéliser la dynamique des biomasses présentes (taux maximal, affinité avec le substrat, seuil de croissance) pour expliquer l'issue de la compétition pour l'utilisation d'un substrat (Kalyuzhnyi et Fedorovich, 1998). Les paramètres cinétiques de croissance des bactéries sulfato-réductrices suggèrent qu'elles supplantent les bactéries méthanogènes qui elles-mêmes supplantent les bactéries homoacétogènes, aux faibles concentrations en H_2 (Weijma et al., 2002). En effet les BSR présentent une meilleure affinité pour l'acétate et le dihydrogène, ce qui leur permet d'utiliser en priorité ces intermédiaires et de les maintenir à des valeurs inférieures au seuil de croissance pour la méthanogénèse et l'homoacétogénèse (Lovley et al., 1982 ; Lovley, 1985). Raskin et al. (1996) ont montré que dans le cas d'un milieu où les sulfates sont limitants, mais également sous certaines conditions dans des milieux non-limités, la croissance simultanée non-exclusive de bactéries méthanogènes et sulfato-réductrices est possible.

Cord-Ruwisch et al. (1988) ; Braun (2007) rapportent que les BSR peuvent elles-mêmes être supplantées par des bactéries nitrato-réductrices (BNR). Dans le cas de substrats à fortes concentrations en nitrates ou en protéines, ces bactéries réduisent les ions nitrates (NO_3^-) en diazote.

1.3 Physico-chimie de la digestion anaérobie

La méthanogénèse est influencée par de nombreux facteurs environnementaux comme le pH, la température, les nutriments, les composés toxiques ou inhibiteurs (Hall et al., 1992).

1.3.1 Température

On répartit les organismes en trois catégories, selon la plage de températures à laquelle leur croissance est optimale :

- les psychrophiles dominent entre 4-20°C, avec un optimum de croissance vers 15°C,
- les sub-mésophiles et mésophiles dominent entre 20-45°C avec un optimum vers 37°C
- les thermophiles dominent entre 55-70°C, avec un optimum vers 60°C.

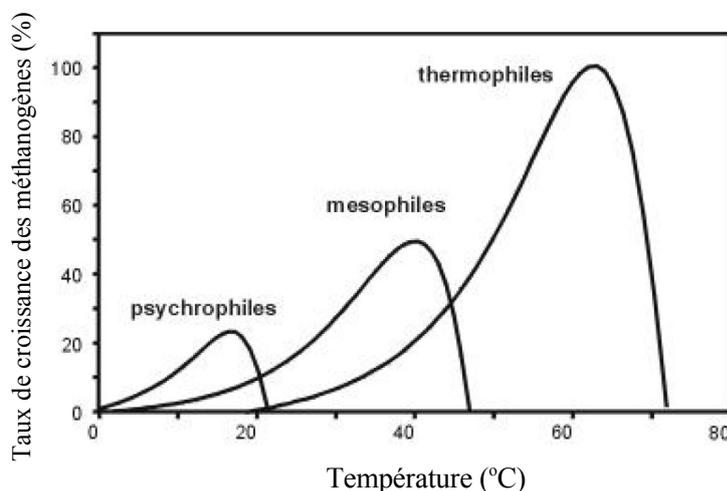


FIG. 1.2 – Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogènes (extrait de IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002).

La figure 1.2 montre les plages de températures où la croissance de ces trois populations est possible. La dépendance des taux de croissance à la température obéit à la loi d'Arrhénius, jusqu'à la température optimale, puis chute brutalement.

La température peut affecter les réactions biochimiques au travers des cinétiques bactériennes. Plus spécifiquement, l'activité enzymatique reste faible jusqu'à une température minimale, puis augmente avec la température jusqu'à la température optimale. Aux températures extrêmes, les enzymes sont dénaturées et le taux de croissance des bactéries décroît. Córdoba et al. (1988) ont ainsi montré que la température améliorait les rendements épuratoires et la production de méthane. Dinopoulou et al. (1987) en s'intéressant plus particulièrement à l'acidogénèse ont constaté que le rendement d'acidification était croissant avec la température.

Karakashev et al. (2005) ont étudié l'effet de la température sur la complexité de l'écosystème méthanogène. Ils ont pu montrer que les réacteurs mésophiles présentaient une diversité bactérienne supérieure

à celle des réacteurs thermophiles.

1.3.2 pH et alcalinité

Les organismes peuvent être séparés en fonction de leur pH optimal de croissance :

- les acidophiles : $1 < \text{pH} < 5,5$.
- les neutrophiles : $5,5 < \text{pH} < 8$.
- les alcalophiles : $8,5 < \text{pH} < 11,5$.

On considère habituellement que la gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,7 et 7,3 (Barker, 1943 ; Braun, 2007). Un écart du pH de cette gamme est en général le signe d'un mauvais fonctionnement du digesteur, et d'une accumulation d'acides ou de composés alcalins.

Un procédé opérant à un pH trop bas (en deçà de pH 4) ou trop élevé (au dessus de pH 9) aura tendance à inhiber l'activité bactérienne (Clark et Speece, 1971). La variation de la croissance bactérienne est liée à un changement d'activité enzymatique avec le pH ; le site réactionnel des enzymes comporte souvent des espèces ioniques, et un changement du pH du milieu de croissance modifiera la structure spatiale de l'enzyme ce qui la rendra inefficace (Bailey et Ollis, 1986). C'est pour cette raison qu'il est conseillé de maintenir le pH d'un digesteur dans la gamme optimale pour la méthanisation.

Certains auteurs ont cependant mis en évidence l'adaptation de populations anaérobies à des pH inférieurs à 5 (Goodwin et Zeikus, 1987). Jain et Mattiasson (1998) ont étudié l'adaptation d'une culture de bactéries méthanogènes à des pH aussi bas que 4. Ils ont montré que la production de méthane était fortement ralentie mais pas stoppée, et le rendement méthane restait suffisamment élevé (au minimum 16% de la situation de référence à pH=7) pour envisager de nouvelles perspectives pour le traitement d'effluents très acides comme les effluents de papeteries.

Le pH est fortement lié à l'alcalinité que l'on associe au pouvoir tampon, c'est à dire la capacité du milieu à absorber les protons. L'expression de l'alcalinité découle de l'équation d'électroneutralité de la phase liquide (Heinzle et al., 1993) :

$$\sum_i Cat_i^+ \times charge_i = \sum_j An_j^- \times charge_j \quad (1.25)$$

Dans la gamme de pH usuelle en digestion anaérobie (proche de la neutralité), les acides forts et bases fortes se retrouvent entièrement sous forme dissociée, et les bases et acides faibles sont partiellement dissociés. Les principaux couples acide/base à considérer sont pour un pH proche de 7 : $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$; $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; HAc/Ac^- ; $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Le terme HAc, englobe les différents couples des acides faibles. L'équation (1.25) peut alors se réduire à l'équation suivante (Graef et Andrews, 1973) :

$$\sum_i Cat_{i,\text{autre}}^+ \times charge_{i,\text{autre}} = \sum_j An_{j,\text{autre}}^- \times charge_{j,\text{autre}} + \text{Ac}^- + \text{HCO}_3^-$$

Les cations (K^+ , Ca^+ , Na^+ , NH_4^+ ...) et les anions (Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ...) proviennent majoritairement des acides forts et des bases fortes, et ils ne sont pas consommés au cours de la dégradation de la matière

organique. De ce fait leur concentration varie peu sans apport extérieur, et on calcule l'alcalinité Z par l'équation 1.26.

$$Z = \sum_i Cat_{i,\text{autre}}^+ \times charge_{i,\text{autre}} - \sum_j An_{j,\text{autre}}^- \times charge_{j,\text{autre}} = Ac^- + HCO_3^- \quad (1.26)$$

1.3.3 Les nutriments

La matière vivante est majoritairement composée d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de phosphore et de soufre. Ces constituants élémentaires doivent être présents dans le substrat selon les proportions de la formule empirique de la biomasse $C_2H_7O_2NP_{0.06}S_{0.1}$ (Braun, 2007). Un dés-équilibre de ces proportions dans le milieu risque de retarder la croissance bactérienne et donc de ralentir le processus global.

La charge en polluants organiques est habituellement mesurée par la demande chimique en oxygène (DCO), qui représente l'oxygène nécessaire à l'oxydation complète des substances organiques et minérales de l'eau par des oxydants chimiques forts. En règle générale les quantités de carbone à éliminer sont trop importantes pour qu'il y ait un équilibre C :N :P :S. Par exemple les effluents d'abattoir ou la biomasse végétale présentent des surplus en azote, alors que les effluents de papeterie sont plus pauvres en N. Il est possible de contrebalancer cette carence en apportant de manière contrôlée une solution de macro-nutriments ou en ayant recours à la co-digestion. Les proportions minimales peuvent être estimées à partir de la formule empirique ; l'azote représente environ 12% de la biomasse totale, le phosphore 1,5%, et on considère habituellement que 10% de la charge traitée sert à la croissance bactérienne (rendement de croissance de 0,1g de biomasse par gramme de DCO traité). Les quantités minimales en azote, phosphore, soufre se calculent comme suit :

Charge organique	5000 mgDCO.L ⁻¹	
Rendement épuratoire	80%	
Charge éliminée	0,8 × 5000	= 4000 mgDCO.L ⁻¹
Biomasse formée	0,1 × 4000	= 400 mg.L ⁻¹
Azote requis	0,12 × 400	= 48 mg.L ⁻¹
Phosphore	0,015 × 400	= 6 mg.L ⁻¹

En normalisant les quantités d'azote à 7 (Hall et al., 1992), on trouve un rapport DCO :N :P de 580 :7 :0,87.

Cependant le rendement épuratoire dépend de la configuration du procédé et les rendements de croissance peuvent varier. Les proportions idéales sont donc difficiles à quantifier. Hall et al. (1992) rapportent que des rapports DCO :N de 400 :7 et 1000 :7 sont suffisants pour le traitement de faibles et fortes charges, et que le rapport N :P doit être supérieur à 7. Moletta (2005) et Braun (2007) évoquent quant à eux un rapport DCO :N :P minimal de 800 :5 :1.

En dehors de ces macro-nutriments, les bactéries anaérobies ont besoin d'un grand nombre de micro-nutriments tels que des vitamines, des acides aminés. Seuls certains microorganismes méthanogènes

comme *Methanobacterium thermoautotrophicum* sont capables de synthétiser l'ensemble de leurs composants cellulaires uniquement à partir d'un milieu inorganique (Murray et Zinder, 1985). Pour les autres espèces le milieu de croissance doit contenir entre autres, des sels minéraux, et des vitamines (Zeikus, 1977).

1.3.4 Composés toxiques ou inhibants la digestion anaérobie

Des composés toxiques et inhibiteurs peuvent être responsables du mauvais déroulement de la méthanisation de l'effluent, voire dans certains cas bloquer le processus, ce qui peut nécessiter l'arrêt et le redémarrage du digesteur. Ces composés sont soit apportés par l'effluent soit produits au cours d'une des étapes de la méthanogénèse. Il est assez difficile de les distinguer des facteurs environnementaux (chute du pH, changement de température, accumulation de métabolites,...) tant ils sont liés.

Un excès d'AGV sous forme non dissociée accélère leur entrée dans les cellules, ce qui provoque une baisse du pH intra-cellulaire (Boe, 2006). Dans ces conditions, une partie de l'ATP servant habituellement à la croissance, est hydrolysée pour libérer des protons et contre-balancer cet apport supplémentaire d'anions et assurer le maintien de l'homéostasie. En conséquence moins d'ATP sera donc disponible pour la croissance bactérienne (Fukuzaki et al., 1990). La concentration seuil à partir de laquelle les AGV seront inhibiteurs dépend du pouvoir tampon du milieu.

En plus d'inhiber la méthanogénèse, le sulfure de dihydrogène (H_2S) dégagé au cours des réactions (1.20) et (1.21) a un effet néfaste sur les organismes ; Boone et Bryant (1980) ont montré que l'ajout d'acide sulfurique avait pour effet d'inhiber la dégradation de propionate dans une coculture de bactéries sulfato-réductrices et de bactéries acétogènes. Hall et al. (1992) signalent que le potentiel d'inhibition des sulfures est fonction du pH, car ils participent au même titre que les AGV et les bicarbonates à l'alcalinité du digesteur, au travers des couples $H_2S/HS^-/S^{2-}$ (pKa 7,1 et 13,3).

D'autres composés comme l'acide 2-bromoéthane-sulfonique ou le chloroforme inhibent également la méthanogénèse (Ahring et Westermann, 1987b). Ces mêmes auteurs ont montré que l'ajout d'oxygène (O_2) dans le ciel gazeux d'un digesteur dégradant en coculture du butyrate, avait pour effet de stopper la dégradation du butyrate selon l'équation (1.8).

L'hydrogène qui doit être maintenu à une pression partielle faible pour permettre l'acétogénèse est souvent considéré comme un composé inhibiteur (McInerney et al., 1981 ; Ahring et Westermann, 1987b), car sa présence en excès inhibe les réactions d'acétogénèse.

1.4 Les procédés de digestion anaérobie

1.4.1 Généralités

1.4.1.1 Avantages et limites de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie constitue un moyen efficace pour traiter des eaux usées, des boues de stations d'épuration, des rejets de l'industrie agro-alimentaire, ou encore des déjections animales,... Différentes technologies de méthanisation ont été développées pour s'adapter au mieux aux effluents à traiter, pour simplifier le procédé et en minimiser le coût, ou pour optimiser la production de biogaz. Le traitement d'effluents par digestion anaérobie présente de nombreux avantages par rapport à la technologie aérobie qui est plus largement répandue :

faible production de boues ; la fermentation méthanogène produit en quantité 5 à 10 fois moins de biomasse que les procédés à boues activées (voir schéma 1.3),

traitement des charges organiques élevées ; de 2 à 80 kgDCO par mètre cube de réacteur et par jours, avec des rendements épuratoires de plus de 80%,

faible coût énergétique ; contrairement aux procédés aérobies, il ne faut pas transférer de l'oxygène au milieu, action qui consomme beaucoup d'énergie,

valorisation énergétique ; le biogaz produit peut servir de carburant.

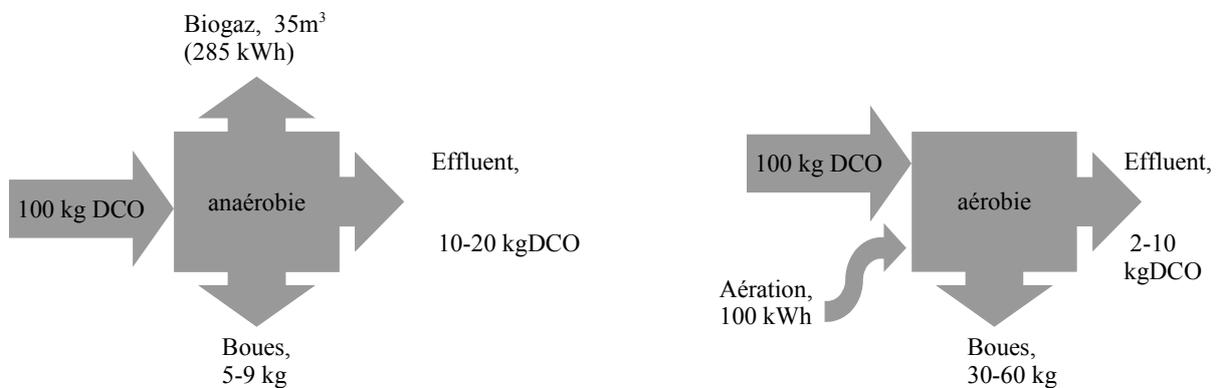


FIG. 1.3 – Comparatif des procédés anaérobie et à boues activées.

Cependant la méthanisation des déchets présente également certains inconvénients en comparaison aux procédés à boues activées :

- la faible vitesse de croissance des bactéries anaérobies impose une cinétique d'épuration lente,
- les populations bactériennes mises en jeu sont sensibles aux surcharges organiques et aux composés toxiques,
- une réputation d'instabilité liée à la sensibilité de la dynamique de croissance des bactéries,
- un post-traitement aérobie peut être nécessaire avant de rejeter l'effluent dans le milieu naturel.

Nous présenterons dans les chapitres 6 et 7.2 des méthodes pour pallier l'instabilité des procédés de digestion anaérobie.

1.4.1.2 Choix et dimensionnement d'un digesteur

Avant d'investir dans un procédé de digestion anaérobie il est essentiel d'effectuer une étude technico-économique. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour le dimensionnement d'un digesteur : la nature de l'effluent à traiter (solide, soluble,...), sa concentration (charge organique), le rendement épuratoire attendu³, le mode de valorisation du biogaz,....

Pour assurer un fonctionnement optimal du digesteur il est nécessaire de déterminer certains critères. La charge volumique appliquée (*CVA*) correspond à la charge organique traitée par jour et par unité de volume du digesteur. Ce paramètre doit être choisi pour assurer un effluent de sortie de qualité satisfaisante (en terme de charge organique restante). On définit la *CVA* au moyen de la formule suivante,

$$CVA = \frac{DCO \times Q}{V}$$

où

- *DCO* est la concentration du substrat dans l'effluent à traiter,
- *Q* est le débit d'alimentation du bioréacteur,
- *V* est le volume du digesteur.

La *DCO* et le débit *Q* sont généralement imposés, ou tout du moins ils ne peuvent être choisis que dans une gamme restreinte. Une fois ces deux grandeurs et le rendement épuratoire déterminés il est possible de calculer le volume qui permettra de traiter dans de bonnes conditions la *CVA* voulue.

En règle générale la concentration de l'effluent à traiter n'est pas le paramètre limitant et les procédés anaérobies s'accommodent de charges élevées (plus de 20 kgDCO.m⁻³). Des procédés dits intensifs ont également été développés pour permettre le traitement de charges élevées avec de forts débits d'alimentation.

La nature de l'effluent à traiter peut également orienter le choix du digesteur ; lorsque la charge organique se retrouve principalement sous forme solide, certaines technologies devront être privilégiées pour leur capacité à traiter des matières peu solubles (par exemple le procédé DRANCO®). Une autre solution consiste à appliquer des prétraitements physiques, thermiques ou chimiques pour solubiliser la matière organique et accélérer le procédé (Bougrier, 2005). Pour la digestion des boues d'épuration, le broyage ou la centrifugation sont des prétraitements physiques couramment utilisés. La sonication (utilisation d'ultrasons) permet également de favoriser la désintégration des composés solides. Tiehm et al. (1997) rapportent l'amélioration de la dégradation de la matière organique, et l'augmentation de la production de biogaz après l'utilisation d'ultrasons.

Le taux de dilution $\left(\frac{Q}{V}\right)$, qui est l'inverse du temps de séjour hydraulique (TSH), doit être suffisant pour permettre la croissance des populations bactériennes. Selon la technologie utilisée pour le réacteur (voir section 1.4.3) il sera différemment relié au temps de séjour des solides (TSS). L'inégalité

³fixé par les concentrations pouvant légalement être rejetées.

(1.27) représente une contrainte à respecter pour dimensionner le réacteur ; la technologie employée et les conditions appliquées doivent garantir un temps de séjour des solides supérieur au plus grand temps de doublement des populations bactériennes.

$$TSS_{min} \geq \frac{\ln(2)}{\mu_{max}} \quad (1.27)$$

Le non respect de cette contrainte entraîne la diminution progressive de la biomasse dans le réacteur ; on parlera alors de *lessivage*.

1.4.2 Mode d'alimentation des réacteurs de fermentation

Le mode opératoire des réacteurs *batch* est très simple puisque le digesteur est rempli avec la matière organique à traiter qui est laissée dans le réacteur jusqu'à l'épuisement du substrat à dégrader. Le temps de digestion est fonction de divers paramètres comme la température ou le type de substrat. Une fois la digestion effectuée, le digesteur est vidé et un nouveau cycle peut commencer.

Cette technique a l'avantage d'être simple et robuste ; lorsque l'objectif est la production de biomasse, la biomasse initiale est choisie faible. Le temps-mort nécessaire à l'initiation de la réaction après la vidange et le remplissage de la cuve, est un inconvénient de ce type de procédé.

Dans un réacteur *continu* la cuve est alimentée avec un débit constant, et le digestat est évacué par une action mécanique. Cette technologie est idéale pour les installations de grandes tailles. Les réacteurs utilisés peuvent être disposés aussi bien verticalement qu'horizontalement, et il existe également des procédés multi-cuves.

Le fermenteur *semi-continu* (appelé également *fed-batch* ou *sequencing-batch reactor* [SBR]), à mi-chemin entre ces deux technologies, cherche à associer les avantages de chacune d'entre-elles. Ce procédé fonctionne par cycles ; la cuve est remplie progressivement en fonction de l'avancement de la réaction pour éviter une surcharge organique et garantir des conditions de croissance optimales. A la fin de la digestion une phase de décantation permet de séparer la phase liquide de la biomasse en suspension. Une partie du surnageant (de l'ordre de 10%) est évacué au cours de l'étape de vidange.

Les procédés SBR s'attachent à maintenir une concentration assez élevée en biomasse dans le digesteur. Cette méthode est intéressante lorsque l'effluent à traiter présente un caractère inhibiteur. Elle est aussi bien adaptée à la digestion des déchets solides ; il est en effet plus difficile d'assurer un mélange homogène dans un digesteur continu, alors que ce point est essentiel pour assurer un contact optimal entre la biomasse et le substrat.

Une grande partie des bioréacteurs industriels sont continus et les sections suivantes concernent uniquement cette famille de digesteurs. Le tableau 1.9 (page 38) présente un comparatif des différentes solutions présentées.

1.4.3 Solution technologies pour les bioréacteurs continus

1.4.3.1 Les digesteurs à cellules libres

Ces réacteurs continus sont parmi les plus anciens et les plus simples. Ici la biomasse est en suspension dans le réacteur. Parmi ces fermenteurs on trouve les réacteurs infiniment mélangés, appelé également CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), dans lesquels un brassage continu assure l'homogénéité du milieu, ce qui favorise le contact entre la biomasse et le substrat.

1.4.3.1.1 Digesteurs infiniment mélangés

Le mélange dans le digesteur peut être assuré mécaniquement par un système de pâles, ou bien en recirculant le contenu du digesteur. Une dernière solution consiste à réinjecter le biogaz au bas du réacteur (voir figure 1.4). Un mélange incomplet favorise l'accumulation de matière particulaire ce qui à long terme risque de diminuer le volume utile et de réduire les performances du procédé.

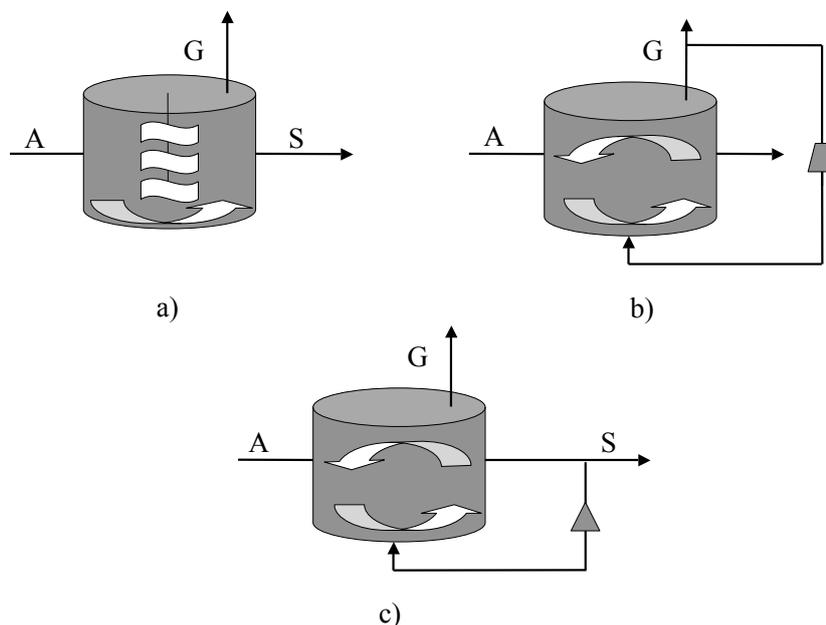


FIG. 1.4 – Schéma d'un digesteur infiniment mélangé : a) mécaniquement par pâles, b) par compression et recirculation du biogaz, c) par recirculation du milieu. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.

L'inconvénient majeur de ce type de digesteur est que le temps de séjour de la biomasse (TSS) est strictement égal au temps de séjour hydraulique (TSH). Compte-tenu de la lente croissance des organismes méthanogènes cette technologie limite donc les débits qui peuvent être appliqués en entrée du digesteur.

1.4.3.1.2 Digesteurs à contact

L'augmentation de la quantité de biomasse dans le digesteur permet d'améliorer la performance du système et ainsi d'accroître les débits entrant et sortant ou de réduire le volume de la cuve. Des technologies ont été développées pour découpler le temps de séjour hydraulique de celui des solides et favoriser l'accumulation de biomasse. La solution la plus simple consiste à placer en sortie du digesteur un système pour séparer la biomasse de l'effluent, et à recirculer la biomasse concentrée. La récupération de la matière particulaire du digestat peut se faire à l'aide d'un décanteur ou bien grâce à une membrane. L'ajout de coagulants dans le décanteur peut faciliter la formation d'agrégats ou de floccs.

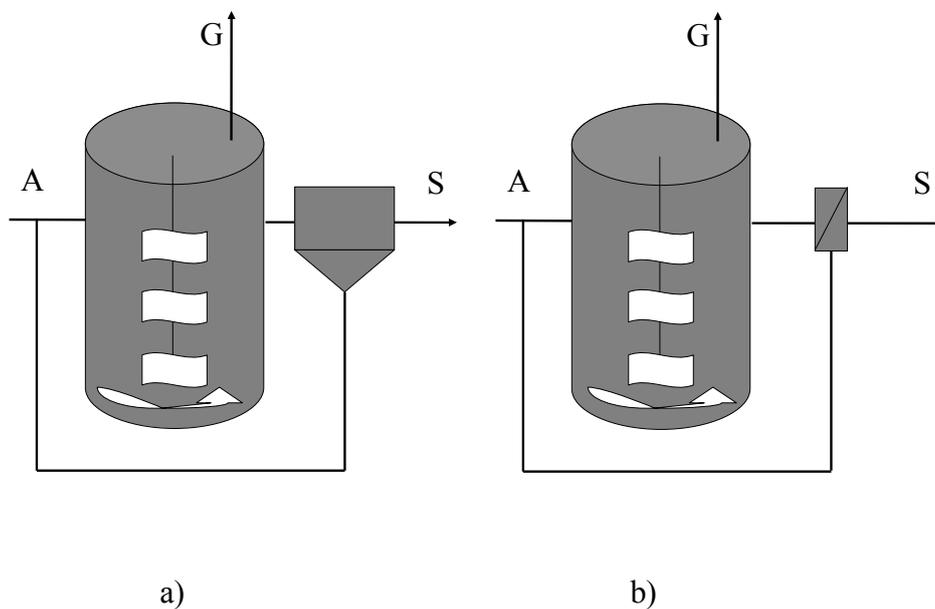


FIG. 1.5 – Schéma d'un digesteur à contact où la rétention est assurée par a) décanteur, b) membrane. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.

1.4.3.2 Les digesteurs à biofilm et à granules

Un biofilm est un groupe de microorganismes inclus dans une matrice de polymères biologiques. Les espèces qui composent le biofilm adhèrent entre elles et forment dans ce cas des granules. Les microorganismes peuvent également se développer sur un support mobile ou fixe. L'attachement de la biomasse permet d'appliquer des débits importants sans risquer de lessiver la biomasse ; ces digesteurs sont donc plus robustes face à des chocs hydrauliques que les réacteurs à cultures libres.

1.4.3.2.1 Réacteurs à lit fixe

Les digesteurs à lit fixe ont été développés vers la fin des années soixante sur la base des filtres aérobies.

Le réacteur est rempli d'un support inerte de nature variée (roche, verre, plastique,...) et pouvant se présenter sous différentes formes (lamelles, grille,...) sur lequel la biomasse peut se développer. L'alimentation se fait aussi bien par flux ascendant que descendant et l'effluent à traiter passe au travers du "filtre" formé par le support et la biomasse qu'il contient. Une grande partie de la biomasse présente est en réalité coincée entre les interstices du support plus que réellement attachée.

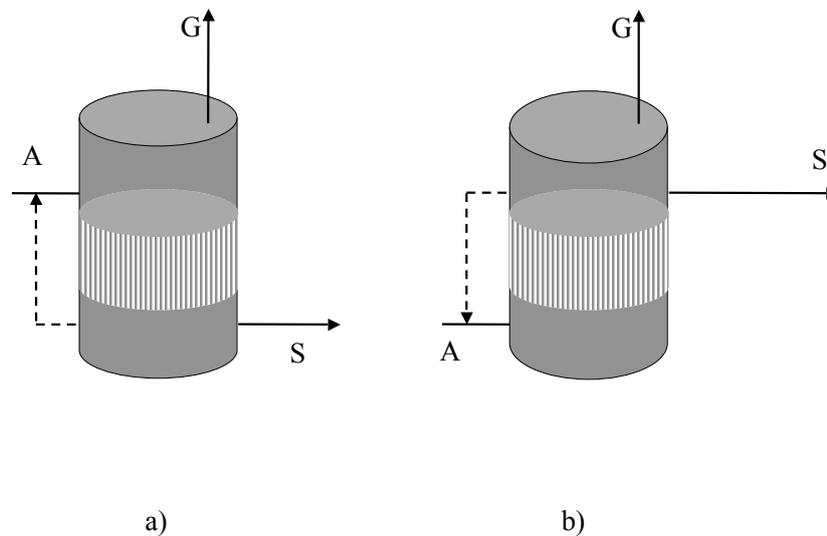


FIG. 1.6 – Schéma d'un digesteur à lit fixe : a) à flux descendant, b) à flux ascendant. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.

Ce procédé facile à mettre à place est intéressant car il nécessite moins de mélange, et est particulièrement robuste aux surcharges organiques. Cependant les risques de colmatage du support par la matière particulaire sont assez importants. L'application d'un flux descendant et la recirculation du biogaz sont fréquemment appliqués pour faciliter l'élimination du surplus de biomasse libre (non attachée au support), limitant ainsi les risques de bouchage. Ces méthaniseurs sont donc plus orientés vers le traitement d'effluents liquides à faibles proportions de matière en suspension.

Pour éviter que ne se développent des chemins d'écoulements préférentiels, il est conseillé de choisir un support orienté offrant un grand rapport surface/volume, ce qui permet le développement d'un biofilm important tout en laissant de la place à l'écoulement de la matière particulaire.

1.4.3.2 Réacteurs UASB

Ce procédé fut développé vers la fin de années 1970 par Gätze Lettinga et ses collaborateurs en parallèle avec des chercheurs d'Afrique du Sud lorsqu'ils travaillaient sur des systèmes de filtres anaérobies. Au cours de leurs recherches, ils ont remarqué que la biomasse libre avait tendance à former d'elle-même des granules d'un diamètre équivalent de quelques millimètres. Ils ont donc proposé d'utiliser cette au-

toflocculation pour garantir un temps de séjour de la biomasse élevé sans utiliser un support.

Le procédé, basé sur ce principe, le plus répandu est le digesteur UASB (pour Upflow Anaerobic Sludge Blanket), où le flux ascendant équilibre la tendance des agrégats à sédimenter, et assure la mise en suspension de la biomasse. Un système de séparation liquide/gaz/solide placé au sommet du digesteur permet de retenir la biomasse dans le réacteur. La recirculation sert à agiter et à homogénéiser le milieu.

Les réacteurs à lit de boues expansé EGSB (pour Expanded Granular Sludge Bed) sont des digesteurs UASB dans lesquels le flux ascendant est nettement supérieur ce qui augmente la hauteur du lit de boue. Dans ce cas la cuve est plus haute, et le diamètre moindre.

Si les problématiques de l'hydrodynamique, des transferts de masse, du mélange du milieu dans un réacteur UASB sont grandement compris, la maîtrise du développement du biofilm reste un grand défi pour l'ingénierie des procédés à granules (Nicoletta et al., 2000).

La structure microbienne des floccs est complexe : des microorganismes fermentaires et méthanogènes syntrophes s'y retrouvent piégés ce qui réduit la distance les séparant. Il a été montré que cette proximité facilite les transferts inter-espèces d'hydrogène et de métabolites qui doivent s'opérer tout au long de la chaîne trophique méthanogène (Thiele et al., 1988).

De plus la phase d'ensemencement et de démarrage du digesteur est une étape cruciale pour obtenir de bons rendements épuratoires (Cresson, 2006). La formation des agrégats est un paramètre critique lors de la mise en place de cette solution car leur formation est un processus lent et difficile à maîtriser. Thaveesri et al. (1995) ont étudié l'influence de la tension de surface de la phase liquide sur l'organisation des microorganismes au sein des floccs ; ils en ont conclu que les agrégats se formant dans des eaux à tension de surface élevée présentaient en périphérie essentiellement des bactéries hydrophobes ce qui conduisait à un réacteur peu stable.

1.4.3.3 Réacteurs à support mobile

Les fermenteurs à support mobile constituent la dernière génération de digesteurs à biomasse fixée. Ils ont été développés pour combiner les avantages des méthaniseurs à biomasse fixée (taux de rétention de la biomasse élevés autorisant de grands débits d'alimentation) et de ceux à cellules libres (faible risque de colmatage et bonne homogénéité du milieu).

Le digesteur est rempli avec un support inerte de faible taille sur lequel, et au sein duquel la biomasse peut se développer (voir figure 1.7). Le rapport surface/volume élevé du support et l'application de débits volumiques importants permet d'éviter le bouchage. Si le lit est expansé de moins de 20% on parlera de lit "expansé", et lorsque l'expansion du lit dépasse les 30% on parle de lit "fluidisé". La mobilité des supports est accrue dans le cas des lits fluidisés ce qui permet de limiter les colmatages et d'assurer un mélange efficace. Les fortes vitesses ascensionnelles au sein du réacteur favorisent la turbulence à l'interface entre le liquide et le biofilm ce qui améliore les transferts de masse. Comme dans le cas des réacteurs à lit fixe, la biomasse peut se retrouver piégée entre les supports (Hall et al., 1992).

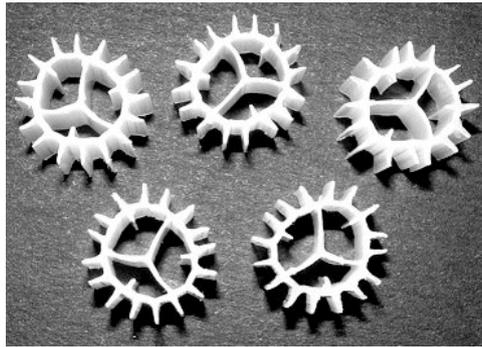


FIG. 1.7 – Exemple de support mobile ; le Bioflow™.

1.4.3.4 Réacteurs à deux étages

Dans un fermenteur classique, l'acidogénèse et la méthanogénèse se déroulent dans une même cuve, et en fonctionnement normal, les acides sont produits et consommés à la même vitesse. En cas du surcharge organique, ou dans le cas de substrats difficiles à dégrader, il peut arriver que l'acidogénèse génère les acides plus rapidement que les bactéries méthanogènes ne peuvent les éliminer. Ceci tient principalement aux différences de conditions optimales de croissance des acidogènes et des méthanogènes ; Ghosh

TAB. 1.9 – Comparatif des différentes technologies des fermenteurs .

Critère \ Technologie	Cellules libres	Contact	Lit Fixe	Lit de boue et Lit mobile
Concentration en biomasse	--	-	++	++
TSS	--	-	+	+
Tolérance aux forts taux de solides	+	-	---	--
Traitement d'effluent concentré	+	+	-	-
Traitement d'effluent dilué	-	-	+	+
Rendement épuratoire	-	-	++	++
Tolérance aux composés toxiques	- (faible TSS)	- (faible TSS)	+	+
Homogénéité du milieu	++	++	- (colmatage)	+
Besoin énergétique	-	-	-	++ (expansion du lit)
Coût	-	-	+	+

et Pohland (1974) ont montré que le taux de croissance des méthanogènes était nettement inférieur (près de dix fois) à celui des acidogènes. Les méthanogènes demandent un taux de dilution plus faible, pour leur laisser le temps de dégrader les acides. Par ailleurs les acidogènes s'accommodent mieux de pH faible ($\text{pH} < 6$) et leur dynamique de croissance rapide leur permet de mieux supporter des surcharges organiques. Dans les années 30, des chercheurs proposèrent de tirer profit de ces divergences en effectuant l'acidogénèse et la méthanogénèse dans deux réacteurs distincts (Buswell, 1929).

La technologie des digesteurs à deux étages repose sur une vision en deux étapes du procédé de dégradation de la matière organique ;

1. Hydrolyse et acidogénèse.
2. Méthanogénèse.

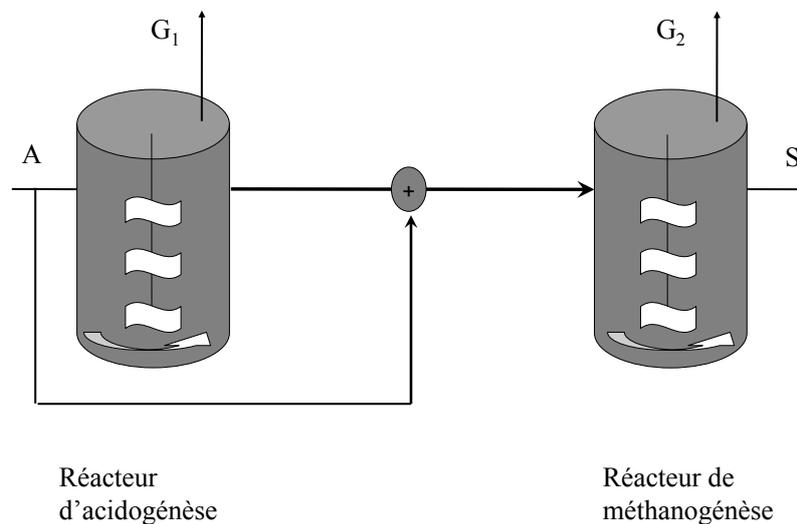


FIG. 1.8 – Schéma d'un digesteur à deux étages. A : alimentation, S : sortie, G_i : composés gazeux.

Ces deux étapes sont séparées spatialement ; l'acidogénèse se déroule dans un premier réacteur qui alimente le réacteur de méthanisation à proprement parlé. L'intérêt de cette technologie est d'appliquer des conditions opératoires différentes. Lorsque l'influent contient de fortes proportions de matière particulaire, l'hydrolyse est l'étape limitante (Demirel et Yenigü, 2002) et le taux de dilution dans le premier étage doit être adapté en fonction. Pour la dégradation de matière soluble, c'est la méthanogénèse qui est l'étape limitante et les taux de dilution doivent être choisis de façon à éviter l'intoxication des méthanogènes par un excès d'acides.

Cet procédé assure au réacteur de méthanisation une alimentation de qualité constante. Comme le montre la figure 1.8, une partie de l'influent brut peut être directement injecté au niveau du second réacteur, pour adapter les ratios AGV/DCO en entrée du méthaniseur et garantir un fonctionnement optimal du

procédé global. Le gaz produit dans le premier étage contient principalement du CO_2 (environ 70%), et la présence de méthane peut être la conséquence d'un choix de conditions opératoires n'excluant pas strictement les bactéries méthanogènes. Le gaz produit dans le réacteur de méthanisation est composé au minimum de 70% de méthane et sa composition est relativement stable, compte tenu de l'alimentation du deuxième étage avec une qualité constante. La combinaison d'une première étape thermophile pour accélérer la conversion de la matière organique en acides, suivit d'une étape mésophile est une solution souvent employée (Roberts et al., 1999). Le choix d'un réacteur de méthanogénèse plus grand que le réacteur d'acidogénèse permet d'obtenir dans le deuxième étage un taux de dilution plus faible et donc plus favorable à la croissance des méthanogènes.

1.5 Utilisation du biogaz

1.5.1 Caractéristiques du biogaz

Un des intérêts de la digestion anaérobie réside dans le biogaz produit qui est valorisable. Il est majoritairement composé de méthane (CH_4), de dioxyde de carbone (CO_2), et dans une moindre mesure de sulfure d'hydrogène (H_2S), diazote (N_2), voire de dihydrogène (H_2), de métaux et de composés volatils,....Ce mélange est en règle générale saturé en vapeur d'eau.

Les caractéristiques physico-chimiques du biogaz sont proches de celles du gaz naturel, et il peut être valorisé sous diverses formes :

- énergie thermique seule (chaudière ou groupe frigorifique),
- énergie de travail seule (moteur à gaz, turbine à vapeur, turbine à gaz et plus récemment pile à combustible),
- production simultanée d'énergie thermique (chaleur ou froid) et de travail par cogénération,
- production simultanée de chaleur, de travail et de froid par trigénération,
- carburant automobile (après compression et stockage),
- injection dans le réseau de gaz de ville.

Le pouvoir calorifique d'un composé combustible représente l'énergie dégagée par la combustion de ce dernier. Le méthane⁴ est le seul composé du biogaz qui soit énergétiquement intéressant et le pouvoir calorifique du mélange dépend uniquement de la pression partielle en méthane. Pour du méthane pur, le pouvoir calorifique est de $12,67 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, et pour un biogaz contenant 70% de CH_4 il sera donc de $8,87 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, soit $32 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

⁴Le dihydrogène étant en trop faible proportion dans les conditions usuelles de fonctionnement d'un digesteur on ne s'intéresse pas à ce composé.

1.5.2 Les modes de valorisation

Le choix d'un mode de valorisation du biogaz découle principalement d'un calcul de rentabilité. De nombreux critères comme la proximité d'utilisateurs finaux pour l'électricité et/ou la chaleur produite(s), ou encore de la composition du biogaz brut entrent en ligne de compte. En effet le biogaz doit être purifié avant son utilisation pour en retirer les composés toxiques et corrosifs. Il peut également être nécessaire d'enrichir le biogaz en méthane pour accroître son pouvoir calorifique. Chaque débouché s'accompagne d'un cahier des charges précis, et les post-traitements à appliquer en découlent (*c.f.* tableau 1.10).

La qualité et la quantité du biogaz jouent un rôle dans le dimensionnement des moteurs, chaudières ou machines de cogénération qui peuvent être installés en sortie du digesteur ; si les ratio CO_2/CH_4 du biogaz sont trop fortement variables, les installations devront être sur-dimensionnées pour être capables de supporter les régimes critiques, d'où une faible rentabilité si l'installation fonctionne majoritairement en sous-régime. Un biogaz de qualité trop basse risque de favoriser les phénomènes de cliquetis dans un moteur à gaz, ce qui non seulement usera prématurément le moteur, mais diminuera également les performances (STS et NCSA, 2006). La teneur du biogaz en méthane influence par ailleurs l'encrassement des moteurs et des brûleurs.

TAB. 1.10 – Composés à éliminer par traitement selon le mode de valorisation du biogaz.

Voie de valorisation	Composés à enlever
thermique	eau, sulfure d'hydrogène (H_2S , éventuellement selon la teneur)
électricité/cogénération	eau, sulfure d'hydrogène (H_2S), organohalogénés
carburant	eau, sulfure d'hydrogène (H_2S), organohalogénés, CO_2
réseau de gaz	eau, sulfure d'hydrogène (H_2S), organohalogénés, CO_2

1.5.2.1 Valorisation thermique

La combustion directe du biogaz pour produire de la chaleur (eau chaude ou air chaud) est la solution la plus facile à mettre en oeuvre et la moins exigeante en terme de qualité du biogaz. Il est aisé d'adapter des chaudières au gaz naturel pour qu'elles puissent fonctionner avec du biogaz. Les modifications à apporter concernent essentiellement le brûleur pour lequel le système d'admission doit être agrandi et la prise d'air diminuée afin d'abaisser le rapport air :carburant (Walsh et al., 1989). Le rendement typique de ces installations est de l'ordre de 90%.

La production de froid par absorption de chaleur ou par compression est encore marginale bien que les technologies soient performantes et fiables. L'énergie mécanique nécessaire au fonctionnement du compresseur peut être récupérée directement sur l'arbre d'un moteur ou d'une turbine lorsque le biogaz sert à alimenter ces machines. Les unités de réfrigération par absorption sont énergétiquement plus intéressantes car elles utilisent directement la chaleur produite et ne nécessitent pas d'apport supplémentaire d'énergie autrement que pour la circulation des fluides du groupe frigorifique (Tchouate Heteu et

Bolle, 2002). Différentes technologies sont disponibles comme l'absorption eau-bromure de lithium ou eau-ammoniac. Dans une machine à absorption eau-bromure de lithium, la température d'eau glacée et de l'ordre de 7 à 12°C et cette solution ne peut être utilisée qu'en climatisation "confort" et non en production de froid "négatif". Pour des applications de froid industriel le mélange eau-ammoniac est plus adapté car il permet la production de froid négatif.

1.5.2.2 Valorisation électrique

1.5.2.2.1 Moteurs à gaz et fioul-gaz

Le biogaz peut alimenter un moteur ou une turbine à gaz qui entraînent un alternateur pour produire de l'électricité. Les moteurs à gaz sont les plus faciles à modifier pour un fonctionnement au biogaz (Walsh et al., 1989). Les moteurs fioul-gaz fonctionnent avec un mélange de 90% de biogaz et 10% de fioul. Ils offrent des rendements supérieurs aux moteurs à gaz (40% au lieu de 35%) et l'investissement initial est plus faible. En revanche, les moteurs fioul-gaz nécessitent l'achat et le stockage de fioul. Ces moteurs sont assez bien adaptés aux faibles puissances (quelques kWe) et ils permettent d'utiliser un biogaz ne contenant que 40% de méthane.

Plusieurs auteurs ont montré que la performance des moteurs dépendait de la composition du biogaz. Ainsi Porpatham et al. (2007) ont conclu, dans le cas d'un moteur à gaz, que la réduction de la concentration de CO₂ dans le biogaz améliorerait nettement les performances du moteur en termes de puissance et de chaleur produite, et permettrait de réduire le temps d'allumage du carburant. En parallèle les auteurs observent également une baisse des émissions d'hydrocarbures imbrûlés. Henham et Makkar (1998) ont étudié l'influence de la qualité du biogaz sur les performances d'un moteur fioul-gaz ; leurs travaux montrent que pour un rapport diesel/biogaz fixé, les performances du moteur augmentent avec la teneur en méthane.

Les résultats de ces différents auteurs mettent en évidence une faible augmentation des oxydes azotés (NO_x) avec la teneur en méthane. L'utilisation du biogaz en remplacement du gaz naturel est bénéfique pour l'environnement puisque les émissions de NO_x seraient réduites.

1.5.2.2.2 Turbines et cycle combiné

La technologie des turbines à gaz (TAG) dérive des réacteurs d'avion ; le biogaz est brûlé dans une chambre de combustion alimentée par de l'air sous pression. Les gaz produits sont introduits dans une turbine où ils entraînent le rotor. L'énergie mécanique produite sert à entraîner le compresseur d'air et un générateur électrique.

Les turbines à vapeur (TAV) constituent une autre solution. Dans ce cas, le biogaz est brûlé dans une chaudière afin de produire de la vapeur haute pression. La détente de la vapeur dans la turbine assure la production d'énergie mécanique.

Les gaz en sortie d'une TAG peuvent être réchauffés pour produire de la vapeur d'eau et alimenter TAV ; on parle alors de cycle combiné. Ces installations permettent d'atteindre des rendements de près

de 60%.

Les turbines étaient initialement plutôt destinées aux applications industrielles car elles fournissent de fortes puissances (jusqu'à plusieurs MWe). Cependant pour pouvoir valoriser le gaz des centres d'enfouissement techniques (CET), qui sont particulièrement pauvres en méthane, des microturbines ont été développées pour des puissances de quelques kWe, et elles permettent de valoriser un biogaz contenant au minimum 35% de méthane.

1.5.2.3 Co- et trigénération

La cogénération permet de produire à la fois de l'énergie de travail (électrique ou mécanique), et de l'énergie thermique. Ce système de production d'énergie offre des rendements très élevés, de 80 à 95% (c.f. tableau 1.11). La cogénération permet avant tout de réaliser des économies d'énergie primaire (figure 1.9).

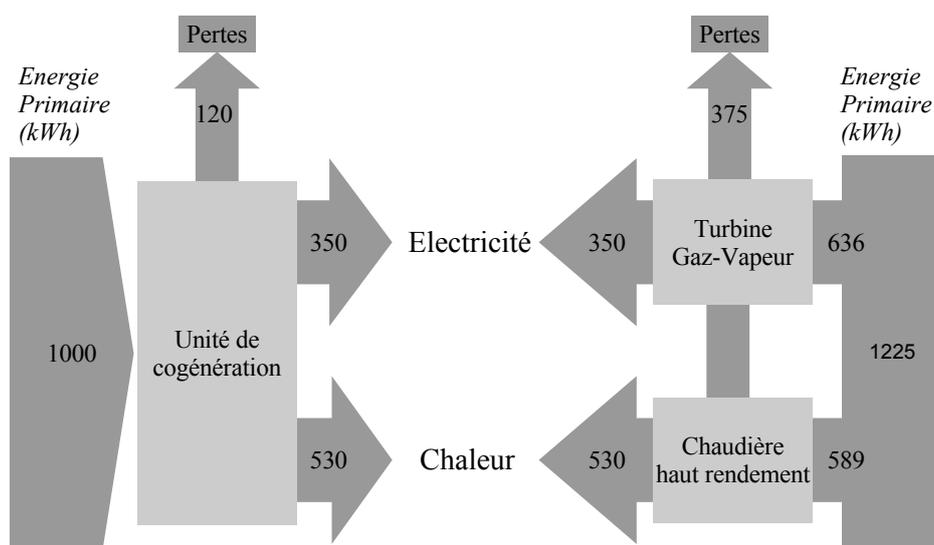


FIG. 1.9 – Economie potentielle d'énergie primaire en cogénération

L'énergie mécanique est produite par un moteur (figure 1.10 a) ou une turbine (figures 1.10 b, c et d), et plutôt que de perdre l'énergie thermique dans une tour de refroidissement, la chaleur est récupérée ; elle peut servir par exemple à chauffer des fermenteurs méthanogènes, à sécher des digestats, à produire de l'eau chaude, ou encore à alimenter un système de chauffage ou de climatisation. L'électricité peut être utilisée sur place, ou bien revendue lorsqu'elle est produite en excès.

Deux énergies thermiques sont disponibles sur les moteurs (figure 1.10 a) ;

- une énergie "basse température" (environ 95°C) récupérée sur les huiles et les eaux de refroidissement,

– une énergie "haute température" (environ 450°C) récupérée sur les gaz d'échappement.

Dans le cas des TAG, l'énergie thermique est récupérée sur les gaz d'échappement (environ 500°C). Compte tenu des fortes proportions d'oxygène résiduel dans ces gaz, il est envisageable de réaliser une post-combustion (cycle combiné) et d'atteindre ainsi des température proche de 900°C.

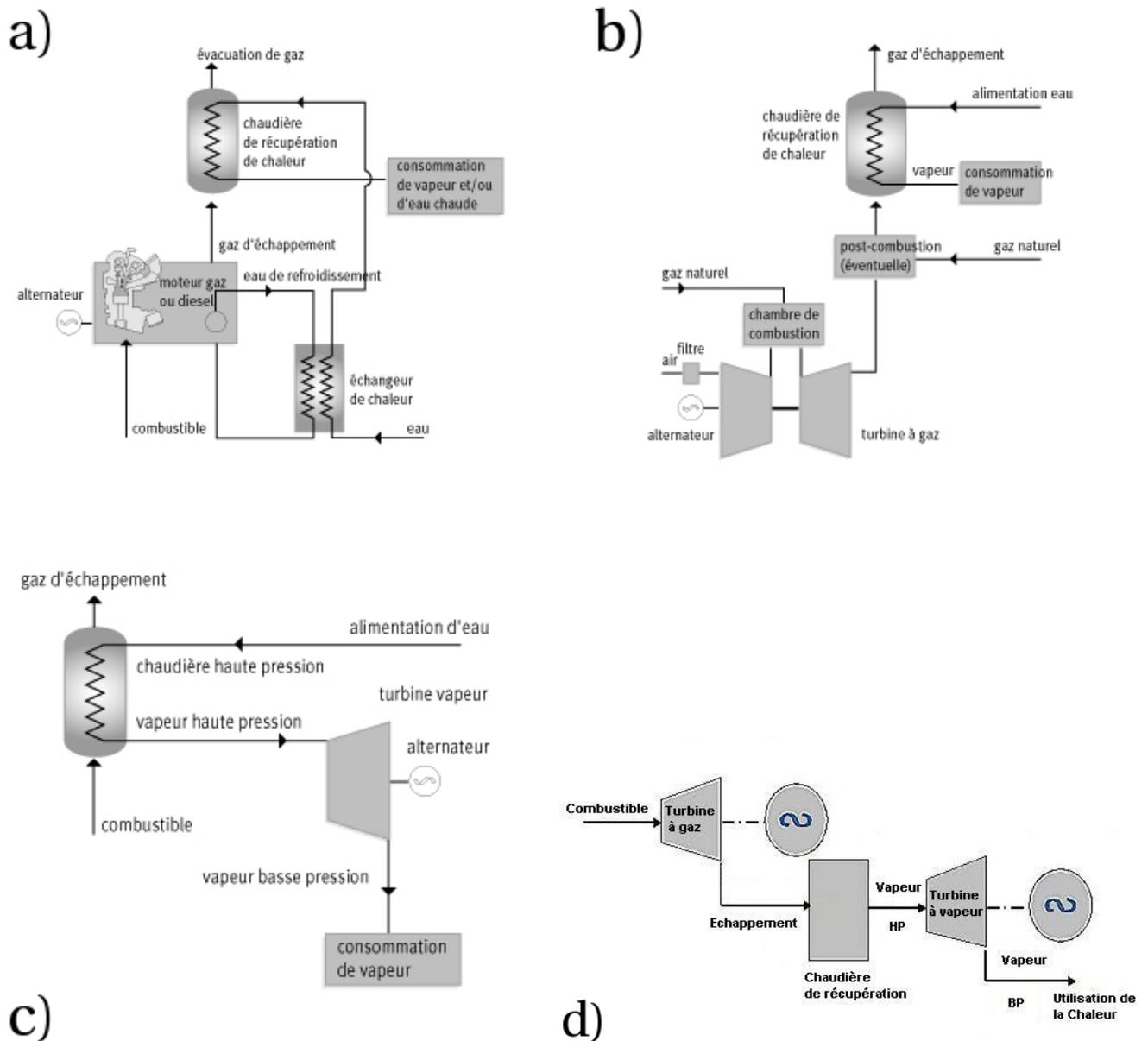


FIG. 1.10 – Installations en cogénération : a) moteur alternatif, b) turbine à gaz, c) turbine à vapeur, d) cycle-combiné.

L'avantage énergétique des systèmes de cogénération est maximal lorsque le dimensionnement et les régimes de fonctionnement sont pilotés par les besoins thermiques (Tchouate Heteu et Bolle, 2002). Dans ce cas l'énergie électrique produite en excès peut être revendue. Cependant, le manque de débouché pour la chaleur en période estivale pénalise la rentabilité des ces installations, si le choix est fait de ne

pas les faire fonctionner toute l'année.

TAB. 1.11 – Comparatifs des solutions en cogénération.

Technologie \ Rendement	Turbine à vapeur	Turbine à gaz	Cycle Combiné	Moteur à Combustion interne
Electrique	10-20%	25-40%	35-50%	35-50%
Thermique	50-65%	35-55%	35-55%	25-50%
Global	60-85%	60- 95%	70-90%	60-90%

Les systèmes de trigénération permettent de produire à la fois de l'énergie mécanique, et de l'énergie thermique sous forme de chaleur **et** de froid. La trigénération saisonnière est une combinaison d'un système de cogénération chaleur-électricité pour l'hiver et froid-électricité pour l'été. Les hôpitaux, bureaux ou aéroports sont des clients pour cette technologie. La trigénération permet de mieux rentabiliser une installation de cogénération grâce à une durée d'utilisation plus élevée sur l'année.

1.5.2.4 Biogaz véhicule et injection dans le réseau

Le biogaz est une alternative aux carburants traditionnels ; il permet de réduire les émissions atmosphériques (20 à 30% de réduction des émissions de CO₂, réduction de l'émissions de particules,...). De nombreuses collectivités et entreprises ont investi dans des flottes de véhicules roulant au GNV. L'utilisation de ce carburant est moins répandue chez les particuliers en raison du faible déploiement des stations de remplissage⁵.

Ce mode de valorisation est assez exigeant car les caractéristiques du biogaz doivent être similaires à celles du gaz naturel ; il est donc nécessaire d'augmenter les proportions de méthane jusqu'à 97%. Le biogaz devant être comprimé, il est essentiel de réduire sa teneur en vapeur d'eau pour éviter la formation de glace au moment de la compression. La rentabilité de ce mode de production dépend avant tout de la composition du biogaz brut, et du niveau de purification à lui apporter. Très récemment (septembre 2007) Lille Métropole, la communauté d'agglomération de la ville de Lille, a inauguré son Centre de Valorisation de déchets Organiques (CVO) qui constitue le premier (et à l'heure actuelle l'unique) site de production de biogaz-carburant en France. Ce projet qui devrait être complètement opérationnel fin 2008, permettra déjà à la fin de l'année 2007 aux bus de la ville de rouler au biogaz véhicule. La particularité du projet réside dans l'adossement d'un terminal de bus au site de production de biogaz, ce qui permet de s'affranchir des contraintes de transport du biogaz produit. Mentionnons également la Suède qui ambitionne de supprimer totalement d'ici 2030 le pétrole comme carburant, et dans le même temps

⁵il est cependant possible de s'équiper d'un compresseur relié au réseau de gaz de ville pour faire le plein à domicile. Dans ce cas l'investissement initial est assez important mais le coût d'utilisation est plus faible que pour un carburant classique (environ 50% moins cher).

de porter la part du biogaz véhicule à 20% des carburants utilisés.

L'injection du biogaz dans le réseau de gaz de ville est la dernière filière de valorisation. Les contraintes en terme de qualité du biogaz sont dictées par le gestionnaire du réseau. Ces spécifications portent avant tout sur la teneur en méthane, et les composés organohalogénés.

1.5.3 Contraintes pour la valorisation du biogaz

Le pouvoir calorifique du biogaz est lié à sa teneur en méthane. Quel que soit le mode de valorisation envisagé, les conditions opératoires et la conduite d'un fermenteur méthanogène doivent être choisies de manière à optimiser la quantité d'énergie récupérée au travers du biogaz. L'opérateur s'attachera à optimiser la production de biogaz, en contrôlant ses quantités (débit) et sa qualité (composition).

1.5.4 Amélioration du débit de biogaz

L'amélioration de la production de biogaz, en terme de débit, passe en premier lieu par la bonne gestion du procédé. Les solutions technologiques permettant une dégradation plus rapide et plus complète de la matière organique peuvent être classées dans les catégories suivantes :

- utilisation d'additifs,
- optimisation des conditions opératoires (taux de dilution, température,...),
- immobilisation de la biomasse, et recirculation des boues.

Utilisation d'additifs, co-digestion et ultrasons

Dans le cas de substrats solides difficilement dégradables, il peut être utile de faire appel à des prétraitements (chimiques ou physiques) pour solubiliser ces substrats complexes (Neves et al., 2006). Cette solubilisation facilite l'accès au substrat pour les bactéries et de ce fait accélère la réaction globale. Par ailleurs ces traitements permettent d'augmenter la matière organique disponible, en solubilisant des déchets que l'hydrolyse enzymatique seule n'aurait pas pu dégrader.

Tiehm et al. (1997) ont montré que l'utilisation d'ultrasons permettait d'accroître la DCO de l'effluent à traiter.

Le recours à la codigestion peut également permettre d'améliorer la production de méthane (Yadvika et al., 2004). Cette technologie qui consiste à méthaniser dans un digesteur centralisé des rejets d'origine hétérogène (lisiers, effluents industriels, déchets verts,...) qui traités séparément génèreraient moins de biogaz.

Immobilisation de la biomasse et syntrophie

L'immobilisation de la biomasse sur un support et la recirculation des boues, assurent un meilleur contact entre la biomasse et le substrat (Lalov et al., 2001), ce qui entraîne des rendements de conversion en méthane supérieurs.

La syntrophie bactérienne est essentielle au bout déroulement de la méthanogénèse puisqu'elle permet de maintenir des conditions favorables pour l'ensemble des espèces impliquées (*c.f.* partie 1.2). Bagi et al. (2007) ont étudié le rôle de la syntrophie dans l'intensification de la production de biogaz, et ils ont montré que l'ajout de bactéries hydrogénotrophes stimulait la production de méthane.

Optimisation des paramètres opérationnels

Il peut être intéressant d'agir sur d'autres paramètres opérationnels comme le pH, la température ou encore le temps de séjour hydraulique et le temps de séjour de la biomasse (Yadvika et al., 2004). L'augmentation de la température permet d'accélérer les réactions de dégradation. Afin de réduire les coûts pour maintenir le réacteur à la température de consigne, Yadvika et al. (2004) préconisent d'installer le fermenteur face au soleil, et de l'équiper d'une membrane isolante, et pour bénéficier au mieux du rayonnement solaire ces auteurs conseillent de placer le bioréacteur sous une "serre".

Les autres paramètres à prendre en compte ont déjà été évoqués dans le chapitre 1.3 ; rapport COD :N, pH, mélange du milieu...

Par ailleurs, les procédés en deux étapes (Ghosh, 1987 ; Hayes et al., 1990), en permettant de sélectionner des taux de dilution optimaux pour chacune des phases, garantissent une meilleure conversion du substrat en biogaz.

Ces différentes techniques ne permettent cependant pas de contrôler la production de biogaz autour d'une consigne, que l'on fixerait arbitrairement, le débit maximal étant avant tout limité par la configuration du procédé. Pour y remédier plusieurs auteurs ont proposé des algorithmes de contrôle devant permettre de stabiliser le débit de biogaz autour d'une valeur-cible fixée par l'opérateur. Ces stratégies de contrôle seront présentées dans le Chapitre 7.1 dans lequel nous nous intéressons à la commande des digesteurs anaérobies.

1.5.5 Purification du biogaz

On distingue dans l'étape de purification du biogaz, le traitement qui consiste à éliminer les composés toxiques et corrosifs, de l'épuration qui vise à augmenter les proportions de méthane pour améliorer les propriétés énergétiques du mélange gazeux.

En premier lieu il faut éliminer du biogaz brut les composés toxiques ou corrosifs comme le sulfure d'hydrogène, l'eau ou les métaux. Cette étape est indispensable, tandis que l'augmentation de la teneur

en méthane du biogaz dépend du mode de valorisation choisi ; le biogaz non traité contient en moyenne 50 à 75% de méthane ce qui est trop peu pour son utilisation comme carburant ou l'injection dans le réseau qui requièrent un minimum de 97% de méthane, mais il peut alimenter des moteurs ou des installations de cogénération. La production d'un biogaz aux caractéristiques proches de celles du gaz naturel requiert nécessairement la combinaison des étapes de traitement et de purification.

La purification du biogaz repose majoritairement sur des techniques physico-chimiques *ex-situ* (Harasimowicz et al., 2007 ; Hayes et al., 1990 ; Li et Teo, 1993), bien que des méthodes biologiques aient également été proposées (Gadre, 1989 ; Travieso et al., 1993 ; Syed et al., 2006). Le tableau 1.12 présente un récapitulatif des technologies disponibles pour la purification du biogaz. Ces différentes solutions sont présentées de façon plus détaillées dans les sections suivantes.

TAB. 1.12 – Techniques de purification du biométhane.

Composés à éliminer	Techniques
Eau	condensation ou cryogénie, absorption sur glycols, tamis moléculaires
Souffre	lavage à l'eau sous pression, adsorption sur charbon actif,
organohalogénés	ajout de chlorure de fer <i>in-situ</i> , techniques biologiques, micro-aération
CO ₂	adsorption sur charbon actif
	lavage à l'eau sous pression, tamis moléculaires,
	séparation par membrane, adsorption sur des glycols, micro-algues

1.5.5.1 Élimination du sulfure de dihydrogène

Le sulfure de dihydrogène présent dans le biogaz provient de la dégradation des protéines et autres composés contenant du soufre. Ce gaz corrosif doit être éliminé du biogaz pour préserver les compresseurs, cuves de stockage et les équipements de valorisation (Coombs et Meynell, 1982).

Une première solution uniquement physique consiste à "laver le biogaz" avec un solvant, c'est à dire à utiliser la solubilité du sulfure de dihydrogène pour le piéger dans une phase liquide. Le lavage peut s'effectuer à l'eau (solution la plus simple) ou bien au polyéthylène glycol, dans lequel la solubilité du H₂S est supérieure. Le biogaz est pressurisé pour augmenter sa solubilité, puis injecté au bas d'une colonne contenant le solvant, et le biogaz purifié est récupéré au sommet de la colonne. Une fois saturé, le solvant peut être régénéré soit en abaissant la pression, soit en bullant de l'air à l'intérieur (Wheeler et al., 2000). L'ajout de soude à l'eau de lavage permet d'élever la solubilité des gaz, et la soude réagit avec le sulfure de dihydrogène pour former du sulfate de soude ; dans ce cas l'absorption est en partie chimique.

Les tamis moléculaires et les membranes sont un autre procédé de purification par voie physique.

Les tamis moléculaires sont des matériaux microporeux qui permettent la séparation différenciée de composés. La taille des pores conditionnent les molécules susceptibles d'être piégées. Parmi les tamis moléculaires couramment utilisés, citons le charbon actif. La séparation sélective des composés piégés s'effectue au moyen de cycles de pression, et on parle alors de "Pressure Swing Adsorption" (PSA).

Les membranes utilisées pour la purification du biogaz sont plus au moins perméables aux différents composés. On distingue la purification à haute-pression avec une phase gazeuse de part et d'autre de la membrane, de la purification basse-pression dans laquelle l'adsorption a lieu dans un liquide. Harasimowicz et al. (2007) ont utilisé avec succès un procédé simple étage de membranes filtrantes en polyamide, pour enrichir un biogaz jusqu'à 94% de méthane. Par ailleurs Li et Teo (1993) ont montré qu'à consommation énergétique égale, les procédés membranaires multi-étages étaient plus performants que les procédés simples.

Ces méthodes physiques et chimiques, permettent uniquement d'enlever le H_2S du biogaz, mais ne le convertissent pas en produit valorisable, à la différence de la réduction ferrique qui permet de convertir le sulfure de dihydrogène en soufre (Horikawa et al., 2004). Dans un premier temps le H_2S est solubilisé dans de l'eau pour former des ions soufre S^{2-} . Ces ions réagissent ensuite avec des composés ferriques (billes, copeaux de bois recouvert de particules de fer,... Wheeler et al., 2000), et sont oxydés en soufre S . L'injection d'oxygène dans le milieu permet ensuite de régénérer les composés ferriques, et on récupère au final du soufre.

1.5.5.2 Élimination des composés organohalogénés, métaux lourds et siloxanes

Le biogaz de décharge peut présenter des fortes concentrations en organohalogénés qui peuvent être éliminées efficacement au moyen de charbon actif associé au procédé PSA (Wheeler et al., 2000); les petites molécules comme le CH_4 , CO_2 , N_2 et O_2 pourront traverser le filtre à charbon alors que les plus grosses molécules resteront piégées.

Le charbon actif permet également de capter les métaux lourds qui peuvent être présent dans le biogaz.

Les siloxanes sont une classe de composés organiques de silicium. S'ils sont présents dans le biogaz, ils seront oxydés en silicate au cours de la combustion et pourront endommager les différents composés des machines (brûleurs, valves,...). Ces composés peuvent être éliminés du biogaz par adsorption dans un milieu liquide (Persson et al., 2007).

1.5.5.3 Élimination de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est un frein à la valorisation du biogaz à plusieurs niveaux; elle peut réagir avec le H_2S et former un acide corrosif, mais elle risque également de se condenser, voire de geler si le gaz est comprimé pour être stocké (Kapdi et al., 2005), et il est indispensable de sécher le biogaz. Ceci peut se faire par condensation en refroidissant les tuyaux véhiculant le biogaz ou encore au moyen d'un dévésiculateur suivi d'un séparateur diphasique. Si les teneurs en eau doivent être très faibles (par

exemple pour l'injection dans le réseau de gaz) il est préférable de s'orienter vers des méthodes comme la cryogénie, l'absorption sur glycols ou encore les tamis moléculaires et les membranes, qui permettent d'abaisser très nettement les concentrations en vapeur d'eau.

1.5.5.4 Elimination du gaz carbonique

Pour être utilisé comme carburant ou injecté dans le réseau de gaz de ville, le biogaz doit contenir plus de 96% de méthane. Pour cela le CO₂ contenu dans le biogaz doit être éliminé.

Les techniques de lavage du biogaz évoquées précédemment permettent également d'enlever le CO₂ du biogaz ; compte tenu de la solubilité du CO₂ qui est largement supérieure à celle du méthane, le biogaz peut être bullé au travers d'un bain de solvant pour piéger le CO₂. L'eau, le polyéthylène glycol ou encore l'eau additionnée de soude, sont des solvants usuels (Coombs et Meynell, 1982). Hayes et al. (1990) ont ainsi obtenu, par lavage à l'eau, un biogaz contenant 93% de méthane. Leur procédé a par la suite été réutilisé par divers auteurs. Lindberg et Rasmuson (2006, 2007) ont étudié plus spécifiquement l'unité de désorption, afin de déterminer les paramètres influençant l'élimination du CO₂ ; à partir d'un modèle de la colonne de désorption à l'équilibre, ils ont pu mettre en évidence une relation entre le coefficient de transfert de masse et le débit de biogaz. De leur côté O'Keefe et al. (2000) ont montré que le lavage du biogaz par micro-aération de la phase liquide, n'inhibait pas les bactéries méthanogènes, tout en fournissant de bons résultats (biogaz content 90% de méthane).

Les tamis moléculaires (Wheeler et al., 2000), et les techniques membranaires permettent également d'éliminer le CO₂ du biogaz. Avec leur procédé pour l'élimination du sulfure de dihydrogène, Harasi-mowicz et al. (2007) ont obtenu un biogaz contenant 94% de méthane.

1.5.5.5 Traitement par biomasse autotrophe

Diverses méthodes ont été développées pour traiter biologiquement le biogaz, au moyen de biomasse autotrophe (Syed et al., 2006). De nombreuses espèces bactériennes (*Thiobacillus*, *Thiobacter*,...) sont capables de croître dans des milieux purement inorganiques ; elles puisent alors leur source de carbone dans le CO₂ dissous. Dans ce cas l'enrichissement du biogaz en méthane est la conséquence de l'appauvrissement de la phase liquide en CO₂ dissous, qui est compensé par la dissolution d'une partie du CO₂ gazeux. Strevett et al. (1995), en utilisant des bactéries méthanogènes chimioautotrophes, ont pu accroître les proportions de méthane de 60 à 96%.

Le traitement par biomasse photosynthétique ou chimioautotrophe est particulièrement intéressant car il permet d'éliminer en même temps le CO₂ et le H₂S. Gadre (1989) a présenté les performances d'un réacteur à lit fixe, traitant un biogaz chargé en H₂S au moyen de bactéries photosynthétiques. Au cours de ces expériences, les bactéries éliminaient jusqu'à 70% du sulfure de dihydrogène initialement contenu dans le biogaz. Les bactéries utilisées peuvent être photosynthétiques ou bien chimioautotrophes (Bagi et al., 2007). La micro-aération de la phase gazeuse peut être suffisante pour permettre l'élimination du H₂S par les bactéries naturellement présentes dans un digesteur.

1.6 Conclusion

Les techniques anaérobies sont largement utilisées pour le traitement des rejets de l'industrie agro-alimentaire où la pollution est essentiellement organique et facilement biodégradable (sucres, graisses,...), mais le biogaz produit est faiblement valorisé alors que selon les estimations de l'association SOLAGRO, les rejets industriels représenteraient le second gisement de biogaz exploitable en France à égalité avec les rejets de l'agriculture. Ce paradoxe est encore plus marqué dans le cas de la méthanisation des déchets agricoles qui potentiellement constitue le premier gisement exploitable. La France accuse cependant un sérieux retard dans le développement des digesteurs à la ferme par rapport aux autres pays européens.

L'accroissement du nombre d'unités de méthanisation constitue un enjeu majeur du point de vue environnemental (remplacement des carburants fossiles), politique (sécurité des approvisionnement en énergie). Pour les agriculteurs, les digesteurs à la ferme peuvent offrir un revenu complémentaire grâce à la valorisation du biogaz et du digestat. Les gains financiers potentiels sont liés au pouvoir énergétique du biogaz, et donc à la teneur en méthane. L'optimisation des procédés de production de méthane semble donc un prérequis au développement de la méthanisation.

La réputation d'instabilité des fermenteurs méthanogènes constitue sans doute le principal frein à l'implantation des digesteurs. Une première étape pour populariser les fermenteurs méthanogènes est de développer des outils (procédures de surveillance, loi de commande) garantissant un fonctionnement pérenne du fermenteur.

L'autre obstacle est la faible rentabilité des installations si le biogaz est trop variable et ne contient pas suffisamment de méthane. La stabilité de la composition du biogaz garantit un fonctionnement des installations de valorisation dans leur gamme optimale. Bien que les moteurs de cogénération acceptent des gammes de variation relativement souple pour la teneur en méthane (à partir de 35-40%), une qualité constante permettra non seulement de limiter l'encrassement des installations (moteurs, chaudière), mais surtout une teneur plus élevée en méthane implique plus d'énergie générée par le procédé, et des revenus substantiels. Huang et Crookes (1998) et Porpatham et al. (2007) indiquent que la réduction du %CO₂ s'accompagne d'une augmentation de la puissance et de la température des gaz en sortie du moteur, ce qui signifie qu'à volume égal de biogaz, plus de chaleur pourra être récupérée en cogénération. Il est également important de rappeler que la substitution du biogaz au gaz naturel comme carburant permet de réduire les émissions de NO_x. Comme par ailleurs la perte de puissance n'est significative qu'à partir de 30% de CO₂ dans le biogaz comme l'ont montré Huang et Crookes (1998), un biogaz comportant 70-80% de méthane présenterait de nombreux avantages. D'une part il impliquerait un plus faible investissement que pour un biogaz véhicule, mais d'autre part il resterait suffisamment énergétique pour remplacer le gaz naturel dans des moteurs à gaz ou fioul-gaz.

Dans les parties suivantes nous présentons des modèles mathématiques qui serviront de base pour développer des méthodes de surveillance et de contrôle des procédés anaérobies. Les outils proposés ont pour objectif de garantir un fonctionnement stable du digesteur, et de permettre l'obtention d'un biogaz

de qualité constante avec une forte teneur en méthane.

Chapitre 2 :

Matériels et Méthodes

Contenu du chapitre

2.1	Dispositif expérimental	55
2.1.1	Le réacteur pilote	55
2.1.2	Support de la biomasse	57
2.1.3	Instrumentation	57
2.1.3.1	Suivi du digesteur par des mesures <i>hors-ligne</i>	58
2.1.3.1.1	Dosage de la demande chimique en oxygène	58
2.1.3.1.2	Dosages des acides gras volatils	58
2.1.3.1.3	Analyse de la phase gazeuse	59
2.1.3.2	Suivi du digesteur par des mesures <i>en-ligne</i>	59
2.1.3.2.1	Acquisition des mesures <i>en-ligne</i>	59
2.1.3.2.2	Analyse de la phase liquide	59
2.1.3.2.3	Analyse de la phase gazeuse	60
2.1.4	Planification expérimentale à l'aide de modèle	62
2.2	Conclusion	62

2.1 Dispositif expérimental

L'ensemble des expériences ont été effectuées au Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement de l'INRA (LBE-INRA) situé à Narbonne. Ce centre de recherche fondamentale et appliquée dans le domaine de la dépollution s'articule autour de trois équipes intéressées dans la microbiologie moléculaire, l'ingénierie de procédé et le transfert technologique.

D'importants moyens matériels et humains sont mis à disposition des équipes de recherche. En particulier le LBE dispose de plusieurs digesteurs s'appuyant sur les technologies présentées dans la partie précédente, mais également sur des méthodes aérobies. Des appareils de mesures de laboratoires auxquels viennent s'ajouter les appareils développés au sein des équipes de recherche permettent un échantillonnage précis des variables des procédés étudiés.

Dans la suite nous détaillons le dispositif mise en place pour nos expériences.

2.1.1 Le réacteur pilote

Le réacteur pilote utilisé est un digesteur anaérobie à lit fixe orienté et à flux ascendant de taille semi-industrielle (cf. Fig. 2.1). Mis en place au LBE-INRA depuis une dizaine d'années, il est constitué d'une colonne de 3,5 m de hauteur¹ et 0,6 m de diamètre offrant ainsi un volume utile de l'ordre de 1 m³ (Steyer et al., 2002b).

On utilise le procédé pour traiter des vinasses de distilleries, sous-produit de la production d'alcool, essentiellement constituées de vinasses de vin. Cet effluent est représentatif des problématiques posées par une grande partie des rejets de l'industrie agroalimentaire pour lesquels la charge polluante est principalement organique et facilement biodégradable. Dans le cas des vinasses la DCO est élevée et majoritairement sous forme soluble.

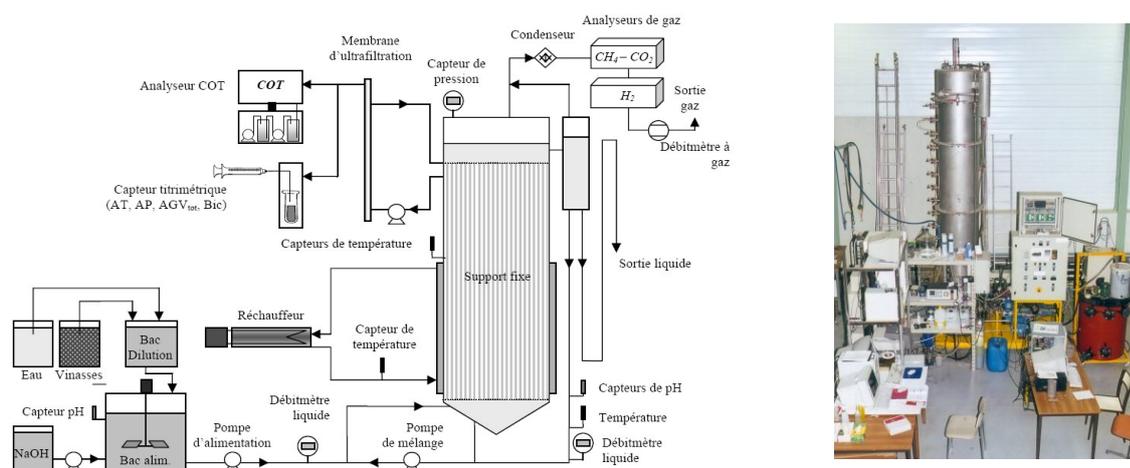


FIG. 2.1 – Synoptique et photographie du réacteur pilote pour le traitement des vinasses de distillerie et son instrumentation

Trois cuves de stockage de l'effluent brut à traiter, d'un volume de 27 m³ chacune, sont situées à

¹la partie haute du digesteur a été ôtée au cours de l'année 2006, ramenant le digesteur à un volume utile de 580 L.

l'extérieur du laboratoire. Elles sont reliées à un bac de dilution par un système de tuyaux de 60 m de long et 0,1 m de diamètre. Le système de dilution (figure 2.2) a été fabriqué au LBE et se compose d'un bac de 20 L équipé de deux capteurs de niveau et de deux pompes commandables qui régulent les proportions d'eau et d'influent "brut".

Ce bac de dilution se déverse dans le bac d'alimentation (200 L), où la régulation du pH de l'influent dilué se fait au moyen d'une pompe doseuse reliée à un bidon de soude (NaOH) fortement concentrée (30 à 50%). L'alimentation du digesteur est quant à elle assurée par une pompe péristaltique à débit commandable ; l'influent est mélangé à la phase liquide recirculée avant d'être injecté à la base du digesteur. La recirculation de la phase liquide du sommet à la base du digesteur est assurée par une pompe centrifuge dont la consigne de débit peut être réglée manuellement de 100 à 1000 L.h⁻¹ (700 L.h⁻¹ dans notre cas). Cette recirculation assure l'homogénéité des concentrations et de la température de la phase liquide.

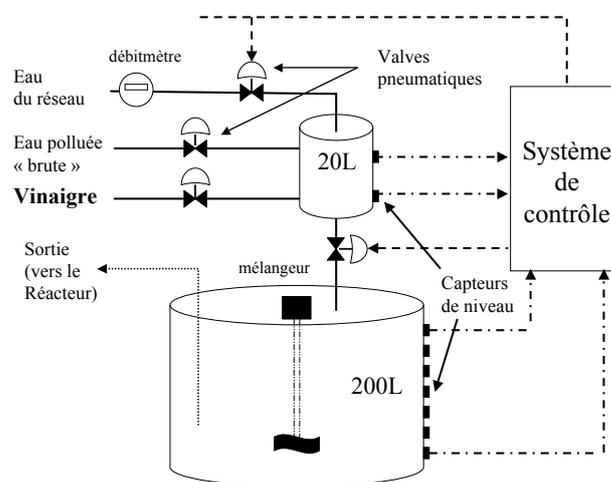


FIG. 2.2 – Représentation schématique du système de dilution.

Une double enveloppe thermostatée assure le maintien de la température du digesteur à une valeur de consigne fixée par l'opérateur (35°C dans le cadre de notre procédé mésophile).

La sortie du digesteur est assurée par surverse au sommet de la cuve. Une colonne d'ultrafiltration est placée dans une boucle de recirculation en amont des analyseurs ; ce module est constitué d'une membrane céramique de 0,14 μm de diamètre. Un débit élevé (300 L.h⁻¹) est maintenu dans la boucle de recirculation pour limiter le colmatage de la colonne.

Pour les besoins de nos protocoles expérimentaux nous avons modifié le système de dilution pour permettre l'ajout d'acétate dans le bac d'alimentation, et réguler ainsi la proportion de la DCO relative aux AGV. De même pour les expériences de contrôle de la qualité du biogaz (*c.f* chap. 7.2) le dispositif a été modifié pour permettre l'ajout de soude directement dans le digesteur au niveau de la boucle de recirculation, et non plus au niveau de l'alimentation (figure 2.3).

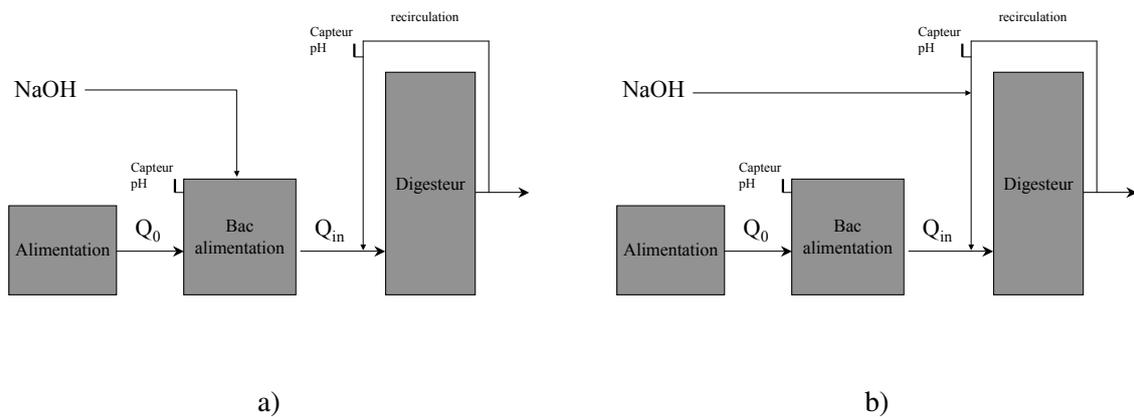


FIG. 2.3 – Schéma du principe de l'ajout de soude : a) pour réguler le pH d'alimentation, b) pour réguler la qualité du biogaz.

2.1.2 Support de la biomasse

Le support utilisé est un garnissage ordonné (*Cloisonyle™*) fait de tubes de PVC de 10 cm de diamètre divisés en 14 canaux de 3,2 m de long (dans la configuration initiale). Cette technologie offre une bonne surface spécifique de fixation ($180 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et reste difficilement colmatable compte tenu de la distance entre les parois (2,6 cm). Le volume spécifique résultant calculé pour le digesteur est de $0,948 \text{ m}^3$, le support offrant donc une surface de l'ordre de 135 m^2 .



FIG. 2.4 – Support *Cloisonyle™* vierge

2.1.3 Instrumentation

Le réacteur pilote est fortement instrumenté (Steyer et al., 2002a,b), et permet la mesure *en-ligne*

- de variables "usuelles" pour les procédés industriels ; pH en entrée et sortie, débits d'entrée et de sortie, débit de gaz, température,
- mais également de grandeurs plus spécifiques ; bicarbonates, acides gras volatils, alcalinité totale

et partielle, carbone inorganique total, carbone organique total, composition du gaz (*i.e.* CO₂, CH₄, H₂), nécessitant des appareils de mesures assez peu présents au niveau industriel.

Il est également possible de compléter ou confirmer ces mesures en analysant *hors-ligne* des prélèvements effectués en divers points sur le digesteur en fonctionnement. Les différentes grandeurs mesurées et les techniques qui leur sont associées sont résumées dans le tableau 2.1.

2.1.3.1 Suivi du digesteur par des mesures *hors-ligne*

Le point de prélèvement pour les analyses *hors-ligne* des caractéristiques de l'alimentation se situe au niveau de la pompe d'alimentation en sortie du bac d'alimentation, ceci afin de garantir une bonne homogénéité de l'échantillon. Le prélèvement de l'effluent s'effectue en sortie de la colonne d'ultrafiltration au niveau de la dérivation vers les analyseurs *en ligne*. Ceci permet de s'affranchir, pour la plupart des mesures, de la centrifugation des échantillons pour éliminer les composés non solubles.

2.1.3.1.1 Dosage de la demande chimique en oxygène

Le principe de la mesure de la DCO (NF T 90-101) repose sur l'oxydation de la matière organique par un excès de bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) en milieu fortement acide (H₂SO₄). Elle permet d'évaluer la charge polluante d'effluents liquides peu concentrés.

Nous avons utilisé pour ce faire des kits de mesures commercialisés par la société Hach. Ces kits se composent de tubes contenant les réactifs dans les quantités souhaitées ; ils permettent de doser la DCO dans une gamme fixée. Nous avons utilisé des tubes pour une gamme allant de 0 à 1500 mgDCO.L⁻¹ et il est nécessaire de diluer les échantillons pour rester dans cette plage de valeurs. Un volume de 2 mL de l'échantillon dilué est introduit dans un tube, et après 2 h de chauffage à 150°C, la DCO est déterminée par la mesure de l'absorption à 620 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Dans notre cas, l'influent était dilué d'un facteur 10, alors que la sortie n'était pas diluée. La mesure était effectuée en duplicats.

Remarques :

Nous avons regardé avec nos premiers prélèvements l'influence de la centrifugation des échantillons sur la mesure de la DCO, en effectuant deux mesures distinctes. Une différence de l'ordre de 1% entre les deux mesures a pu être notée, ce qui n'est pas significatif par rapport à l'erreur de mesure associée à la méthode (de l'ordre de 10%). Devant l'apport minime de l'étape de centrifugation, l'ensemble des mesures suivantes ont été faites sur des échantillons non centrifugés.

2.1.3.1.2 Dosages des acides gras volatils

Les concentrations des différents acides gras volatils (acétate, propionate, isobutyrate, butyrate, isovalérate et valérate) sont évaluées par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Le chromatographe (Fisons Instruments GC8000) est accompagné d'un passeur automatique d'échantillons. L'analyseur comporte une colonne Econocap FFAP (Alltech) de 15 m de long, 0,53 mm de diamètre avec une épaisseur de film de 1,2 μm, ainsi qu'un détecteur à ionisation de flamme. L'injecteur est

à une température de 250°C et celle du détecteur est de 275°C. La montée en température du four de 80 à 120°C dure 3 minutes. Le gaz vecteur est un mélange d'air, d'hydrogène et d'azote.

Le chromatographe a été remplacé par un appareil plus récent, modèle Varian GC 3900, avant les expériences de régulation de la qualité du biogaz (séries d'expériences 4 et 5). Le nouveau chromatographe est équipé d'une colonne semi-capillaire FFAP de 15 m de long et 0,52 mm de diamètre. La température de l'injecteur est de 210°C et celle du détecteur de 280°C. La montée en température de 80 à 120°C s'effectue sous forme d'une rampe de 10°C par minute. Le gaz vecteur est l'azote.

La mesure (triplicat) a lieu sur un fiole de volume 1 mL, préparée à partir de 0,5 mL de l'échantillon prélevé sur le digesteur, et 0,5 mL d'une solution étalon interne. Une fiole contenant uniquement l'étalon interne est incluse pour chaque série de mesures. L'erreur de mesure est de l'ordre de 5%.

Remarques :

Le changement d'appareil entre les séries 1 et 2, et les séries 3 et 4, ne modifie en rien les résultats obtenus.

2.1.3.1.3 Analyse de la phase gazeuse

Les proportions (%v/v) des différents gaz (CO₂, CH₄, N₂, H₂, N₂O, O₂) est déterminée par CPG grâce à un analyseur (Shimadzu) équipé d'un catharomètre. Le gaz vecteur est l'argon et le gaz étalon est composé d'un mélange à 25%(v/v) de CO₂, 58% CH₄, 10% N₂, 5% H₂ et 2% O₂. Le volume d'injection est de 1 mL et l'acquisition d'une mesure dure une vingtaine de minutes. L'erreur de mesure est pour cet appareil de l'ordre de 5%.

Remarques :

Notre première série d'expériences (Série 1) nous a permis de comparer les mesures obtenues *hors-ligne* et *en-ligne* pour la composition du biogaz. Compte tenu de la très bonne corrélation entre ces deux méthodes, la mesure *en-ligne* a été privilégiée pour les autres séries, ce qui constitue une mesure continue fiable.

2.1.3.2 Suivi du digesteur par des mesures *en-ligne*

2.1.3.2.1 Acquisition des mesures *en-ligne*

Un logiciel nommé MSPC® (Modular Supervision and Process Control) a été développé au LBE pour permettre l'acquisition et le stockage des données issues des capteurs *en-ligne*. Les signaux correspondant aux différentes mesures et aux actionneurs sont collectés dans une base de données via des convertisseurs analogique/numérique. MSPC fonctionne en liaison avec le logiciel Matlab® et il permet de régler les débits des différentes pompes commandables qui équipent le réacteur pilote.

2.1.3.2.2 Analyse de la phase liquide

Une partie du filtrat en sortie du module d'ultrafiltration est acheminée à un débit de l'ordre de 7 L.h⁻¹ vers les différents appareils de mesure : un analyseur pour le carbone organique total (COT) et un

titrimètre industriel développé par l'INRA et commercialisé par la firme AppliTek™.

Les débits d'alimentation et de recirculation sont quant à eux mesurés par des débitmètres électromagnétiques de marque Krohne™. Une sonde placée dans la boucle de recirculation délivre une mesure du pH.

Carbone organique total (COT)

La mesure du COT repose sur l'acidification d'un échantillon à l'acide phosphorique, suivi de l'ajout d'un gaz vecteur (air), puis de persulfate de sodium, avant oxydation du mélange par une lampe UV. L'analyse du COT en continu par un appareil Zellweger analytics de type autoTOC modèle 1950 se déroule en trois phases ;

1. production et dosage du CO₂ d'origine minérale et organique (CO₂ total),
2. production et dosage du CO₂ d'origine minérale,
3. production et dosage du CO₂ d'origine organique, comme la différence des deux mesures précédentes.

Le CO₂ produit est mesuré par un analyseur infrarouge non-dispersif. La plage de mesure s'étend de 0 à 2000 ppm.

Titrimétrie : acides gras volatils, pH et alcalinités

Un capteur titrimétrique automatisé, développé au LBE-INRA (Bouvier et al., 2002) et commercialisé par la société AppliTek sous le nom de Anasense® est utilisé pour la mesure des AGV, des alcalinités partielle (AP) et totale (AT), ainsi que des bicarbonates. Cet instrument de mesure ne distingue pas les différents AGV, et il fournit une mesure de masse volumique en "équivalent acétate". L'appareil délivre une série de mesures toutes les 30 minutes.

Le protocole de mesure est une titration "en deux étapes" ; un échantillon est acidifié jusqu'à une valeur fixée pH₁ (aux alentours de 5,75) pour déterminer l'alcalinité partielle (principalement due au système des bicarbonates), puis une deuxième acidification jusqu'à pH₂ (aux alentours de 3) permet de déterminer l'alcalinité totale. Les quantités d'acide fort ajoutées permettent d'évaluer les différentes concentrations des couples acide/base impliqués.

Cet analyseur fournit également une mesure de pH, mais ce signal n'est pas stocké dans la base de données. La mesure du pH qui est archivée correspond au signal de l'électrode pH placée au niveau de la boucle de recirculation.

2.1.3.2.3 Analyse de la phase gazeuse

Le circuit analytique des gaz se compose d'un condenseur comme premier étage pour éliminer la vapeur d'eau. Le débit total de gaz est mesuré en sortie du circuit par un débitmètre à flotteur couplé à un capteur magnétique de position (modèle DK37E de la firme Krohne). La mesure est un débit massique et il convient de le convertir en débit volumique (voir section 7.3).

La composition du gaz est déterminée par un analyseur Ultramat 22P (Siemens) sur le principe de l'absorption non dispersive dans l'infrarouge. Un analyseur AMS 6400 (Perkly Hermann-Moritz) mesure toutes les 30 minutes la concentration en dihydrogène dans le biogaz, exprimée en ppm. Un piège à sulfure de dihydrogène (H₂S) est disposé en amont du capteur pour le protéger de la corrosion. Ce piège (marque Purafil) change de couleur lorsqu'il est saturé en H₂S.

Par ailleurs un manomètre fournit la mesure de la pression dans le dôme du réacteur.

TAB. 2.1 – Mesures pour le suivi analytique du fermenteur pilote et méthodes associées.

	Grandeur mesurée	Techniques utilisées	
		<i>en-ligne</i>	<i>hors-ligne</i>
Entrées du réacteur	phase liquide		
	DCO		duplicats kit DCO et photomètre triplicats CPG
	AGV		
	pH	électrode pH	
	débit	débitmètre électromagnétique	
Sorties du réacteur	phase liquide		duplicats kits DCO et photomètre triplicats CPG
	DCO		
	AGV	titrimètre ^a	
	COT	COTmètre	
	pH	sonde pH	
	AT ^b et AP ^c	titrimètre	
	bicarbonates	titrimètre	
	débit		
	température	sonde température	
	recirculation		
	débit	débitmètre électromagnétique	
	pH	électrode pH	
	température	sonde température	
	phase gazeuse		triplicats CPG (uniquement série 1)
débit	débitmètre à flotteur		
biogaz	composition : %CO ₂ , %CH ₄ , H ₂ (ppm)		
	pression du dôme	capteur de pression	

^a concentration en équivalent acétate ; ramenée au poids molaire de l'acétate.

^b AT=alcalinité totale : mesurée à pH=3.

^c AP=alcalinité partielle : mesurée à pH=5,75.

2.1.4 Planification expérimentale à l'aide de modèle

Les modèles AM2 et ADM1, qui seront présentés dans les chapitres 3.2 et 3.3, ont servi à définir les protocoles expérimentaux des différentes séries d'expériences. Le modèle AM2 a été utilisé pour simuler et choisir les protocoles des séries 1 et 2 (voir page 97), tandis que le modèle ADM1 a servi à définir les points expérimentaux des séries 4 et 5 (voir page 155) sur le contrôle des fermenteurs.

Le planning des expériences a été le suivant :

Quotidiennement

- Prélèvement en entrée et sortie du digesteur,
- Analyse des prélèvements : 2 répliquats pour la DCO et 3 pour les AGV,
- Analyse par CPG de la qualité du biogaz ; 3 répliquats (uniquement en avril),
- Relevé des analyseurs aux heures de prélèvements.

Hebdomadairement

- Changement de la consigne du débit d'alimentation deux fois dans la semaine,
- Changement de la consigne du rapport d' AGV_{in}/DCO_{in} dans l'alimentation selon le protocole.

2.2 Conclusion

Le dispositif expérimental développé au LBE offre une occasion unique d'étudier de manière approfondie les procédés de digestion anaérobie. De part sa très forte instrumentation en ligne, et sa gestion informatisée et centralisée des mesures, c'est une opportunité remarquable, et unique au monde, de mettre au point et de tester des stratégies de supervision avancées. Les capteurs simples (pH-mètre, débitmètres d'alimentation et de gaz), qui équipent habituellement les procédés industriels, permettent de valider, dans un cadre industriel, des lois de commande ou des observateurs. Les capteurs plus avancés comme l'analyseur COT, le tritrimètre, ou l'ensemble des appareils de mesures *hors-ligne* garantissent un suivi détaillé et à haute fréquence des variables internes du procédé.

De plus la base de données qui a été constituée au fil des ans, rassemble des mesures acquises dans des régimes de fonctionnement très différents. Ces données peuvent se révéler particulièrement utiles lorsqu'il s'agit d'analyser les résultats d'une expérience et de valider des modèles.

Chapitre 3 :

Modélisation des procédés de digestion anaérobie

Contenu du chapitre

3.1	Modélisation des bioprocédés	65
3.1.1	Introduction	65
3.1.2	Le développement d'un modèle	66
3.1.3	Modèles de la digestion anaérobie	67
3.1.3.1	Modèle cinétique enzymatique	67
3.1.3.2	Du chemostat au méthaniseur	67
3.2	Modèle ADM1	71
3.2.1	Structure du modèle ADM1	71
3.2.2	Choix de modélisation	72
3.3	Modèle AM2	74
3.3.1	Présentation du modèle	74
3.3.2	Equations du modèle	75
3.4	Discussion	76
3.4.1	Choix d'un niveau de description et complexité associée	76
3.4.2	Limites des modèles : la modélisation des transferts gazeux	77

3.1 Modélisation des bioprocédés

3.1.1 Introduction

La notion de "modèle" évoque une représentation simplifiée d'un concept, ou d'un processus. La formulation mathématique de cette représentation par des équations conduit à la notion de modèle mathématique.

De façon schématique, un système dynamique transforme des entrées (u), en sortie (y), par un ensemble d'équations différentielles. Les sorties sont des grandeurs pouvant être mesurées, tandis que les entrées sont soit des commandes, soit des perturbations extérieures.

Les modèles d'espace d'état considèrent un vecteur d'état, noté x , qui regroupe les biomasses et les composés, entre l'entrée et la sortie. A une date t la vitesse d'évolution des variables dépend de l'état et des entrées (u), et la sortie (y) dépend de l'état et des entrées. Les équations générales d'évolution du processus sont données par le système suivant :

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = f(x, t, u, \theta), & x(t=0) = x_0 \\ y(t) = h(x, t, u, \theta) \end{cases}$$

où f est la fonction de transition d'état, h la fonction d'observation, et θ le vecteur des paramètres.

Les modèles peuvent être classés en fonction de leur mode de conception :

- les modèles "**boîtes-blanche**" : ces modèles, dit également de connaissance (ou modèles mécanistes), sont obtenus à partir d'une analyse physique ou chimique en appliquant des lois générales de conservation (charge, masse, énergie,...) si elles existent, ou à partir de lois qui représentent les phénomènes intervenant *au sein* des processus étudiés.
- les modèles "**boîtes-noire**" : si le processus est trop complexe, et/ou si les phénomènes qui le régissent sont mal connus, il est impossible d'établir un modèle de connaissance. On est alors réduit à concevoir des modèles purement empiriques, à partir des mesures effectuées sur le processus. Dans ce cas le comportement interne du système n'a pas de sens physique, et les paramètres sont estimés à partir des données acquises.
- les modèles "**boîtes-grise**" : lorsque des connaissances exprimables sous forme d'équations, sont disponibles mais en quantités insuffisantes pour obtenir un modèle de connaissance satisfaisant, on peut avoir recours à un modèle *semi-physique*, qui prend en considération les connaissances et les mesures. Cette modélisation est à mi-chemin entre les modèles boîtes-noire et boîtes-blanche.

Un modèle peut être développé pour des fins très diverses. Il peut servir à reproduire ou à expliquer un comportement observé, à prédire un comportement, contrôler un système,... Un modèle n'est cependant utile que s'il permet de répondre aux questions que l'on se pose à propos du processus étudié.

Un modèle se caractérise également par un *domaine de validité* pour lequel l'accord entre les valeurs de sorties y du modèle et les mesures, est satisfaisant au regard des objectifs que l'on s'est fixés.

Ceci explique pourquoi, parmi l'infinité de modèles valides possibles, un modèle pourra être préféré aux autres, car il apportera des réponses aux questions posées.

La modélisation des processus biochimiques et *a fortiori* des bioprocédés, est un exercice délicat. Il n'existe pas en Biologie de lois ou de modèles universels, à la différence de la Physique où des modèles connus et validés depuis des siècles (attraction universelle, principes de thermodynamique, lois des gaz parfait,...) peuvent servir de base à la construction des modèles mécanistes. Les modèles de croissance bactérienne sont essentiellement empiriques.

3.1.2 Le développement d'un modèle

Le développement d'un modèle obéit à une succession d'étapes, depuis la définition précise des objectifs jusqu'à l'application du modèle (voir figure 3.1). L'objectif pour lequel est construit un modèle doit être clairement défini. Cette étape précède et oriente la conception du modèle. La phase suivante de "formulation du problème" permet de définir les limites du modèle et d'en déduire son domaine de validité.

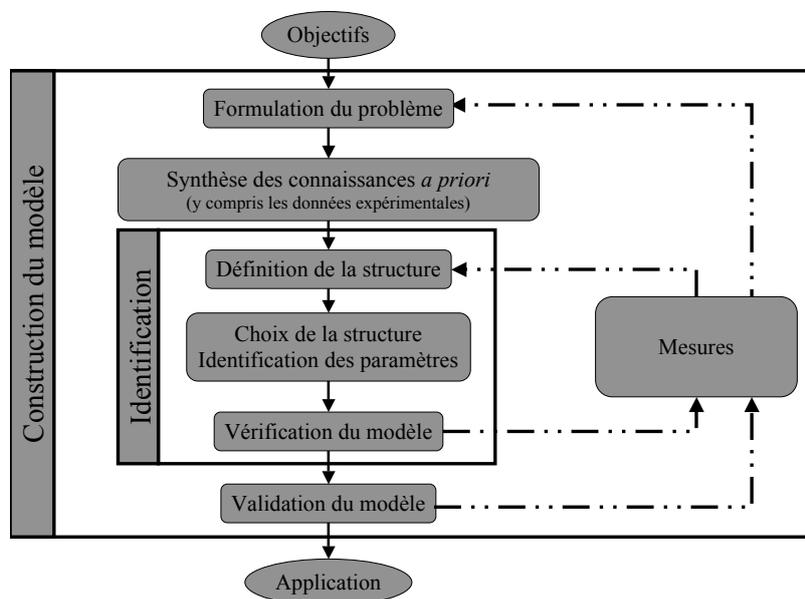


FIG. 3.1 – Processus de construction d'un modèle (adapté de Rodriguez (2006)).

L'étape centrale d'identification a un double rôle dans la construction du modèle ; elle permet d'une part d'estimer les paramètres du modèle et de le calibrer en vue de son utilisation ultérieure. D'autre part, les expériences qui servent au cours de cette étape, peuvent mettre en évidence des lacunes du modèle. Les données recueillies permettent d'acquérir des connaissances supplémentaires sur le processus étudié et de raffiner la structure du modèle. Pour les processus physiques et/ou chimiques où les connaissances

a priori sont assez précises, l'étape d'identification se résume souvent à l'estimation des paramètres. En revanche pour les systèmes biologiques où les connaissances sont plus faibles, ce cycle itératif permet de mieux appréhender les phénomènes internes et de les modéliser plus précisément par la suite.

L'étape finale de validation consiste à confronter les sorties du modèle à la "réalité". A ce stade de nouvelles données n'ayant pas servi au cours de l'identification doivent être utilisées.

3.1.3 Modèles de la digestion anaérobie

3.1.3.1 Modèle cinétique enzymatique

Les fondements de la cinétique microbienne dérivent de la cinétique enzymatique en Chimie, science qui émergea au début de 20^e siècle. Malgré des conditions expérimentales non-idéales (milieu non tamponné, utilisation d'enzymes non purifiées) les premières recherches dans ce domaine mirent en évidence le rôle de catalyseur des enzymes au travers de complexes Enzyme-Substrat (Panikov, 1984). Une première étape essentielle fut franchie lorsqu'un modèle mathématique fut proposé pour décrire la vitesse d'une réaction enzymatique v comme une fonction du substrat s :

$$v = V_m \frac{s}{K_s + s}$$

où V_m est la vitesse maximale de réaction et K_s la concentration pour laquelle la vitesse est la moitié du maximum. Cette relation proposée initialement par Victor Henri en 1902, connue comme la relation de Michaelis-Menten, a été confirmée à de nombreuses reprises depuis son introduction (Bailey et Ollis, 1986).

Peu d'années après, vers 1925, John B. S. Haldane et George Edward Briggs, proposèrent une interprétation différente des travaux de Henri et introduisirent une équation représentant l'inhibition d'une réaction enzymatique par un excès de substrat :

$$v = V_m \frac{s}{K_s + s + \frac{s^2}{K_i}} \quad (3.1)$$

où K_i est la constante d'inhibition.

Ces deux équations seront utilisées par la suite comme base pour construire des modèles de croissance bactérienne.

3.1.3.2 Du chemostat au méthaniseur

Au même titre que l'on peut chercher à contrôler un procédé chimique ou physique, les recherches sur la modélisation de la croissance bactérienne répondent à la volonté des scientifiques de comprendre et de décrire les processus microbiens en vue de les maîtriser.

Le premier modèle convaincant reliant le taux de croissance bactérienne μ à un substrat limitant s fut introduit par Monod (1942) qui prouva que le ralentissement et l'arrêt de la croissance des bactéries est lié à l'appauvrissement en substrat du milieu de culture. A partir de bilans de masse qu'il avait obtenus,

il suggéra que la croissance bactérienne soit représentée par une fonction à deux paramètres μ_m et K_s selon l'équation :

$$\mu(s) = \mu_m \frac{s}{k_s + s} \quad (3.2)$$

où le paramètre k_s représente l'affinité des microorganismes pour le substrat, et μ_m la vitesse maximale de croissance. Bien que ce modèle soit proche de l'équation de Michaelis-Menten pour la cinétique enzymatique, Monod ne fit le rapprochement que plus tard, vers 1950, en évoquant le rôle que jouent les enzymes dans la dégradation du substrat.

Monod formula également le principe selon lequel la vitesse croissance d'une population bactérienne pourrait toujours être représentée comme le produit de la biomasse vivante x , et d'un autre facteur μ qui serait le taux de croissance (Monod, 1942) :

$$\frac{dx}{dt} = \mu x$$

Par la suite il développa le premier modèle de chémostat. Il présenta les équations de conservation de deux variables, la concentration (densité) de biomasse x et le substrat limitant s , dans un bioréacteur continu en considérant les "sources" et "puits" pour ces grandeurs, et il proposa le système 3.3 pour décrire leur évolution :

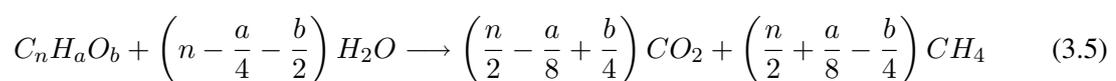
$$\begin{cases} \frac{ds}{dt} &= -Dx + \mu(s)x \\ \frac{dx}{dt} &= D(s_{in} - s) + \frac{\mu(s)}{Y}x \\ \mu(s) &= \mu_m \frac{s}{k_s + s} \end{cases} \quad (3.3)$$

où Y désigne le rendement de la conversion du substrat en biomasse, et s_{in} est la concentration du substrat organique dans l'alimentation du chémostat. Le taux de dilution D est défini comme le rapport du débit d'alimentation Q_{in} , au volume V_l du réacteur ; $D = \frac{Q_{in}}{V_l}$.

Ce système permet non seulement de déterminer par intégration les équations d'évolution des variables, mais l'étude des équilibres du système montre que le taux de croissance peut être imposé (dans une certaine mesure) au travers du taux de dilution ; en effet la première équation se réduit à l'équilibre à l'égalité (3.4).

$$D = \mu(s) \quad (3.4)$$

Concernant la modélisation des processus de fermentation, il faut remonter au début du 20^e siècle pour trouver les premières descriptions macroscopiques du phénomène. L'équation générale (3.5) de la dégradation de matière organique par fermentation (Illinois State Water Survey Division, 1939) constitue en quelque sorte un premier modèle qui permet, connaissant les caractéristiques de l'alimentation, de prédire les produits formés.



La fermentation étant un processus complexe, le choix des réactions à représenter constitue la première étape de la construction du modèle mathématique, et il faut ensuite obtenir les équation d'évolution des différentes variables. Malgré l'absence de lois universelles pour les cinétiques bactériennes,

des principes comme la conservation de la matière, ou l'électroneutralité s'appliquent aux bioprocédés. L'utilisation de bilans de matière constitue un outil puissant pour déduire les équations du modèle (Graef et Andrews, 1973 ; Bastin et Dochain, 1990 ; Bernard, 2002). L'évolution de la masse M d'un constituant est définie par l'équation suivante :

$$\frac{dM}{dt} = \underbrace{M_{\text{Entrées}} - M_{\text{Sorties}}}_{\text{Flux entrée/sortie}} + \underbrace{M_{\text{Gaz} \rightarrow \text{Liquide}} - M_{\text{Liquide} \rightarrow \text{Gaz}}}_{\text{Echanges gazeux}} + \underbrace{M_{\text{Produite}} - M_{\text{Consommée}}}_{\text{Bioréaction}} \quad (3.6)$$

Un grand nombre de modèles reposent sur cette méthode, et les différences se situent principalement au niveau des choix de représentation des cinétiques bactériennes.

Les premiers modèles se sont surtout focalisés sur la méthanogénèse sous l'hypothèse qu'elle serait l'étape limitante dans le procédé global de digestion anaérobie. Andrews (1968) proposa d'utiliser une fonction de Haldane (équation 3.1) pour représenter l'inhibition de la croissance des méthanogènes aux fortes concentrations de substrat. Il étudia le système (3.7) dans le cas d'une culture fermée ($D = 0$) et d'une culture continue.

$$\begin{cases} \frac{ds}{dt} &= -Dx + \mu(s)x \\ \frac{dx}{dt} &= D(s_o - s) + \frac{\mu(s)}{Y}x \\ \mu(s) &= \mu_m \frac{s}{k_s + s + \frac{s^2}{k_i}} \end{cases} \quad (3.7)$$

Andrews relia le caractère instable de la digestion anaérobie à l'existence de deux points d'équilibres localement stables pour ce système. Il mit également en évidence l'idée de "lessivage" et de taux de dilution maximal, c'est à dire le taux de dilution au delà duquel le temps de séjour dans le bioréacteur est plus faible que le taux de croissance, et ne permet pas l'accumulation de biomasse.

Un modèle complet ne considérant qu'une seule espèce bactérienne, les méthanogènes, fut présenté par Graef et Andrews (1973). En considérant une formule moléculaire empirique de la biomasse bactérienne ($C_5H_7NO_2$), ils obtinrent une équation stoechiométrique¹ représentant la conversion de l'acétate en biogaz et biomasse :



A la même époque Ierusalimsky s'intéressa à l'inhibition non-compétitive de la croissance sur un substrat simple, et introduisit l'équation (3.8) où I est la concentration de l'inhibiteur et K_i la constante d'inhibition :

$$\mu = \mu_m \frac{s}{K_s + s} \frac{K_i}{K_i + I} \quad (3.8)$$

Par la suite la représentation du procédé a été améliorée en considérant des étapes supplémentaires. Sinechal et al. (1979) furent parmi les premiers à prendre en compte la solubilisation des composés organiques dans un modèle général de digestion anaérobie. D'autres auteurs se sont intéressés à l'inhibition par des substrats différents des AGV, comme l'azote (Hill et Barth, 1977), l'hydrogène (Mosey, 1983)

¹cette équation prédit un mélange équimolaire de méthane et de dioxyde de carbone comme avec la formule de Tarvin et Buswell (1934).

ou les composés sulfatés (Kalyuzhnyi et al., 2000a). Par exemple, Hill et Barth incluent un terme supplémentaire dans l'équation de Haldane (3.1) du taux de croissance des méthanogènes pour représenter la double inhibition par les AGV et l'ammoniac dissous (NH_3) dans la digestion des effluents d'élevages :

$$\mu = \mu_m \frac{agv}{agv + K_s + \frac{agv^2}{K_i} + \frac{NH_3 \cdot agv}{K_n}} \quad (3.9)$$

Mosey (1983) ouvra la voie à des modèles toujours plus complexes en détaillant la représentation de l'acidogénèse. Il introduit un modèle impliquant 4 populations bactériennes et 7 réactions ;

- une population acidogène,
- une population acétogène,
- une population méthanogène acétotrophe,
- une population méthanogène hydrogénotrophe.

Ce modèle est construit autour des voies métaboliques de l'acidogénèse et de l'acétogénèse pour rendre compte de l'inhibition de certaines populations bactériennes par l'hydrogène. De nombreux auteurs ont complété ce modèle (Costello et al., 1991a,b ; Ruzicka, 1996), en introduisant de nouveaux substrats comme le lactate (Costello et al., 1991a), en prenant en compte la compétition entre espèces bactériennes (Kalyuzhnyi et al., 1998 ; Kalyuzhnyi et Fedorovich, 1998), ou encore en considérant les régimes de fonctionnement, psychro-, méso- ou thermophile (Kalyuzhnyi et al., 2001a, 2000b).

Finalement un modèle générique, baptisé ADM1 (IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002), a été proposé par un groupe d'experts internationaux de la digestion anaérobie sous l'égide de l' *International Water Association* (IWA). Ce modèle très détaillé, incluant 7 espèces bactériennes et de nombreux substrats répond au besoin de disposer d'une plate-forme commune de travail ; il peut aussi bien servir de base à un procédé virtuel pour la mise en place d'unités de dépollution, que pour tester dans un cadre plus réaliste avant de les valider expérimentalement des stratégies de contrôle basées sur d'autres modèles plus simples. Si ce modèle est séduisant par l'exhaustivité des phénomènes qu'il permet de décrire, sa grande complexité (26 équations et plus de 80 paramètres) en font un système fortement non-linéaire difficile à appréhender. Cette complexité représente un frein à l'analyse mathématique du modèle et limite ses possibilités d'utilisation pour des stratégies de contrôle.

Un modèle plus synthétique, baptisé AM2 (Bernard et al., 2001), représente les principaux flux de masse en ne considérant que deux populations bactériennes ; les acidogènes et les méthanogènes. Sa structure simple (en comparaison du modèle ADM1) se prête plus aisément à des procédures de calibration et permet le développement de capteurs logiciels et de stratégies de contrôle (Mailleret et al., 2003).

Des solutions alternatives ont été envisagées pour représenter les cinétiques bactériennes. Les réseaux de neurones sont une alternative aux modèles "classiques" de Monod (3.2), Haldane (3.1) et Ierusalimsky (3.8). Ces modèles "boîtes-noire" permettent de s'affranchir de toute connaissance *a priori* des relations entre les différentes variables (Dochain, 2001). L'étape cruciale pour ces modèles est la phase d'apprentissage. Lorsqu'un grand nombre de données sont à disposition, l'apprentissage est facilité et un modèle entrée/sortie peut être obtenu. Sinha et al. (2002) ont ainsi proposé un modèle basé uniquement sur un

réseau de neurones pour simuler le fonctionnement d'un réacteur UASB.

Un autre choix consiste à coupler le modèle dynamique obtenu par bilan de masse, avec un réseau de neurones dont le rôle est uniquement d'estimer les cinétiques bactériennes (Karama et al., 2001).

Signalons pour finir la possibilité d'utiliser de la logique floue pour modéliser l'effet de paramètres environnementaux comme la température et le pH (Polit et al., 2002), sans avoir à les inclure explicitement dans les modèles.

Au cours de nos recherches nous avons utilisé différents modèles de la littérature, les modèles ADM1 et AM2, ainsi que le modèle AMH1 qui est une adaptation du modèle de Andrews à un procédé à biomasse fixée (voir Chapitre 6.4). Ces modèles présentent l'intérêt d'avoir pu être validés et calibrés avec des données acquises sur le digesteur pilote du LBE.

Par ailleurs la structure des modèles AM2 et AMH1 permet d'en faire une analyse mathématique complète ce qui leur confère une certaine robustesse ; les équilibres peuvent être déterminés analytiquement et il est possible d'étudier la stabilité du système (*c.f.* chapitre 6.2). Le fait que des contrôleurs aient déjà été développés sur la base des modèles AM2 et AMH1 nous semblait également un atout de poids en prévision de nos objectifs de régulation de la qualité du biogaz.

Le modèle ADM1 a quant à lui été choisi afin de tester nos stratégies de contrôle avant leur validation expérimentale (voir chapitre 7.2).

Les sections suivantes présentent les modèles ADM1 et AM2, tandis que le modèle AMH1 sera repris en détail dans la section 6.2.

3.2 Modèle ADM1

3.2.1 Structure du modèle ADM1

Ce modèle repose sur un bilan entrée/sortie de DCO. Il considère cinq étapes pour la digestion anaérobie impliquant 7 espèces bactériennes :

- deux étapes extracellulaires :
 1. la solubilisation de la matière particulaire,
 2. l'hydrolyse enzymatique extracellulaire des matières solubles.
- et trois étapes intracellulaires :
 3. l'acidogénèse,
 4. l'acétogénèse,
 5. la méthanogénèse.

A ces processus biochimiques s'ajoutent les échanges physico-chimiques ;

- les équilibres acide/base,
- les transferts entre les phases liquide et gazeuse.

Les figures 3.2 et 3.3 schématisent les voies métaboliques et les processus modélisés dans ADM1. Cette structure est proche de celle de Vasiliev et al. (1993), où dans une première étape la biomasse morte était recyclée en :

- une fraction de matière organique biodégradable,
- une fraction de composés dissous, mélange de lipides, protéines et sucres,
- une fraction de matière organique non-biodégradable (équivalent à la fraction particulaire inerte dans ADM1),
- une partie minérale non biodégradable (équivalent à la partie inerte soluble dans ADM1).

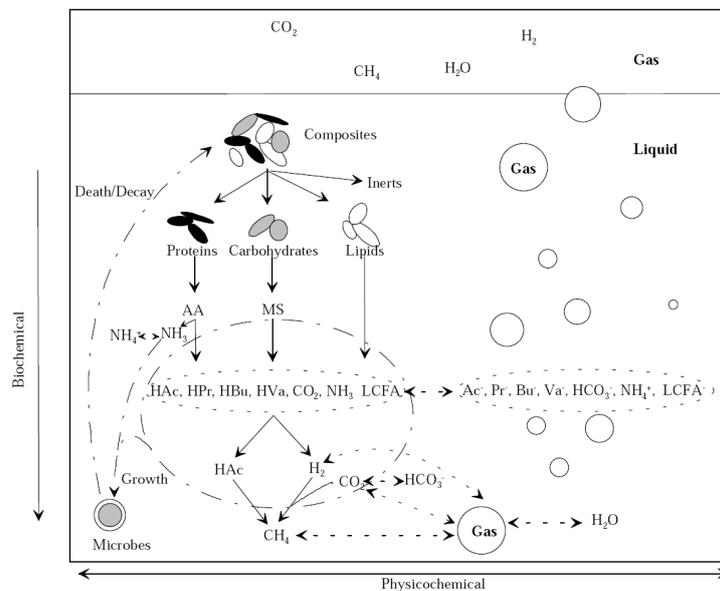


FIG. 3.2 – Processus biochimiques et physiques pris en compte dans ADM1 (extrait de IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002).

3.2.2 Choix de modélisation

Les étapes extracellulaires (solubilisation et hydrolyse) sont représentées par des cinétiques du premier ordre, solution communément adoptée pour ces processus (McCarty et Mosey, 1991 ; Gaval et al., 2002).

Les taux de réactions intracellulaires (acidogénèse des monomères, acétogénèse et méthanogénèse) reposent quant à eux sur des cinétiques substrat-dépendante de type Monod, et les différentes formes possibles d'inhibition (compétitions, par le pH,...) sont introduites à l'aide de termes multiplicatifs, de façon similaire à Mosey (1983) et Costello et al. (1991b) :

$$\rho_j = \frac{k_m S}{K_S + S} X \cdot I_1 \cdot I_2 \dots I_n \quad (3.10)$$

où S est le substrat, X la biomasse et I_i le composé inhibiteur. L'équation (3.10) permet de distinguer l'inhibition par plusieurs AGV, ce que ne permet pas un modèle de Haldane. L'inhibition par un excès de

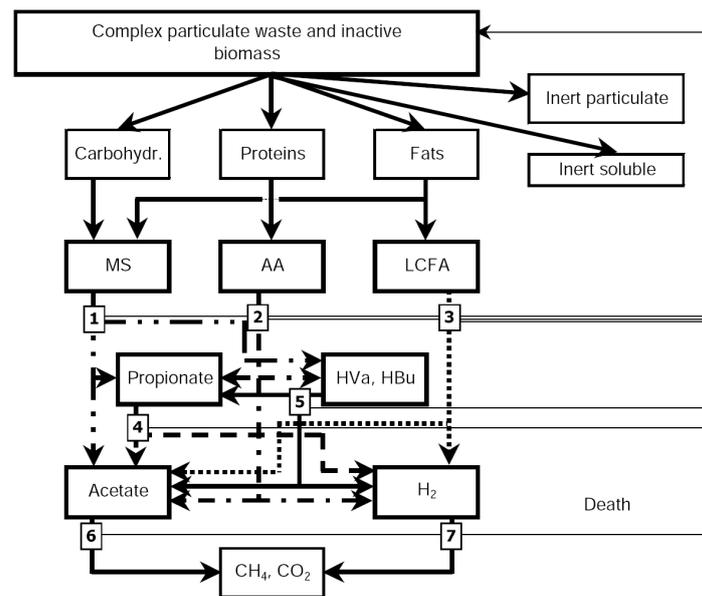


FIG. 3.3 – Processus biochimiques dans ADM1 (extrait de Batstone et al., 2002).

(1) acidogénèse des sucres, (2) acidogénèse des acides aminés, (3) acétogénèse des acides gras à longue chaîne, (4) acétogénèse du propionate, (5) acétogénèse du butyrate et du valérate (6) méthanogénèse acétoclastique, (7) méthanogénèse hydrogénéophile

substrats azotés est représentée au travers d'un des termes multiplicatifs I_i , et non comme chez Hill et Barth (1977) en modifiant l'équation de Haldane (équation 3.9).

L'influence de la température, qui était déjà prise en compte dans le modèle de Sinechal et al. (1979), est aussi une caractéristique du modèle ADM1 ; cette dépendance des paramètres cinétiques et physico-chimiques à la température permet d'adapter le modèle pour représenter soit un procédé mésophile, soit un procédé thermophile.

Concernant les échanges liquide/gaz, le modèle représente les transferts de matière pour les trois principaux gaz : le dihydrogène, le méthane et le dioxyde de carbone. Le modèle de transfert choisi repose sur la théorie des deux films (Graef et Andrews, 1974) ;

$$q_i = k_L a (S_i - K_H P_i), \quad (3.11)$$

où $k_L a$ est le coefficient volumique global, et S_i et P_i sont respectivement la concentration dissoute et la pression partielle du composé i . A l'équilibre, cette relation se réduit à la loi de Henry. Cette expression introduite par Graef et Andrews (1973), a été reprise par la plupart des modèles (Hill et Barth, 1977 ; Costello et al., 1991b ; Bernard et al., 2001).

Une particularité du modèle ADM1 réside dans l'expression du pH qui peut être calculé de deux manières différentes :

- soit à partir de l'équation d'évolution de l'hydrogène, incluse dans le système différentiel,
- soit à partir d'un système algébrique décrivant les équilibres acide/base des espèces en solution.

Les auteurs ont privilégié ces différents choix de modélisation en raison de leur souplesse qui permet de supprimer ou d'ajouter aisément de nouveaux substrats, des fonctions d'inhibition, ou encore des espèces pour rendre compte de compétition pour l'accès aux substrats (*e.g.* les sulfato-réductants) (IWA, 2005). L'incorporation des étapes d'hydrolyse et de solubilisation permet par exemple de représenter le recyclage de la biomasse morte, ou l'interconnexion du modèle ADM1 avec un modèle à boue activée (Rosen et al., 2006 ; Volcke et al., 2006).

3.3 Modèle AM2

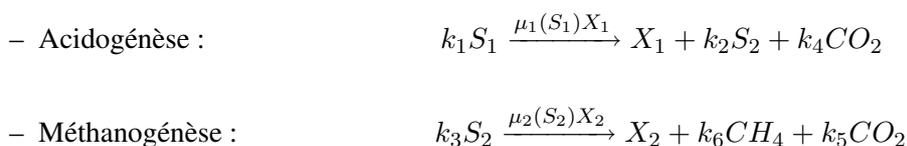
La signification de l'ensemble des variables et des paramètres est donnée dans la nomenclature en annexe (p. 204).

3.3.1 Présentation du modèle

Notre objectif était d'utiliser un modèle simple pouvant être analysé mathématiquement pour déduire des observateurs et des lois de commande pour les digesteurs anaérobies.

Le modèle AM2 (Bernard et al., 2001) fut développé dans le cadre du projet européen AMOCO, sur la modélisation et le contrôle de procédés de digestion anaérobie. Ce modèle à bilan de masse dérive du modèle pour le réacteur infiniment mélangé présenté dans Bastin et Dochain (1990), mais il introduit un paramètre supplémentaire qui permet de rendre compte de l'attachement des biomasses sur le support du digesteur.

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



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

Durant la première étape la biomasse acidogène (X_1) transforme le substrat organique *soluble* S_1 (la DCO hors AGV) en dioxyde de carbone et en AGV (S_2). Par rapport au modèle ADM1, cela reviendrait à regrouper les voies métaboliques [1], [2], [3], [4], [5] (figure 3.3) en une seule réaction. Le modèle AM2 ne fait pas la distinction entre les différents AGV, et une seule variable S_2 les englobe. Au cours de la deuxième étape les bactéries méthanogènes (X_2) consomment les AGV et les transforment en méthane et CO_2 . Cette réaction correspond à la méthanogénèse acétotrophe dans le modèle ADM1 (voie métabolique [6] de la figure 3.3). Ici la production et la consommation d'hydrogène au cours du

processus global ne sont pas représentées.

La cinétique de croissance des bactéries acidogènes est représentée par l'équation de Monod (3.2), tandis que l'inhibition de la croissance des méthanogènes par les fortes concentrations d'AGV obéit à une cinétique de Haldane (3.1).

Compte tenu du caractère très peu soluble du méthane, les auteurs ont choisi de ne représenter que le transfert de CO₂ entre la phase liquide et la phase gazeuse. Pour cela ils utilisent également une relation basée sur la théorie des deux films (équation 3.11).

3.3.2 Equations du modèle

On considère le vecteur d'état $\xi = (X_1, X_2, Z, S_1, S_2, C)^T$. Le système différentiel qui en découle s'écrit pour un réacteur à lit fixe (Bernard et al., 2001) :

$$\dot{X}_1 = (\mu_1(S_1) - \alpha D) X_1 \quad (3.12)$$

$$\dot{S}_1 = D(S_{1in} - S_1) - k_1 \mu_1(S_1) X_1 \quad (3.13)$$

$$\dot{X}_2 = (\mu_2(S_2) - \alpha D) X_2 \quad (3.14)$$

$$\dot{S}_2 = D(S_{2in} - S_2) + k_2 \mu_1(S_1) X_1 - k_3 \mu_2(S_2) X_2 \quad (3.15)$$

$$\dot{Z} = D(Z_{in} - Z) \quad (3.16)$$

$$\dot{C} = D(C_{in} - C) - q_c(\xi) + k_4 \mu_1(S_1) X_1 + k_5 \mu_2(S_2) X_2 \quad (3.17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1(S_1) = \bar{\mu}_1 \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} \quad (\text{Monod}) \\ \mu_2(S_2) = \bar{\mu}_2 \frac{S_2}{S_2 + K_{S2} + \frac{S_2^2}{K_{I2}}} \quad (\text{Haldane}) \\ q_C(\xi) = k_L a [C + S_2 - Z - K_H P_C(\xi)] \\ q_M(\xi) = k_6 \mu_2(S_2) X_2 \\ P_C(\xi) = \frac{\phi - \sqrt{\phi^2 - 4K_H P_T (C + S_2 - Z)}}{2K_H} \\ \phi = C + S_2 - Z + K_H P_T + \frac{k_6}{k_L a} \mu_2(S_2) X_2 \\ Bic = Z - S_2 \\ CO_2 = C - Z + S_2 \\ pH(\xi) = -\log_{10} \left(K_b \frac{C - Z + S_2}{Z - S_2} \right) \end{array} \right. \quad (3.18)$$

Le pH dans le système (3.18) est calculé à partir de l'équilibre acide/base du couple des bicarbonates. Selon l'équation (1.26), pour un pH proche de la neutralité où l'ensemble des AGV sont sous forme non-dissociée, l'alcalinité Z se réduit à la somme des bicarbonates et des AGV. La concentration en CO₂ dissous est calculée à partir du carbone inorganique dissous, des AGV et de l'alcalinité. La teneur du

biogaz en CO₂ est calculée à partir des sorties q_c et q_m du système 3.18 :

$$\%CO_2 = \frac{k_{La} \left[C + S_2 - Z - \frac{\phi - \sqrt{\phi^2 - 4K_H P_T (C + S_2 - Z)}}{2} \right]}{k_{La} \left[C + S_2 - Z - \frac{\phi - \sqrt{\phi^2 - 4K_H P_T (C + S_2 - Z)}}{2} \right] + k_6 \mu_2 (S_2) X_2} \quad (3.19)$$

3.4 Discussion

3.4.1 Choix d'un niveau de description et complexité associée

Le tableau 3.1 présente de façon synthétique les différences de complexité des modèles AM2 et ADM1. Le choix d'omettre dans le modèle AM2 certaines voies métaboliques comme la dégradation des acides aminés, ou l'acétogénèse et la méthanogénèse hydrogénotrophe permet d'obtenir une structure très synthétique. Cependant cette simplicité a un certain prix, puisque ce modèle se limite à des alimentations simples (uniquement 2 substrats).

TAB. 3.1 – Différences de complexité des modèles ADM1 et AM2

	ADM1	AM2
Processus	5 ◇ solubilisation ◇ hydrolyse ◇ acidogénèse ◇ acétogénèse ◇ méthanogénèse	2 ◇ acidogénèse ◇ méthanogénèse
Biomasses	7	2
Réactions	19	2
Paramètres	86	13
Sorties	32	8

La très grande différence entre ces deux modèles soulève la question de la légitimité et de l'utilité d'un modèle simple face à des modèles plus complets. Notre objectif étant de modéliser la production de biogaz, et plus particulièrement la production de méthane, les étapes intermédiaires revêtent une importance moindre que l'étape finale de méthanogénèse, et l'utilisation d'un modèle simple comme AM2 peut se justifier. Par ailleurs Bernard et al. (2006a) ont montré que dans de nombreux cas, des modèles aussi simples que le modèle de Andrews (1968) étaient suffisants pour prédire correctement un certain nombre de variables.

Enfin si les équations des modèles présentées permettent de calculer la teneur en CO₂ comme une fonction complexe des variables du système (voir équation 3.19), la complexité de l'expression obtenue

nue rend son analyse délicate et il est difficile d'identifier le lien entre cette sortie des modèles et les conditions opérationnelles.

3.4.2 Limites des modèles : la modélisation des transferts gazeux

D'une manière générale, les fermenteurs sont des procédés complexes qui peuvent impliquer trois phases :

- liquide (composés dissous),
- solide (biomasse, agrégats, supports de croissance,...),
- et gazeuse.

Les différents gaz étant produits et consommés par divers microorganismes, les transferts gazeux jouent un rôle important dans la croissance bactérienne. Par exemple, le transfert inter-espèces du dihydrogène est essentiel, compte tenu de la faible pression partielle en H_2 qui doit être maintenue pour permettre le bon déroulement du procédé. Robinson et Tiedje (1982) ont montré que le transfert d' H_2 constituait l'étape limitante dans la croissance des bactéries méthanogènes hydrogénotrophes. Buffière et al. (1998) ont prouvé que les transferts de masse influençaient la répartition des microorganismes dans un biofilm, et pouvaient conduire à une stratification de celui-ci.

Par ailleurs les transferts gazeux ont une incidence sur le procédé (Pauss et al., 1990) puisque :

- le pH est influencé par la concentration en CO_2 dissous qui participe au pouvoir tampon,
- le débit de gaz contribue au mélange et donc à l'homogénéité du milieu.

Différents auteurs dont Bailley et Ollis (1986) ont représenté de façon théorique les transferts entre les phases liquide et gazeuse dans les bioprocédés. Dans le domaine du traitement de l'eau, ces différents travaux ont été essentiellement appliqués aux procédés à boues activées où le transfert de l'oxygène d'une phase à une autre est un paramètre crucial (Spanjers et al., 2002). L'hypothèse généralement admise en digestion anaérobie est que le dihydrogène et le méthane sont très peu solubles, et qu'ils se retrouvent instantanément dans la phase gazeuse (Merkel et Krauth, 1999) et seule la dynamique de transfert du CO_2 est étudiée.

Le phénomène physique à l'origine de la formation des bulles de gaz ne sont généralement pas considérés, et les échanges gazeux sont donc représentés de manières simples dans les modèles comme ADM1 et AM2 ; le coefficient de transfert $k_L a$, de même que les débits molaires de gaz sont des valeurs moyennées sur l'ensemble de la colonne d'eau. Le coefficient $k_L a$ est un paramètre fixé, bien qu'il dépende dans la réalité des paramètres opératoires comme les débits de recirculation ou de gaz (Kouakou et al., 2005). Frigon et Guiot (1995) ont ainsi montré que l'augmentation du débit de gaz améliorerait le transfert du dihydrogène dans un fermenteur.

Mieux modéliser ce paramètre constitue un enjeu de taille en vue d'améliorer la production de biogaz, mais surtout pour prédire plus précisément les proportions de chacun des gaz. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, une meilleure prédiction de la qualité du biogaz produit par un méthaniseur est une étape essentielle pour une valorisation efficace du biométhane.

Dans le chapitre suivant nous cherchons à développer un modèle général de digestion anaérobie avec des caractéristiques similaires à celles du modèle AM2, mais où le calcul de la qualité du biogaz serait plus simple. Pour cela nous proposons un modèle mécaniste pour calculer le coefficient $k_L a$ et ainsi mieux représenter les échanges gazeux dans le digesteur.

Chapitre 4 :

Construction d'un modèle d'échange gazeux dans un digesteur

Contenu du chapitre

4.1	Introduction	81
4.2	Modèle de création et d'évolution des bulles dans un méthaniseur	81
4.2.1	Equations d'évolution de la taille des bulles	81
4.2.2	Equations de nucléation et détachement des bulles	83
4.2.3	Débit molaire de CO ₂ et coefficient $k_L a$ moyen	84
4.2.4	Résultats et discussion	85
4.3	Modèle réduit d'échanges gazeux	87
4.4	Résultats	88
4.4.1	Modification de l'équation de transfert liquide/gaz du modèle AM2 : le modèle AM2G	88
4.4.2	Application aux données	89
4.5	Discussion & Conclusion	89

4.1 Introduction

Le coefficient volumique de transfert liquide/gaz $k_L a$ se définit comme le produit d'une vitesse de transfert k_L et d'une surface d'échange a . Dans le cas d'un digesteur anaérobie, cette surface d'échange entre les phases liquide et gazeuse correspond à la surface totale des bulles formées au sein du réacteur à laquelle s'ajoute la surface libre de la colonne d'eau. La vitesse k_L dépend principalement du gaz, tandis que la surface a varie avec la nature de la phase liquide et avec le débit de biogaz (Pauss et al., 1990 ; Merkel et Krauth, 1999).

En vue d'estimer la surface a et ainsi calculer le coefficient $k_L a$, nous mettons en place un modèle de création de bulles et d'évolution de leur taille au sein de la colonne d'eau. A partir de la concentration des gaz dans la bulle et en prenant en compte la vitesse ascensionnelle de la bulle, les flux totaux en surface de méthane et de dioxyde de carbone pourront être calculés.

4.2 Modèle de création et d'évolution des bulles dans un méthaniseur

Une version préliminaire de ce travail a fait l'objet d'un article (Hess et Bernard, 2006) et d'une présentation orale lors de la conférence Mathmod 2006. Dans un souci de synthèse nous présentons ici les principales hypothèses et les étapes essentielles du modèle. Pour davantage de détails nous renvoyons le lecteur à l'article présenté à la conférence Mathmod2006 (qui est joint en annexe).

4.2.1 Equations d'évolution de la taille des bulles

Nous considérons une colonne circulaire de hauteur H , ayant un volume effectif V_R . Nous étudions l'évolution de bulles de gaz isolées dans un flux laminaire isotherme, c'est à dire que l'on considère qu'une éventuelle recirculation de la phase liquide ne crée pas de turbulence au sein de la colonne d'eau. Une bulle créée à l'altitude z_0 est décrite à l'altitude z par son rayon $r_B(z, z_0)$ (le volume est noté V_B), sa concentration molaire en chacun des gaz $N_{CH_4}(z, z_0)$ et $N_{CO_2}(z, z_0)$, ainsi que sa pression interne $P_B(z, z_0)$. Nous étudions la dynamique des bulles en considérant les hypothèses suivantes :

Cadre d'étude 1 *Dynamique d'évolution des bulles*

1. Les bulles sont créées à partir du dioxyde de carbone dissous et le méthane est immédiatement incorporé dans celles-ci.
2. Après leur nucléation, les bulles n'échangent plus de méthane avec le milieu.
3. Le taux de production de méthane et la concentration en CO_2 ($CO_{2,d}$) sont homogènes dans l'ensemble du digesteur.

4. Les processus physiques sont beaucoup plus rapides que les processus biologiques qui sont considérés être à l'équilibre ; les bulles atteignent donc instantanément leur vitesse ascensionnelle finale.
5. Les bulles sont idéalement sphériques.
6. Les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits.

Remarques :

Nous considérons ici les hypothèses usuelles de la littérature sur les modèles de bulles. Les hypothèses 1 et 2 expriment l'idée que la pression de vapeur saturante du méthane est en générale trop faible pour permettre la formation des bulles, et la nucléation est alors due au CO₂ qui est cent fois plus soluble. Compte tenu de la faible solubilité du méthane, ce dernier est immédiatement incorporé dans les noyaux nouvellement formés, et par la suite les bulles n'incorporent que du CO₂ au cours de leur ascension. L'hypothèse 3 signifie que le mélange du milieu en assure l'homogénéité. Elle reste valable si le gradient de biomasse attachée n'est pas trop important selon la hauteur du réacteur, c'est à dire si la biomasse est uniformément répartie selon la hauteur.

La pression interne d'une bulle P_B s'exprime à partir de l'équation de Young-Laplace :

$$P_B = P_L + \frac{2\sigma}{r_B}, \quad (4.1)$$

où σ représente la tension de surface et P_L la pression de la phase liquide à une altitude z (c.f équation 4.5).

Sous l'effet des transferts liquide/gaz, le contenu N_B des bulles va évoluer. Selon l'hypothèse 3, seuls les échanges de CO₂ sont à prendre en compte, et le flux molaire est lié au gradient entre la concentration du dioxyde de carbone dans la phase liquide $CO_{2,d}$ et la concentration $K_{HCO_2}P_{CO_2}$ qui serait obtenue à l'équilibre selon la loi de Henry.

Les équations de base pour décrire l'évolution des bulles s'écrivent comme suit :

$$\dot{N}_B = \dot{N}_{CO_2} = 4\pi r_B^2 k_{L0} (CO_{2,d} - K_{HCO_2}P_{CO_2}) \quad (4.2)$$

$$\nu_b(r_B) = \frac{2}{9} g \frac{r_B^2}{\mu_L} \rho_L \quad (4.3)$$

$$P_B V_B = N_B R T \quad (4.4)$$

$$P_B = \underbrace{P_T + \rho_L g (H - z)}_{P_L} + \frac{2\sigma}{r_B} \quad (4.5)$$

La vitesse ascensionnelle finale des bulles $\nu_B(r_B)$, résulte de l'équilibre entre la poussée d'Archimède et les forces de frottements (Di Marco et al., 2003). On considère la loi de Stokes (équation 4.3) pour représenter cette vitesse¹. Cette relation correspond à l'application de la formule généralisée de

¹Notons qu'en toute rigueur la formule de Stokes fait apparaître la différence de masse volumique $\Delta\rho (\rho_l - \rho_g)$; compte tenu des écarts importants d'ordre de grandeur entre les masses volumiques du gaz et celle de la phase liquide, la masse volumique du gaz peut être négligée.

Hadamard-Rybczynski pour des bulles "sales", c'est à dire se comportant au cours de leur ascension comme une sphère rigide. (Liger-Belair, 2002) estime que dans des milieux "naturels", les bulles sont rapidement contaminées par les molécules tensio-actives, et leur comportement s'apparente à celui d'une sphère rigide. De plus Leifer et Patro (2002) expliquent que le modèle des bulles "propres", où l'interface liquide/gaz est mobile, correspond à un environnement exempt de toute contamination. Ces conditions sont très rarement réunies pour les expériences en laboratoire, et de ce fait cette modélisation est peu adaptée aux effluents réels n'ayant subi aucun traitement. Notons que ce choix ne modifie en rien le comportement global du modèle, et que seul le rapport $\frac{2}{9}$ serait multiplié par trois².

Du fait des flux de CO₂ et de l'évolution de la pression hydrostatique P_L , le rayon d'une bulle évoluera au cours de son ascension. On dérive des équations (4.2, 4.3, 4.4, 4.5), le système (4.6) qui décrit l'évolution d'une bulle isolée avec l'altitude z .

$$\begin{cases} \frac{\partial N_{CO_2}}{\partial z} = \frac{18\pi\mu_L k_{L0}}{g\rho_L} \left(CO_{2,d} - K_{HCO_2} \frac{N_{CO_2} RT}{V_B} \right) \\ \frac{\partial r_B}{\partial z} = \frac{3}{3P_B - \frac{2\sigma}{r_B}} \left[\frac{18\pi\mu_L k_{L0} RT}{g\rho_L} \left(CO_{2,d} - K_{HCO_2} \frac{N_{CO_2} RT}{V_B} \right) + \frac{r_B}{3} \rho_L g \right] \end{cases} \quad (4.6)$$

4.2.2 Equations de nucléation et détachement des bulles

Pour intégrer le système (4.6) il est nécessaire de connaître l'état initial d'une bulle, c'est-à-dire les caractéristiques du noyau au moment de sa création. La nucléation est un sujet complexe (Shah et al., 1998 ; Delale et al., 2003) et la formation d'une bulle dépend de nombreux facteurs dont les impuretés dans le milieu qui sont difficilement modélisables.

En première approximation nous considérons une hypothèse de nucléation homogène, c'est à dire que les bulles se forment dans le coeur de phase du liquide (Liger-Belair, 2002).

Cadre d'étude 2 Rayon critique de nucléation

Seules les bulles ayant un rayon initial supérieur au rayon critique de formation du noyau, donné par la relation de Young-Laplace, pourront croître, les autres s'effondreront.

Sous cette hypothèse, les conditions initiales sont données par les équations suivantes.

$$r_B^*(z_0) = \frac{2\sigma}{P_{CH_4}^* - P_L(z_0)}, \text{ et } N_{CH_4}^*(z_0) = \frac{P_{CH_4}^* V_B^*(z_0)}{RT}$$

où $P_{CH_4}^*$ est la pression de vapeur saturante pour le méthane.

Les hypothèses du Cadre d'étude 2 peuvent cependant sembler abusives en deux points :

1. En pratique les bulles se forment sur la paroi du réacteur mais peuvent ne pas se détacher immédiatement (Liger-Belair, 2002).
2. Les bulles peuvent ne pas atteindre instantanément leur vitesse terminale d'ascension (Di Marco et al., 2003).

²dans l'article (Hess et Bernard, 2006), les calculs ont été réalisés en considérant la formule pour les bulles propres. Les formules diffèrent donc légèrement sans que cela change les résultats.

Nous complétons alors ces hypothèses, en supposant que la bulle se forme en contact avec la paroi du digesteur et reste attachée jusqu'à ce que son rayon (et donc sa flottabilité) soit suffisant pour équilibrer les autres forces, et lui permettre ainsi de "détacher". Au cours de cette phase de croissance, les bulles incorporent également du CO_2 dissous (*c.f.* figure 4.1). Les conditions initiales sont dans ce cas données par le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_B(z_0, z_0) = \max\left(3\sqrt{\frac{3F_B}{4\pi\rho_L g}}, r_B^*(z_0)\right) \\ r_B^*(z_0) = \frac{2\sigma}{P_{CH_4}^* - P_L(z_0)} \\ N_{CO_2}(z_0, z_0) = N_B(0, z_0) - N_{CH_4}^* = \frac{P_B(z_0, z_0)}{RT} \frac{4}{3}\pi r_B^3(z_0, z_0) - N_{CH_4}^*(z_0) \\ P_B(z_0, z_0) = P_T + \rho_L g(H - z) + \frac{2\sigma}{r_B(z_0, z_0)} \end{array} \right. \quad (4.7)$$

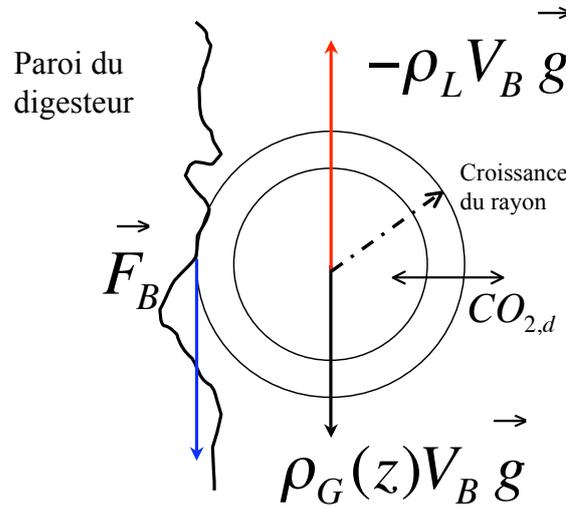


FIG. 4.1 – Evolution du noyau d'une bulle jusqu'à son détachement.

En intégrant le système (4.6) avec les conditions initiales définies par (4.7), nous pouvons calculer à l'altitude z la composition $N_B(z, z_0)$ ainsi que le rayon $r_B(z, z_0)$ d'une bulle formée à l'altitude z_0 .

Remarque :

Si l'on considère que la force d'attachement \vec{F}_B est homogène sur la hauteur du digesteur, alors le rayon initial minimal est identique quelle que soit l'altitude à laquelle a lieu la nucléation, mais le contenu initial des bulles dépendra de l'altitude z_0 . Seules les bulles créées avec un rayon inférieur au rayon minimal resteront attachées et grossiront ; Certaines bulles seront donc libérées sans avoir incorporé de CO_2 .

4.2.3 Débit molaire de CO_2 et coefficient $k_L a$ moyen

D'après les hypothèses formulées précédemment le taux de nucléation est lié au taux de production de méthane par unité de hauteur, $\frac{q_{CH_4}^T}{H}$, où $q_{CH_4}^T$ est le débit molaire total de méthane. Le contenu d'une

bulle créée à l'altitude z_0 valant $N_{CH_4}^*(z_0)$, nous exprimons le taux de production de bulles à l'altitude z_0 par :

$$b(z_0) = \frac{q_{CH_4}^T}{N_{CH_4}^*(z_0)H}$$

A la hauteur z , le débit molaire de CO_2 du aux bulles créées à l'altitude z_0 , est donné par la relation suivante :

$$q_{CO_2}(z, z_0) = N_C(z, z_0)b(z_0) \quad (4.8)$$

Le débit molaire de CO_2 au sommet de la colonne s'obtient en intégrant l'équation (4.8) selon la hauteur du réacteur :

$$q_{CO_2}^T = \int_0^z q_{CO_2}(z, z_0)dz_0 = \int_0^z N_C(z, z_0)b(z_0)dz_0 \quad (4.9)$$

L'équation (4.9) permet également de calculer la pression partielle P_{CO_2} au sommet du digesteur, à partir des débits de gaz $q_{CO_2}^T$ et $q_{CH_4}^T$ et de la pression dans le dôme du réacteur.

Nous estimons alors une valeur moyenne pour le coefficient de transfert volumique k_La :

$$\overline{k_La} = \frac{q_{CO_2}^T}{V_R (CO_{2,d} - K_{HCO_2}P_{CO_2})} \quad (4.10)$$

4.2.4 Résultats et discussion

De nombreux auteurs ont montré un lien entre la vitesse du gaz en surface et le coefficient de transfert k_La (Frigon et Guiot, 1995 ; Merkel et Krauth, 1999 ; Kouakou et al., 2005). Afin de vérifier cette relation nous avons estimé un coefficient de transfert volumique k_La pour des données acquises sur le lit pilote du LBE. A partir des mesures du débit molaire de CO_2 (q_{CO_2}) et de la pression partielle P_C , nous estimons le coefficient de transfert macroscopique comme suit :

$$k_La = \frac{q_{CO_2}}{V_R (CO_2 - K_H P_C)} \quad (4.11)$$

Une régression linéaire permet de comparer le k_La au débit total de gaz ($q_{CO_2} + q_{CH_4}$).

Remarque :

Ici on considère que les changements du débit de CO_2 (q_{CO_2}) dans le digesteur se répercutent instantanément dans toute la phase gazeuse, et la mesure estimée à l'aide du débitmètre correspond bien à ce qui est produit dans le digesteur. En toute rigueur il faudrait prendre en compte le ciel gazeux du digesteur qui constitue un réservoir supplémentaire, ce qui implique un retard entre les changements dans le digesteur et ce qui est mesuré en phase gazeuse.

Les points de la figure 4.2 ont été obtenus en calculant le coefficient $\overline{k_La}$ à l'aide des équations (4.10) et (4.9) pour différents couples ($CO_{2,d}$, $q_{CH_4}^T$). La comparaison des figures 4.2 et 4.3 révèle des similitudes qualitatives entre le coefficient de transfert calculé par le modèle et celui estimé à partir de données obtenues sur le digesteur pilote : tous deux montrent une relation positive à tendance linéaire avec le débit de biogaz. La gamme de valeurs balayées par le modèle $\overline{k_La}$ ([3,35-11,13] jours⁻¹) est

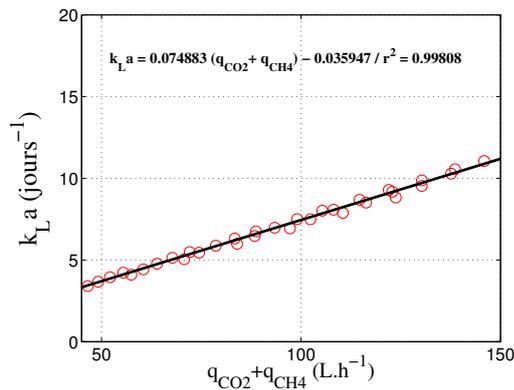


FIG. 4.2 – Relation entre le coefficient $k_L a$ volumique et le débit total de gaz, simulée pour plusieurs concentrations en CO_2 dissous ($\text{CO}_{2,d}$) et plusieurs taux de production de bulles.

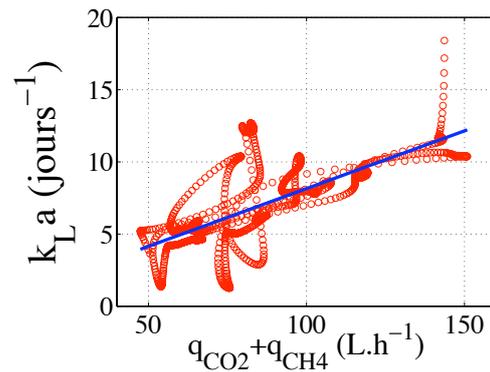


FIG. 4.3 – Relation entre le coefficient $k_L a$ volumique et le débit de gaz, calculée à partir de données obtenues sur le réacteur pilote.

proche de celle estimée à partir des données ($[1,26-18,5]$ jours $^{-1}$). Les pentes des régressions linéaires sont sensiblement les mêmes dans les deux cas (0,074 pour le modèle et 0,079 pour les données).

Une étude de sensibilité montre que les paramètres influençant le plus la valeur du $k_L a$ sont la viscosité dynamique μ_L et la tension de surface σ ; le coefficient $k_L a$ est croissant avec μ_L et décroissant avec σ . En effet si la viscosité μ_L augmente, la vitesse d'ascension des bulles diminuera (équation 4.3), et schématiquement, les bulles disposeront de plus de temps pour incorporer le CO_2 dissous, ce qui expliquerait un coefficient $k_L a$ plus élevé. La tension de surface σ influence quant à elle le rayon des bulles ; le système (4.7) montre que le rayon critique de nucléation $r_B^*(z_0)$ est décroissant avec σ , et une tension de surface plus élevée implique donc des bulles plus petites ce qui se traduit par une surface d'échange moindre. Ces conclusions sont conformes avec celles de Merkel et Krauth (1999), qui indiquent que la surface d'échange a varie avec la nature de la phase liquide, et plus particulièrement qu'elle augmente lorsque la tension de surface décroît.

La relation que nous obtenons entre le $k_L a$ et le débit de biogaz Q_G est confirmée par ce qui peut être observé en pratique (figure 4.3) et que d'autres auteurs ont exhibé avant nous (Frigon et Guiot, 1995 ; Kalyuzhnyi et al., 2001b). Signalons la différence avec les modèles de la littérature qui considèrent le plus souvent une relation de la forme :

$$k_L a = f(Q_G^\beta)$$

où le paramètre β vaut généralement entre 0,4 et 0,7. Dans notre cas la corrélation entre les valeurs calculées du $\overline{k_L a}$ et le débit simulé de biogaz ($q_{\text{CO}_2} + q_{\text{CH}_4}$) s'est révélée être meilleure pour un exposant égal à un, et nous avons opté pour ce modèle plus simple. Ce choix est par ailleurs renforcé par les travaux de Merkel et Krauth (1999) qui avaient également observé une faible sensibilité du $k_L a$ au paramètre β , et en avaient conclu qu'une relation linéaire suffisait à représenter le lien entre le coefficient de transfert

et le débit de gaz.

Ces conclusions impliquent que le coefficient $k_L a$ ne devrait pas être considéré comme constant, mais proportionnel au débit de gaz. La non prise en compte de cette relation peut conduire à de mauvaise prédiction des débits de gaz dans les régimes extrêmes (faible ou forte production de gaz) comme ont pu le montrer Merkel et Krauth (1999).

Cependant l'incorporation de ce modèle détaillé dans un modèle général de digestion anaérobie peut s'avérer complexe et lourde compte tenu du nombre de paramètres impliqués. De plus ce modèle fait intervenir un système d'équations aux dérivées partielles, ce qui impliquerait de complexifier les modèles généraux afin d'inclure la dimension verticale. Enfin ce modèle complet ne permet pas non plus d'identifier simplement les paramètres influençant le coefficient $k_L a$. Nous choisissons alors de développer un modèle plus simple mais gardant le même comportement global.

4.3 Modèle réduit d'échanges gazeux

Le modèle établi à la section précédente identifie clairement un lien entre le débit de biogaz et le coefficient de transfert $k_L a$. En vue de simplifier le modèle détaillé pour incorporer le calcul du coefficient $k_L a$ dans les modèles de digestion anaérobie, nous étudions l'évolution d'un train de bulles. Nous formulons les hypothèses suivantes pour l'ensemble du train de bulles.

Cadre d'étude 3 *Modèle réduit de coefficient de transfert liquide/gaz*

1. *Les bulles ont toutes la même **taille moyenne**,*
2. *Le **contenu moyen** est le même pour toutes les bulles ; il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu au cours de l'ascension,*
3. *La **vitesse ascensionnelle moyenne** des bulles est liée à son rayon.*
4. *Le débit de gaz est connu (ou mesuré).*

Notre objectif est de relier le $k_L a$ au débit de gaz comme précédemment. La vitesse ascensionnelle des bulles, ν_B , est donnée par la formule de Stokes (équation 4.3). Nous considérons la surface totale d'échange, S^T , qui est le produit du nombre total de bulles N^T par la surface moyenne d'une bulle S_B ;

$$S^T = N^T \times S_B. \quad (4.12)$$

La fréquence de libération du gaz à l'interface entre la surface de la colonne d'eau et le ciel gazeux du digesteur est fonction de la vitesse du train de bulles et de la hauteur de la colonne ; on note Q_B cette fréquence de "bullage", et elle correspond simplement à l'inverse du temps mis par une bulle pour atteindre la surface :

$$Q_B = \frac{\nu_B}{H}.$$

Le débit des bulles s'exprime alors comme le produit du volume d'une bulle par le taux de production Q_B , et le débit total s'écrit alors :

$$Q_G = N^T Q_B V_B.$$

Cette relation permet d'obtenir le nombre total de bulles,

$$N^T = \frac{Q_G H}{V_B \nu_B} \quad (4.13)$$

A partir des équations (4.12, 4.13), et en notant comme précédemment k_{L0} la vitesse de transfert à l'échelle d'une bulle, le coefficient volumique $k_L a$ s'exprime comme suit :

$$\mathbf{k_L a} = \frac{k_{L0} S^T}{V_R} = k_{L0} \frac{27 \mu_L H}{2 g r_B^3 \rho_L} \frac{Q_G}{V_R}. \quad (4.14)$$

Nous proposons dans la section suivante de modifier le modèle AM2 en incluant l'équation (4.14) pour calculer le coefficient $k_L a$. Les nouvelles équations obtenues sont présentées dans la section suivante.

4.4 Résultats

4.4.1 Modification de l'équation de transfert liquide/gaz du modèle AM2 : le modèle AM2G

Nous considérons l'expression (4.14) obtenue précédemment afin de calculer de manière explicite le $k_L a$ dans les modèles généraux. En combinant cette expression avec l'équation (3.11) du débit molaire de dioxyde de carbone par unité de volume de digesteur, q_C , telle qu'elle apparaît dans les modèles ADM1 et AM2, nous obtenons la relation suivante :

$$Q_C = V_R \frac{RT}{P_T} k_{L0} \frac{27 \mu_L H}{2 g r_B^3 \rho_L} \frac{Q_G}{V_R} \left(CO_2 - K_H \frac{Q_C}{Q_G} P_T \right), \text{ avec } Q_G = Q_C + Q_M$$

La réécriture de cette équation permet d'obtenir le système suivant :

$$Q_C = \frac{RT \gamma CO_2}{P_T + RT \gamma (K_H P_T - CO_2)} Q_M \quad (4.15)$$

$$\%CO_2 = \frac{RT \gamma}{P_T + RT \gamma K_H P_T} CO_2 \quad (4.16)$$

où γ est un paramètre sans dimension : $\gamma = k_{L0} \frac{27 \mu_L H}{2 g r_B^3 \rho_L}$.

Remarque :

Nous exprimons le débit volumique Q_C à partir du débit volumique molaire q_C comme suit :

$$Q_C = V_R \frac{RT}{P_T} q_C, \quad \frac{RT}{P_T} \text{ étant le volume molaire.}$$

Pour obtenir les équations, nous avons également supposé que le biogaz était uniquement composé de CH_4 et de CO_2 . Dans ce cas la pression partielle de CO_2 se calcule à partir des débits de gaz ;

$$P_C = \frac{Q_C}{Q_C + Q_M} P_T.$$

Nous choisissons de remplacer dans le modèle AM2 l'équation du débit molaire q_C , par la nouvelle équation (4.15). Nous nommons le modèle complet obtenu AM2G. L'évaluation de ses performances et sa comparaison au modèle d'origine AM2 seront abordé dans la partie 5.5.2.

4.4.2 Application aux données

Nous illustrons sur la figure 4.4 l'application de l'équation (4.16) aux données des séries 1 et 3 (tableau 5.1 et 5.2) obtenues sur le digesteur pilote du LBE.

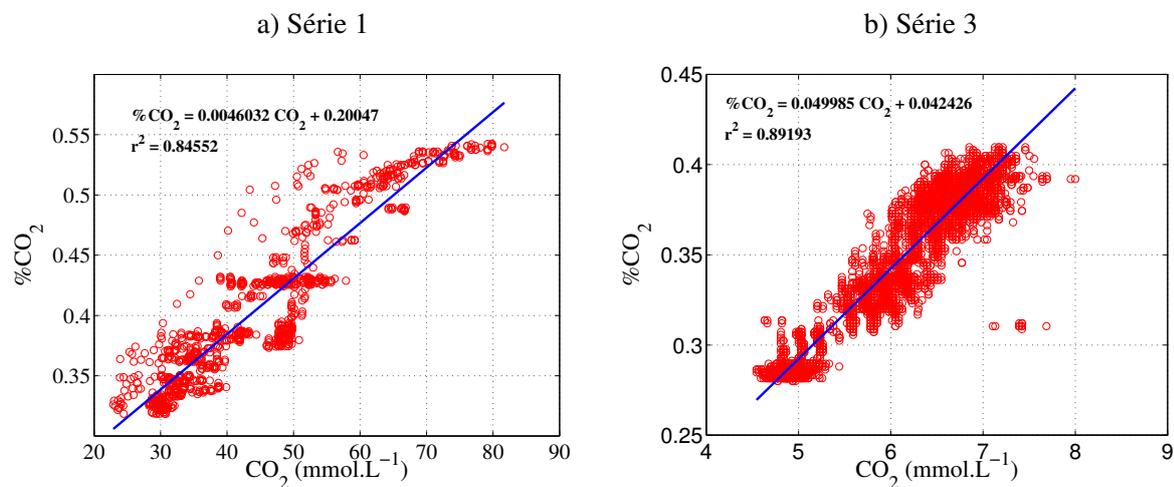


FIG. 4.4 – Relation entre la qualité du biogaz (% CO_2) et le CO_2 dissous pour a) la série 1, b) la série 3.

La figure montre pour chaque série de données une très bonne corrélation entre le CO_2 dissous et le pourcentage de CO_2 dans le biogaz, les coefficients de corrélation étant de 84% pour la série 1 et 89% pour la série 3. Les pentes ne sont cependant pas identiques dans les deux cas ; la pente de la série 1 (0,0046) est très éloignée du coefficient $\frac{1}{K_H P_T}$ que l'on obtiendrait avec la relation de Henry à l'équilibre :

$$\%CO_2 = \frac{CO_2}{K_H P_T} \quad (4.17)$$

$\frac{1}{K_H P_T}$ est de l'ordre de 0,047. Pour la série 3 la pente (0,05) est dix fois supérieure à celle pour la série 1, c'est à dire qu'elle se rapproche de la valeur du rapport $\frac{1}{K_H P_T}$.

Les gammes des valeurs explorées par le pourcentage de CO_2 sont similaires pour les deux expériences et la différence principale entre ces séries est la concentration en CO_2 dissous, qui est beaucoup plus élevée dans le cas de la série 1 (environ cinq fois supérieure).

4.5 Discussion & Conclusion

Nous retrouvons bien avec l'équation (4.14) la relation linéaire entre le coefficient de transfert $k_L a$ et le débit de biogaz, que nous avons obtenue avec le modèle détaillé. Nous remarquons également que

le modèle réduit fait intervenir moins de paramètres que le modèle mécaniste présenté dans la section 4.2 ; entre autres la pression de vapeur saturante du méthane, ou la tension de surface de la phase liquide n'interviennent pas dans ce modèle simplifié.

Son comportement qualitatif est cependant similaire à celui du modèle complet de nucléation et d'évolution des bulles de gaz ; nous retrouvons bien que le coefficient $k_L a$ est croissant avec la viscosité μ_L . Le $k_L a$ est par ailleurs décroissant avec le rayon moyen des bulles r_B , caractéristique que l'on peut rapprocher de l'influence de la tension de surface σ dans le modèle mécaniste ; nous avons établi qu'une tension de surface élevée entraînait un faible rayon pour les bulles de gaz et de ce fait un coefficient de transfert plus faible.

La formulation de ce modèle simplifié offre la possibilité d'inclure dans un modèle général de digestion anaérobie, une représentation plus exacte du coefficient de transfert $k_L a$, plutôt que de le considérer comme un paramètre fixé.

De précédents travaux (McCarty, 1964 ; Pind et al., 2003 ; Gunnar Jantsch et Mattiasson, 2004) ont évoqué un lien entre le CO_2 dissous et la qualité du biogaz mais sans l'identifier ; McCarty (1964) relie bien la concentration en acide carbonique au pourcentage de CO_2 dans le gaz mais sans préciser la nature de cette dépendance.

Les valeurs des pentes des régressions linéaires entre le CO_2 dissous et le $\% \text{CO}_2$ semblent indiquer que pour des faibles concentration en CO_2 dissous, la phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse et la relation entre le CO_2 dissous et le $\% \text{CO}_2$ du biogaz est proche de la relation de Henry (pente très proche du rapport $\frac{1}{K_H P_T}$), tandis que pour un liquide saturé en CO_2 , les transferts liquide/gaz sont éloignés de cet équilibre. Afin de vérifier cette tendance nous avons sélectionné dans la base de données du LBE, des séries de données présentant des caractéristiques similaires à celles de séries 1 et 3, et nous leur avons appliqué la relation (4.16). Les résultats obtenus ont permis de confirmer nos observations concernant le lien entre la concentration en CO_2 dissous et l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse.

Nous montrons avec l'équation (4.16), que le lien entre la teneur du biogaz en CO_2 et le CO_2 dissous est positif à tendance linéaire. Par ailleurs cette relation est **différente** de ce que l'on obtiendrait à **l'équilibre** avec la relation de Henry (équation 4.17). L'équation proposée s'apparente donc bien à un modèle de transfert dynamique et non à un simple modèle à l'équilibre.

De plus les nouvelles équations pour le débit de CO_2 (équation 4.15) et pour la qualité du biogaz (équation 4.16) découlent simplement de l'incorporation du calcul du $k_L a$ dans l'expression du débit Q_C . Or cette équation est similaire dans la plupart des modèles de digestion anaérobie (Graef et Andrews, 1973 ; Bernard et al., 2001 ; Batstone et al., 2002). L'approche proposée est en cela **générique** et elle pourrait être étendue à d'autres modèles.

Plusieurs auteurs (Pauss et al., 1990 ; Frigon et Guiot, 1995 ; Yu et al., 2006) ont montré que l'hypothèse usuelle d'un transfert instantané du H_2 et du CH_4 vers la phase gazeuse était exagérée au vu des concentrations dissoutes mesurées pour ces deux composés. Frigon et Guiot (1995) montrent également que le coefficient de transfert pour le dihydrogène augmente avec le débit de biogaz. Compte tenu de l'in-

fluence de la pression partielle p_{H_2} sur le bon déroulement de la fermentation, il serait donc préférable d'inclure un modèle de $k_L a$ pour l'hydrogène. Ce choix permettrait d'améliorer l'ADM1 qui considère un même coefficient $k_L a$ pour les échanges de H_2 , CH_4 et CO_2 .

Avec l'équation (4.16) le calcul de la qualité du biogaz dans le modèle AM2G est grandement simplifiée par rapport à l'équation (3.19) pour le modèle AM2. La formulation plus simple de AM2G et le lien direct qui apparaît entre le CO_2 dissous et la qualité du biogaz ouvre de **nouvelles perspectives pour l'analyse mathématique du modèle ce qui permettra de développer des lois de commande pour réguler la qualité du biogaz** (c.f. Chapitre 7.2).

Les modèles de digestion anaérobie existants conduisent à un calcul complexe de la qualité du biogaz (exprimée ici par le pourcentage de CO_2 dans le biogaz). Cette expression, représente toutefois mal les transferts liquide/gaz qui se produisent à travers les bulles créées, et ascendantes dans le réacteur. En proposant un modèle plus fin, nous avons montré que le $k_L a$ était une fonction croissante du débit total de biogaz. Cette relation peut être expliquée par un modèle caricatural, qui conduit alors à un modèle de qualité de biogaz simple à mettre en oeuvre. Le modèle obtenu peut alors être incorporé dans un modèle général de digestion anaérobie.

Ce modèle simple, pour lequel nous montrons que ses performances sont aussi bonnes que le modèle d'origine (voir Section 5.5.2), permettra l'analyse mathématique nécessaire à la mise en place d'un contrôleur (Chapitre 7.2).

Dans la partie suivante nous présentons les résultats du protocole expérimental suivi, ainsi que la calibration des modèles ADM1, AM2 et AM2G sur les données obtenues.

TAB. 4.1 – Définition et ordre de grandeur des paramètres et variables du modèle

Paramètres	Définition	Unités	Ordre de grandeur
$CO_{2,d}$	dioxyde de carbone dissous en phase liquide	mol.m ⁻³	[1-10]
F_B	force d'adhésion à la paroi du digesteur	N	5,15.10 ⁻¹³
H	hauteur du digesteur	m	3,5
K_{HCO_2}	CO ₂ constante de Henry	mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹	2,7.10 ⁻⁴ (de Paus et al. (1990))
k_{L0}	vitesse de transfert du CO ₂	m.s ⁻¹	1.10 ⁻⁴ (de Paus et al. (1990))
g	accélération de la pesanteur	m.s ⁻²	9,81
μ_L	viscosité dynamique	Pa.s	0,727.10 ⁻³ (valeur pour l'eau à 35°C)
$P_{CH_4}^*$	tension de vapeur du CH ₄	Pa	1,45.10 ⁵
R	constante des gaz parfait	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	8,3145
ρ_G	densité du gaz dans une bulle	kg.m ⁻³	[0,5-0,9]
ρ_L	densité du liquide	kg.m ⁻³	1100
σ	tension de surface	N.m ⁻²	2,3
T	température de la phase liquide	K	308
V_R	volume du digesteur	m ³	0,948
z_0	altitude du fond de la colonne	m	0

Variables	Définition	Unités
N_B	nombre de moles dans une bulle	mol
N_{CO_2}	nombre de moles de CO ₂ dans une bulle	mol
N_{CH_4}	nombre de moles de CH ₄ dans une bulle	mol
P_B	pression interne d'une bulle	Pa
P_{CO_2}	pression partielle de CO ₂	Pa
V_B	volume d'une bulle	m ³
ν_b	vitesse d'ascension d'une bulle	m.s ⁻¹
P_L	pression dans la colonne d'eau	Pa
r_B	rayon d'une bulle	m
z	élévation d'une bulle	m

TAB. 4.2 – Paramètres du modèle simplifié de coefficient de transfert liquide/gaz

Paramètres	Définition	Unité
r_B	rayon des bulles	m
ν_B	vitesse ascensionnelle des bulles	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
S_B	surface d'une bulle	m^2
V_B	volume d'une bulle	m^3
N^T	nombre total de bulles	/
S^T	surface totale d'échange	m^2
Q_G	débit volumique de gaz	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
H	hauteur de la colonne d'eau	m
V_R	volume du réacteur	m^3
μ_L	viscosité dynamique de la phase liquide	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ_L	densité de la phase liquide	$\text{kg}\cdot\text{m}^3$

Chapitre 5 :

Résultats expérimentaux et calibration des modèles

Contenu du chapitre

5.1	Protocole expérimental	97
5.1.1	Description des vinasses	97
5.1.2	Alimentation synthétique et conditions opératoires	99
5.2	Résultats	101
5.3	Calibration du modèle ADM1	102
5.3.1	Détermination des paramètres	102
5.3.2	Simulations & discussion	102
5.4	Calibration du modèle AM2	104
5.4.1	Détermination des paramètres	104
5.4.1.1	Paramètres de l'acidogénèse	104
5.4.1.2	Paramètres de la méthanogénèse	105
5.4.1.3	Interprétation des différences de paramètres	106
5.5	Calibration du modèle AM2G	107
5.5.1	Comparaison des équilibres des modèles AM2 et AM2G	107
5.5.2	Comparaison des modèles AM2G/AM2	107
5.6	Discussion & Conclusion	109

5.1 Protocole expérimental

Nous avons défini un protocole expérimental pour étudier l'influence des caractéristiques de l'alimentation, et plus particulièrement de la part des acides gras volatils (AGV) dans la demande chimique en oxygène (DCO), sur la qualité du biogaz (exprimée par le pourcentage de méthane) produit par un réacteur anaérobie.

5.1.1 Description des vinasses

Les caractéristiques des vinasses peuvent varier suivant leur origine, leur âge, ou encore les conditions de stockage. Il n'est pas rare qu'en cours d'expérience la cuve de stockage alimentant le bac de dilution soit changée, et il faut surveiller régulièrement la composition de la vinasse brute pour adapter le système de dilution aux conditions souhaitées.

Les tableaux 5.1, 5.2 résument les caractéristiques des vinasses utilisées pour les premières séries d'expériences (série 1, 2 et 3).

TAB. 5.1 – Caractéristiques des vinasses utilisées au cours de la série 1 d'expériences (avril 2005).

		Série 1				
		Vinasses 1		Vinasses 2		Vinasses 3
Caractéristiques		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Valeur
DCO (g.L^{-1})		43,061	0,6309	41,35	0,05	30
AGV (en g.L^{-1})	acétate	7,079	0,4602	8,722	0,20	6,18
	propionate	0,349	0,028	0,6587	0,07	1,4
	isobutyrate	0,071	0,051	0,219		0,133
	butyrate	0,179	0,019	0,3850	0,08	0,128
	isovalérique			0,188		
	valérique	0,041	0,04			

AGV (g.L^{-1} [équivalent acétate])				
7,55	0,459	9,778	0,31	7,561

AGV (g.L^{-1} [équivalent DCO])				
8,61	0,461	11,7828	0,46	9,367

AGV/DCO		
20%	28,45%	31,22%

Notons que pour l'ensemble de ces vinasses, l'acétate et le propionate constituent les deux AGV majoritaires. Ils contribuent pour plus de 90% à la DCO des AGV. Cependant pour les séries 1 et 2,

TAB. 5.2 – Caractéristiques des vinasses utilisées au cours des expériences de la série 2 (juillet 2005) et de la série 3 (octobre 2005).

		Série 2		Série 3	
Caractéristiques		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
DCO (g.L ⁻¹)		32	0,59	23	
AGV (en g.L ⁻¹)	acétate	3,113	0,055	5,226	0,106
	propionate	0,344	0,021	2,297	0,051
	isobutyrate			0,178	0,043
	butyrate	0,009	0,006	0,509	0,024
	isovalérique	0,004		0,139	0,044
	valérique			0,508	0,075

AGV (g.L ⁻¹ [équivalent acétate])			
3,40	0,076	7,637	0,26

AGV (g.L ⁻¹ [équivalent DCO])			
3,88	0,101	10,23	0,55

AGV/DCO	
20,22%	44,48%

l'acétate est 10 à 20 fois plus concentré que le propionate ; les AGV composant la vinasse étaient donc presque exclusivement de l'acétate. Pour la vinasse de la série 3, ce rapport passe à 1,5.

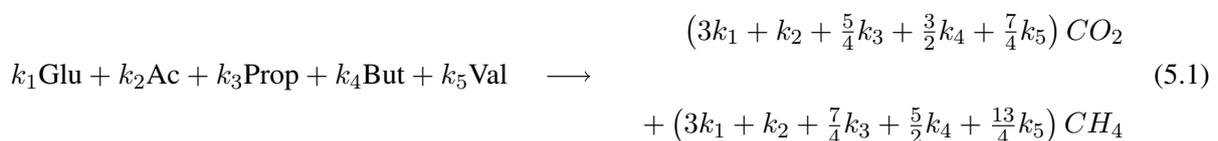
5.1.2 Alimentation synthétique et conditions opératoires

Il est possible de déterminer à partir de l'équation macroscopique de la digestion anaérobie (3.5, page 68) proposée par Buswell, la qualité théorique du biogaz qui serait produit au cours de la dégradation complète des différents substrats présents dans les vinasses ; AGV et sucres¹ :

TAB. 5.3 – Qualité théorique du biogaz produit selon l'équation de Buswell

Produits		Réaction	Qualité du biogaz
Glucose (Glu)	$C_6H_{12}O_6$	$\longrightarrow 3 CO_2 + 3 CH_4$	50%
Acétate (Ac)	$C_2H_4O_2$	$\longrightarrow CO_2 + CH_4$	50%
Propionate (Prop)	$C_3H_6O_2 + \frac{1}{2} H_2O$	$\longrightarrow \frac{5}{4} CO_2 + \frac{7}{4} CH_4$	58%
Butyrate (But)	$C_4H_8O_2 + H_2O$	$\longrightarrow \frac{3}{2} CO_2 + \frac{5}{2} CH_4$	62,5%
Valérate (Val)	$C_5H_{10}O_2 + \frac{3}{2} H_2O$	$\longrightarrow \frac{7}{4} CO_2 + \frac{13}{4} CH_4$	65%

A partir de ces équations nous pouvons calculer *a priori* la composition du biogaz produit par un mélange des ces différents substrats :



L'équation (5.1) permet ainsi d'étudier l'influence de l'alimentation (rapport AGV_{in}/DCO_{in}) sur la qualité du biogaz ; notons que les substrats conduisant aux plus hautes teneurs en méthane sont des composés généralement présents en faibles proportions, et plus particulièrement dans les vinasses (voir tableaux 5.1 et 5.2). Les vinasses contenant essentiellement des sucres et de l'acétate (plus de 90% de la DCO totale), le biogaz prédit par le modèle serait alors très proche d'un mélange équimolaire de CO_2 et CH_4 *quelque soit* le rapport AGV_{in}/DCO_{in} . Par ailleurs l'expression (5.1) ne prend en compte ni le pH d'alimentation, ni le pH du réacteur qui influencent pourtant les proportions des différents gaz (McCarty, 1964).

Une autre solution pour prédire le lien entre l'alimentation et la qualité du biogaz serait d'utiliser les modèles ADM1 et AM2 et de simuler la qualité obtenue pour différentes caractéristiques de l'entrée du réacteur. La structure du modèle AM2 permet d'obtenir une expression analytique pour les équilibres des différentes variables. La qualité du biogaz à l'équilibre peut donc être calculée aisément à partir des caractéristiques de l'alimentation, sans avoir recours à des simulations, ce qui est en revanche nécessaire

¹la DCO soluble hors AGV est supposée être apportées par des hexoses

avec le modèle ADM1. Le modèle AM2 a donc été préféré au modèle ADM1 pour définir le protocole expérimental.

A l'aide du modèle AM2 et des paramètres donnés dans Bernard et al. (2001) nous avons calculé la qualité du biogaz pour un ensemble de conditions opératoires (pH_{in} , AGV_{in}/DCO_{in}) - cf figure 5.1. Le pH d'alimentation pH_{in} intervient directement au niveau du calcul de l'alcalinité d'entrée qui influe sur la qualité finale du biogaz. En effet plus pH_{in} sera élevé et plus une part importante des AGV_{in} sera sous forme non-dissociée, augmentant l'alcalinité dans l'alimentation. L'alcalinité apportée par l'influent n'étant pas consommée par le procédé, l'alcalinité du digesteur augmentera également et le pH avec, favorisant la solubilisation du CO_2 .

Les conditions opératoires (tableau 5.4) ont été déterminées à partir du graphe 5.1 afin de maximiser la variation du biogaz :

- les plus forts pourcentages de méthane dans le biogaz sont obtenus pour de forts pH d'alimentation et de forts pourcentages d'AGV dans l'alimentation,
- les faibles qualités de biogaz correspondent aux conditions opposées.

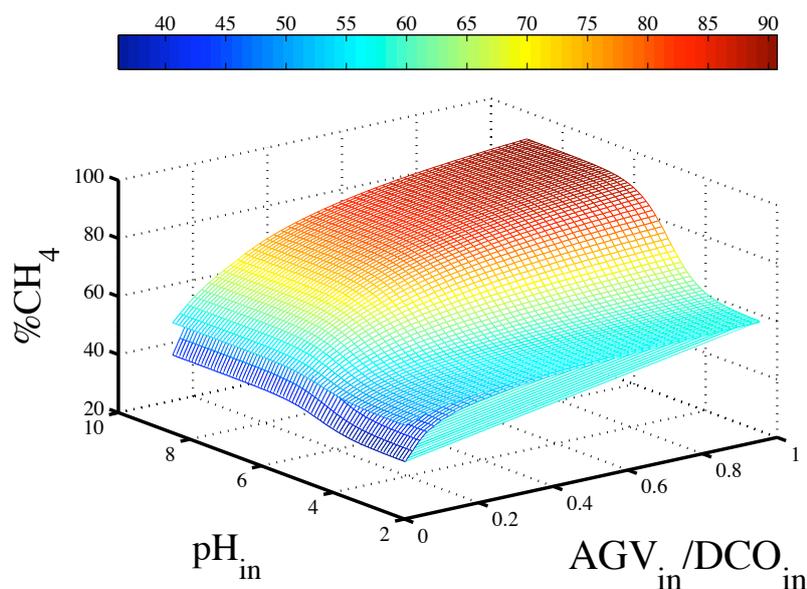


FIG. 5.1 – Surface de réponse de la qualité du biogaz en fonction des caractéristiques de l'alimentation simulée à l'aide du modèle AM2.

Nous avons choisi pour nos expériences de faire varier le rapport AGV_{in}/DCO_{in} en ajoutant du vinaigre dans le bac de dilution. En effet le vinaigre, solution d'acide acétique, fournit une DCO uniquement sous forme d'AGV. Nous avons utilisé un vinaigre à 14°, soit 140g d'acétate par litre de vinaigre, ce qui correspond à une DCO de 149,33 g.L⁻¹. Le volume de vinaigre à ajouter est calculé à partir de la DCO de l'effluent brut pour obtenir la DCO d'entrée et les rapports AGV_{in}/DCO_{in} voulus.

Le tableau 5.4 résume les consignes appliquées pour le pH de l'alimentation, la charge organique (DCO) et le rapport AGV/DCO.

TAB. 5.4 – Récapitulatifs des conditions opératoires appliquées.

Série 1		Série 2		Série 3	
$DCO_{in}=10g.L^{-1}$					
$pH_{in}=5.5$	20% d'AGV 35% d'AGV 50% d'AGV	$pH_{in}=6.5$	50% d'AGV 80% d'AGV 80% d'AGV	$pH_{in}=6.5$	40-50% 70-80% ^a
$pH_{in}=6.5$	20% d'AGV	pH_{in} non régulé	20% d'AGV	$pH_{in}=5.5$	40%

^apour ce point de mesure la proportion acétate/propionate a été ramenée aux conditions précédentes par ajout de vinaigre.

5.2 Résultats

Le vieillissement des vinasses s'accompagne d'une acidification partielle de celles-ci du fait de leur fermentation dans les cuves de stockage (non réfrigérées). L'évolution des vinasses tend donc à l'augmentation de leur rapport AGV/DCO, et il apparaît plus cohérent d'explorer les fortes proportions d'AGV dans l'alimentation plutôt que les basses qui concernent moins cette catégorie de déchets.

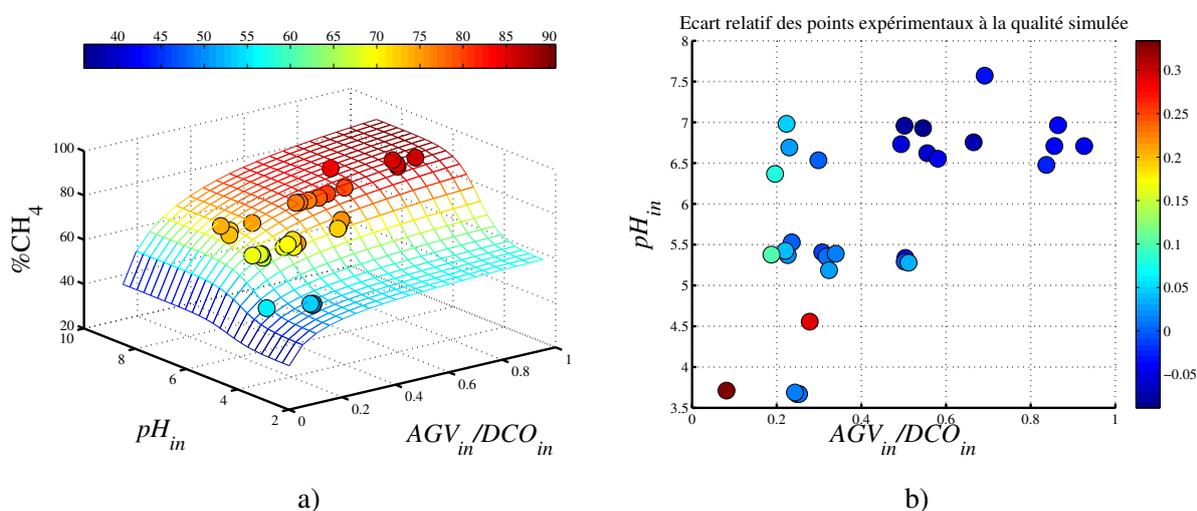


FIG. 5.2 – a) Comparaison de la qualité du biogaz simulée et des points expérimentaux. b) Ecart relatif entre la qualité simulée et les points expérimentaux.

La figure 5.2 a) compare nos points expérimentaux (cercles) avec la qualité théorique calculée à partir des équilibres du modèle AM2. Le protocole expérimental permet d'obtenir une grande variabilité de la qualité ; la gamme de qualité du biogaz explorée s'étend de 52,5% à 86% (figure 5.2 a).

Remarques :

L'équation (5.1) prédit pour les données des séries 1 et 2 une qualité moyenne de l'ordre de 50,4% avec un écart-type de l'ordre de 0,2%. Cela confirme que ce modèle simpliste ne permet pas de prédire de manière fiable la qualité du biogaz produit à l'équilibre.

Par ailleurs l'analyse des écarts entre les points expérimentaux (figure 5.2 b) et la surface simulée montre une bonne corrélation entre le modèle et les mesures ; les pourcentages de méthane observés sont conformes à ce qui était attendu. A l'exception de deux points expérimentaux ($pH_{in}=3,7$ et 10% d'AGV, et $pH_{in}=4,5$ et 30% d'AGV), l'écart reste toujours inférieur à 10%.

5.3 Calibration du modèle ADM1

5.3.1 Détermination des paramètres

La grande complexité du modèle doit permettre une très bonne adéquation avec les données, mais la difficulté à caler l'ensemble des paramètres et l'absence de procédure d'identification fiable et systématique pénalisent quelque peu son utilisation. Nous avons utilisé en majorité les paramètres nominaux, proposés dans le rapport technique de l'IWA. Les paramètres relatifs à la dégradation de l'acétate et du propionate au cours de l'acidogénèse, ainsi que le temps de rétention de la biomasse ont quant à eux été déterminés par réglage expert, pour reproduire *qualitativement* les données.

Par ailleurs ce modèle ayant été appliqué avec succès à plusieurs scénarios industriels (Batstone et Keller, 2003 ; Parker, 2005 ; Jeong et al., 2005), nous nous sommes limité à la phase de calibration du modèle, et nous l'avons utilisé par la suite, sans une étape préalable de validation.

5.3.2 Simulations & discussion

La comparaison des données expérimentales et des simulations obtenues à l'aide de l'ADM1 confirme la capacité du modèle à reproduire *qualitativement* les données recueillies sur le réacteur pilote. Le modèle prédit correctement la dynamique de la plupart des variables, et pour certaines grandeurs comme la DCO ou le pH, le modèle respecte également les ordres de grandeurs.

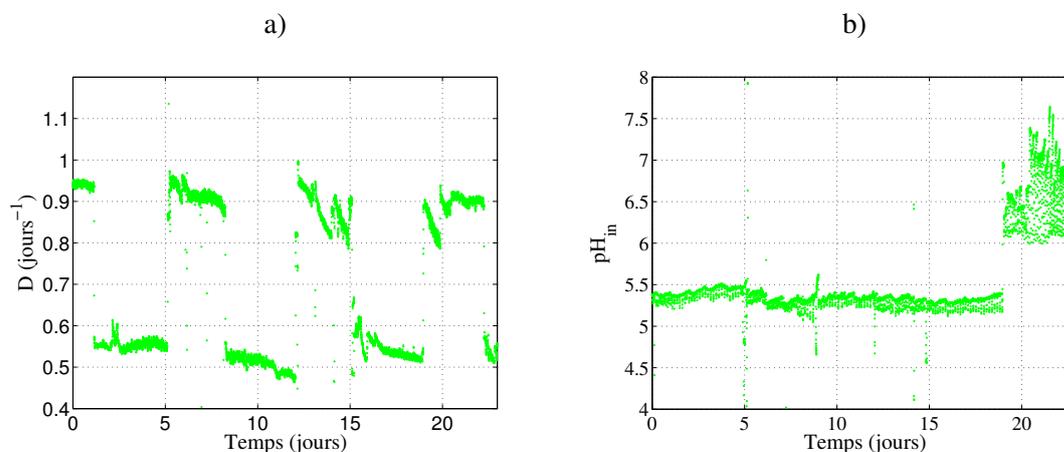


FIG. 5.3 – Conditions opératoires pour les expériences de la série 1 : a) débit d'alimentation, b) pH de l'alimentation.

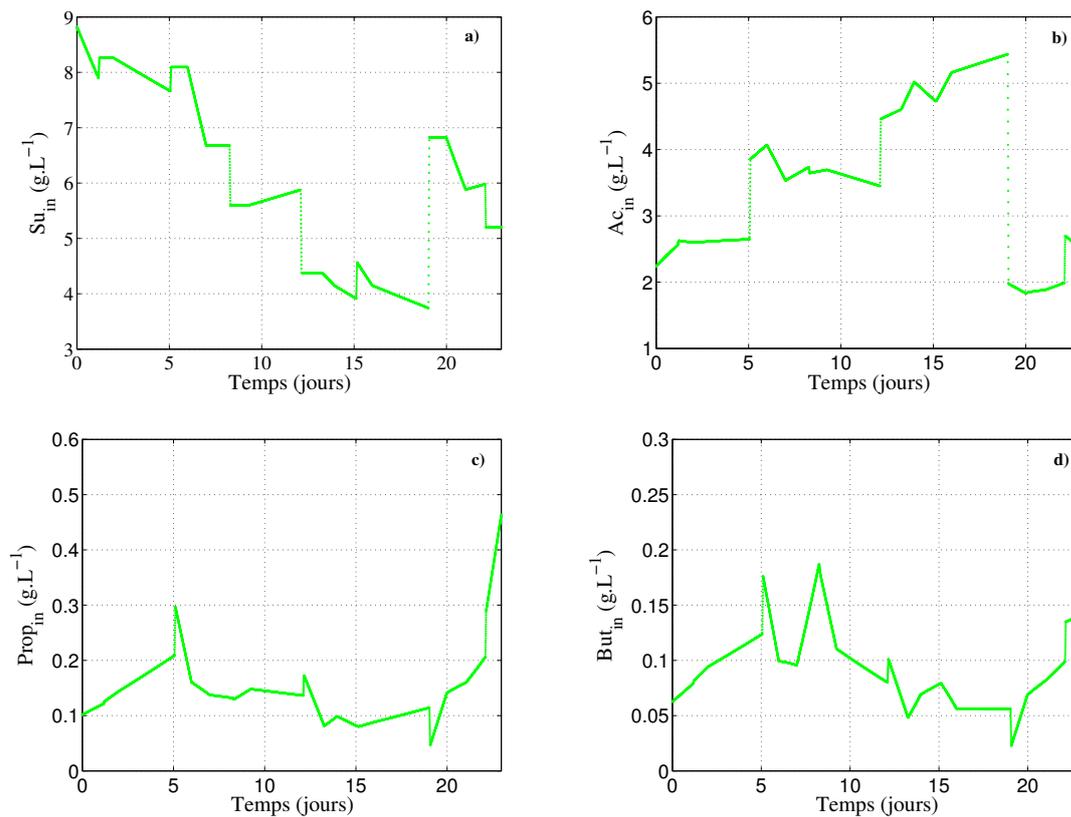


FIG. 5.4 – Caractéristiques de l'alimentation pour les expériences de la série 1 : a) "sucres", b) acétate, c) propionate, d) butyrate.

Nous notons sur les figures 5.5 et 5.6 la dynamique particulière pour les AGV, la DCO et le débit total de biogaz à chaque changement du taux de dilution D (figure 5.3 a) ; lorsque que le débit D augmente, les variables mesurées dépassent leur valeur à l'équilibre, qu'elles atteignent en décroissant. Le même comportement est constaté pour les sorties du modèle ADM1.

Le pH d'alimentation étant régulé, les augmentations successives du rapport AGV_{in}/DCO_{in} aux jours 5 et 12 (figure 5.4) s'accompagnent d'un ajout de soude dans le bac d'alimentation. Cette alcalinité supplémentaire n'étant pas consommée par le procédé, l'alcalinité du digesteur augmente logiquement (figure 5.5 d), ce qui entraîne une augmentation du pH (figure 5.5 b) mais aussi des bicarbonates et du carbone inorganique dissous (figures 5.6 b et c). Du fait de l'augmentation du pH dans le digesteur, une partie du CO_2 gazeux est solubilisé, ce qui explique la diminution de la teneur en CO_2 du biogaz (figure 5.6 a).

Les écarts entre le modèle et les données découlent directement des difficultés à déterminer l'ensemble des entrées pour notre digesteur. Le modèle ADM1 requiert une connaissance poussée de substrats présents dans l'alimentation, et dans notre cas de nombreux composés ont du être estimés *a posteriori*. Le manque de connaissance *a priori* rend l'utilisation de ce modèle difficile.

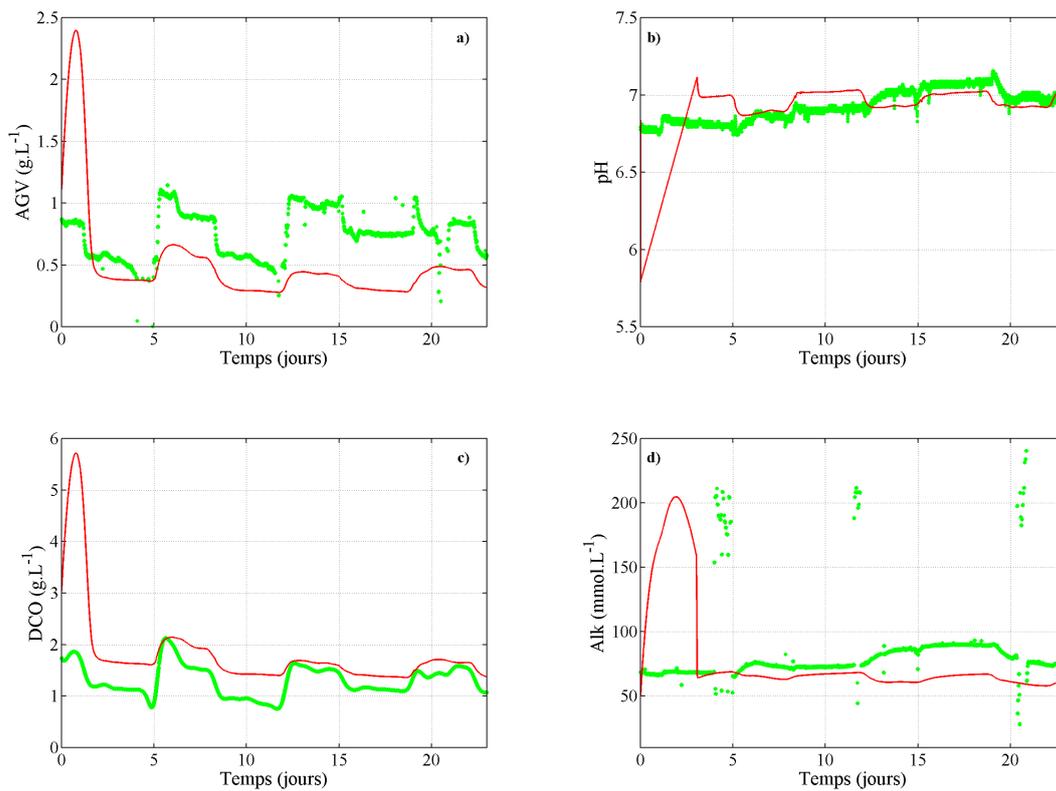


FIG. 5.5 – Comparaison du modèle ADM1 (-) et des données(.) de la Série 1 : a) AGV, b) pH, c) DCO, d) Alcalinité.

5.4 Calibration du modèle AM2

5.4.1 Détermination des paramètres

La structure simple du modèle AM2 permet d'obtenir facilement des expressions analytiques pour les équilibres des différentes variables ; Bernard et al. (2001) présentent de manière détaillée la procédure à suivre pour identifier à partir des équilibres du modèles les différents paramètres du modèle. Nous illustrons cette méthode sur une partie du modèle.

5.4.1.1 Paramètres de l'acidogénèse

L'équilibre intérieur pour la phase acidogène s'écrit :

$$\begin{cases} X_1^* &= \frac{1}{\alpha} (S_{1in} - S_1) \\ S_1^* &= K_{S1} \frac{\alpha D}{\bar{\mu}_1 - \alpha D} \end{cases}$$

L'équation pour l'équilibre du substrat S_1^* permet d'estimer avec des données à l'équilibre, les paramètres cinétiques de la phase acidogène par une régression linéaire :

$$\frac{1}{D^*} = \frac{\alpha K_{S1}}{S_1^* \bar{\mu}_1} + \frac{\alpha}{\bar{\mu}_1} \quad (5.2)$$

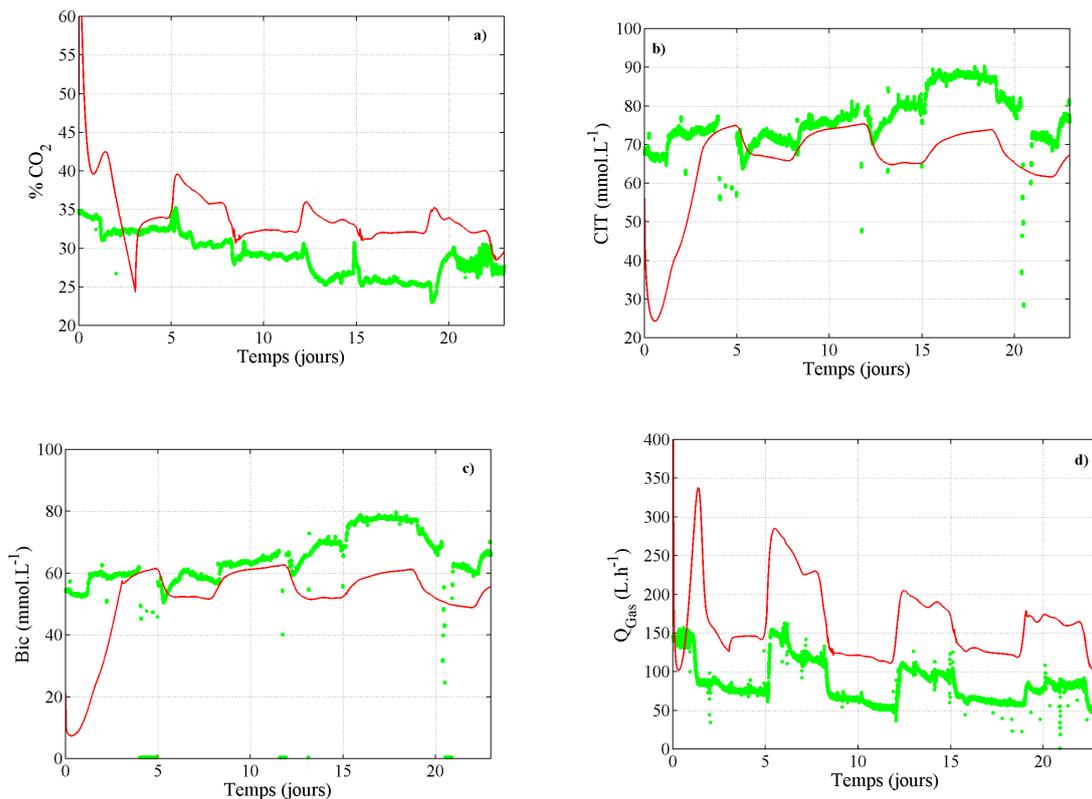


FIG. 5.6 – Comparaison du modèle ADM1 (-)/données(.) de la Série 1 : a) %CO₂, b) *CIT*, c) *Bic*, d) *Q_{Gas}*.

A l'aide de cette relation il est possible de calculer $(\frac{\alpha}{\bar{\mu}_1}, K_{S1})$. Nous avons choisi de fixer le taux de croissance des bactéries acidogènes, $\bar{\mu}_1$, et d'identifier le taux de biomasse libre α et la constante d'affinité K_{S1} . En effet le taux α et la constante K_{S1} reflètent d'une certaine façon l'âge du digesteur et l'adaptation des bactéries à leur environnement. Selon la durée de mise en fonctionnement du digesteur à lit fixe, les bactéries auront plus ou moins colonisé le support, conduisant à des taux d'attachement de biomasse différents (Escudié et al., 2005 ; Nicoletta et al., 2000). De même il est raisonnable de considérer que l'affinité des bactéries avec l'alimentation aura tendance à croître à mesure que les bactéries s'adaptent à l'entrée du digesteur. A l'opposé le taux maximal de croissance $\bar{\mu}_1$ peut être considéré comme un caractère propre à l'espèce bactérienne, et aura peu tendance à évoluer (Monod, 1942).

5.4.1.2 Paramètres de la méthanogénèse

Nous présentons dans le chapitre 6.4 (p. 141), une méthode pour estimer *en-ligne* le taux de croissance des bactéries méthanogènes, à partir de la mesure du débit de méthane.

Les paramètres $(\bar{\mu}_2, K_{S2}, K_{I2})$ sont alors calculés en minimisant l'écart entre le taux de croissance estimé, et le taux de croissance calculé en appliquant l'équation de Haldane (3.1) aux données recueillies.

5.4.1.3 Interprétation des différences de paramètres

Le tableau 5.5 présente les paramètres calculés à l'aide de la régression linéaire (5.2) et de l'algorithme de minimisation ; on compare les valeurs trouvées avec celles utilisées dans l'article de Bernard et al. (2001).

TAB. 5.5 – Paramètres de calage du modèle AM2 pour les séries 1 et 2

	Bernard et al. (2001)	Série 1	Série 2
α	0,5	0,37	0,51
K_{S1}	7,1	1,02	0,41
K_{S2}	9,28	12,76	8,42
K_{I2}	256	132,56	247
k_6	453	453	302

Le taux de biomasse libre α est plus élevé pour la série 2 que pour la série 1. Cette différence pourrait s'expliquer par l'âge des boues du réacteur ; un ré-ensemencement suivi d'un redémarrage a eu lieu entre les deux séries d'expériences, et le support est donc moins colonisé pour la série 2 ; la biomasse présente dans le digesteur sera principalement en suspension dans le milieu, ce qui peut expliquer un taux de biomasse libre plus important. La figure 5.7 illustre l'expansion du biofilm en fonction du temps de fonctionnement du réacteur ; ce graphe rassemble les mesures effectuées à chaque ré-ensemencement depuis la mise en route du réacteur à lit fixe en 1999.

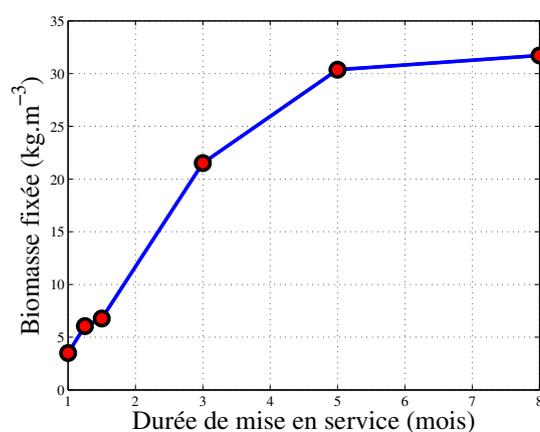


FIG. 5.7 – Colonisation du support par le biofilm en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur.

5.5 Calibration du modèle AM2G

5.5.1 Comparaison des équilibres des modèles AM2 et AM2G

AM2G diffère du modèle AM2 uniquement au niveau du mode de calcul du débit de CO_2 , et donc également pour toutes les variables et grandeurs faisant intervenir le carbone inorganique dissous :

- les bicarbonates,
- le pH,
- le débit total de gaz et
- la qualité du biogaz.

La dynamique, les équilibres et la stabilité de la phase biologique sont quant à eux identiques pour les deux modèles. Bernard et al. (2001) présentent de façon détaillée le calcul des équilibres du modèle. Une étude de la stabilité des équilibres de la phase biologique (X_1, S_1, X_2, S_2) sera présentée dans le chapitre 6.2. Notre article (Hess et Bernard, 2008) présente également de manière détaillée l'étude de ces équilibres. L'étude de l'équilibre du carbone inorganique C dans le modèle AM2G est présentée en annexe (section 7.3 page 7.3).

5.5.2 Comparaison des modèles AM2G/AM2

Les modèles AM2 et AM2G reproduisent très bien la dynamique de la qualité du biogaz ($\% \text{CO}_2$) et des différentes variables, et ils présentent également une bonne adéquation avec la plupart des mesures pour les deux séries d'expériences 1 et 2. Les figures (5.8, 5.9 et 5.10) pour la série 1 et (5.11, 5.12 et 5.13) pour la série 2, confirment que les sorties des modèles sont strictement identiques pour les variables ne faisant pas intervenir le carbone inorganique, c'est à dire l'alcalinité, les AGV, la DCO et le débit de méthane. Les bicarbonates étant estimés à partir de la concentration de AGV et de l'alcalinité (voir le système 3.18), les prédictions de cette variable par les deux modèles sont également identiques.

Les seules différences notables concernent la prédiction du carbone inorganique, du pH, du $\% \text{CO}_2$ et du débit Q_{CO_2} . Pour les deux séries d'expériences, le pH et le $\% \text{CO}_2$ sont légèrement mieux prédit par le modèle AM2G. Le décalage entre le pH simulé par AM2 et les mesures de la série 2 est de l'ordre de 0,2 unités pH, ce qui ne semble pas influencer les prédictions du $\% \text{CO}_2$.

Nous notons également une légère dérive des modèles au cours des simulations ; dans le cas de la série 1, les AGV, la DCO et les débits de gaz présentent une tendance décroissante que les modèles ne parviennent pas à capter. Le décalage entre les simulations et les données est particulièrement prononcé pour les AGV et la DCO à partir du jour 15. Bien que la dynamique des variables soit correctement simulée, les valeurs prédites sont deux fois moins élevées que ce qui est effectivement mesuré. Pour la série 2 l'erreur de prédiction sur les AGV et la DCO est élevée à partir du jour 10, mais de plus les modèles prédisent pour les AGV, la DCO et le débit de méthane, une dynamique contraire à ce qui est observé en pratique.

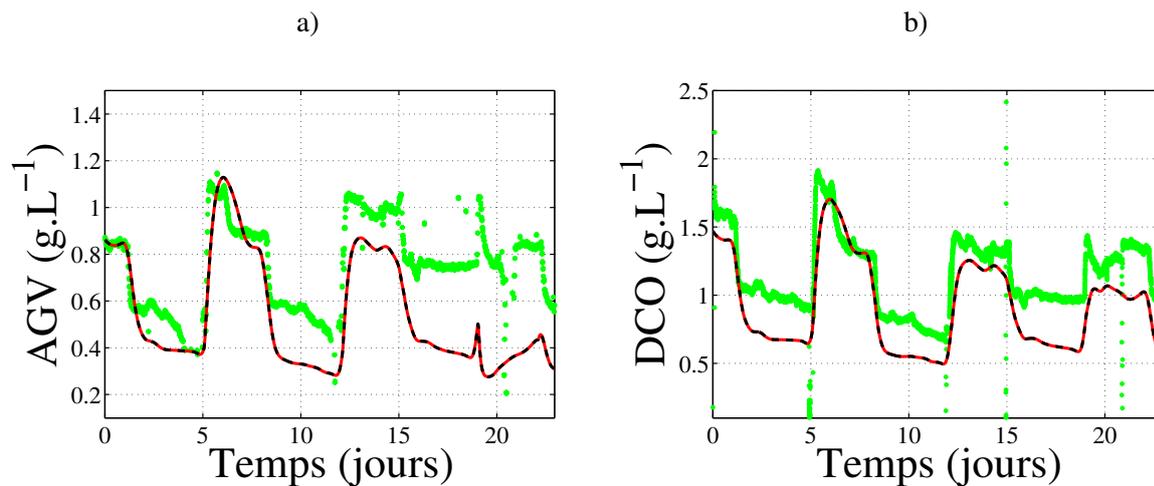


FIG. 5.8 – Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : a) AGV, b) DCO du digesteur pour la Série 1.

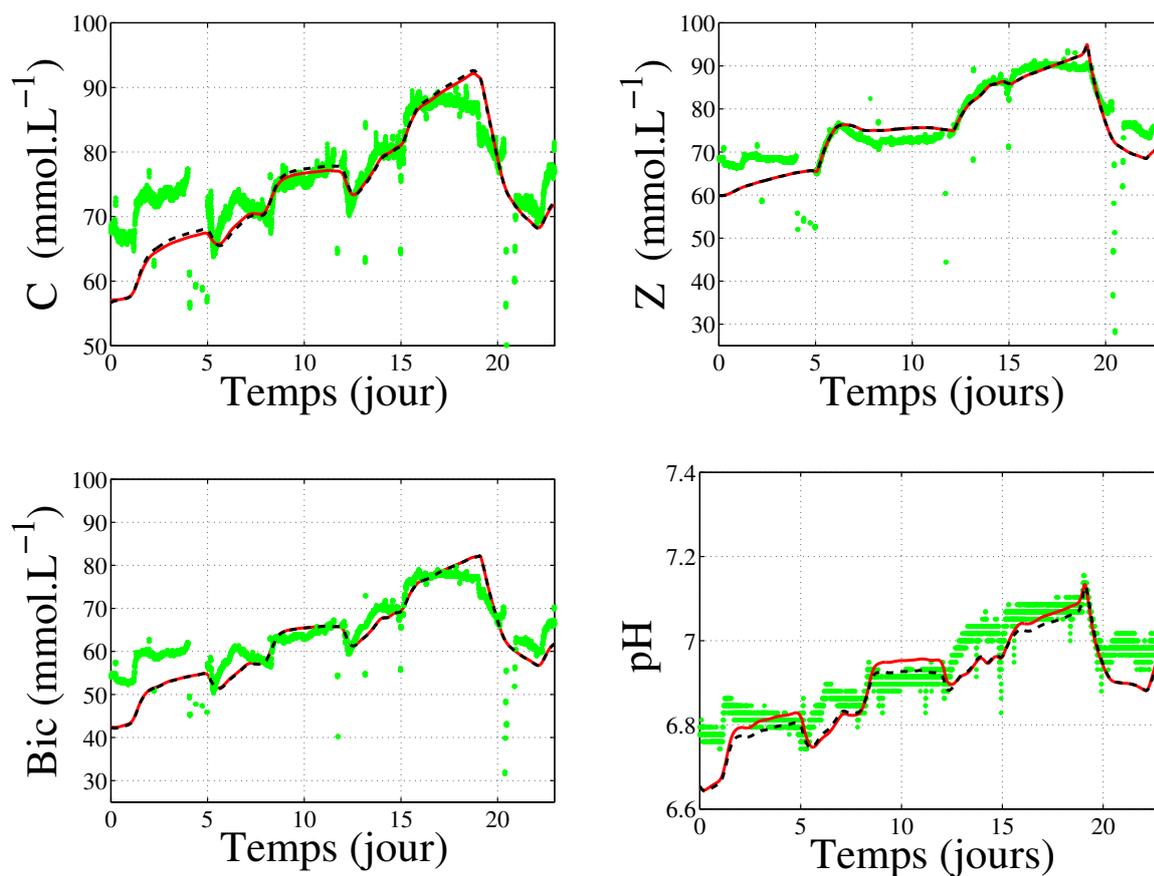


FIG. 5.9 – Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : carbone inorganique dissous, alcalinité, bicarbonates et pH du digesteur pour la Série 1.

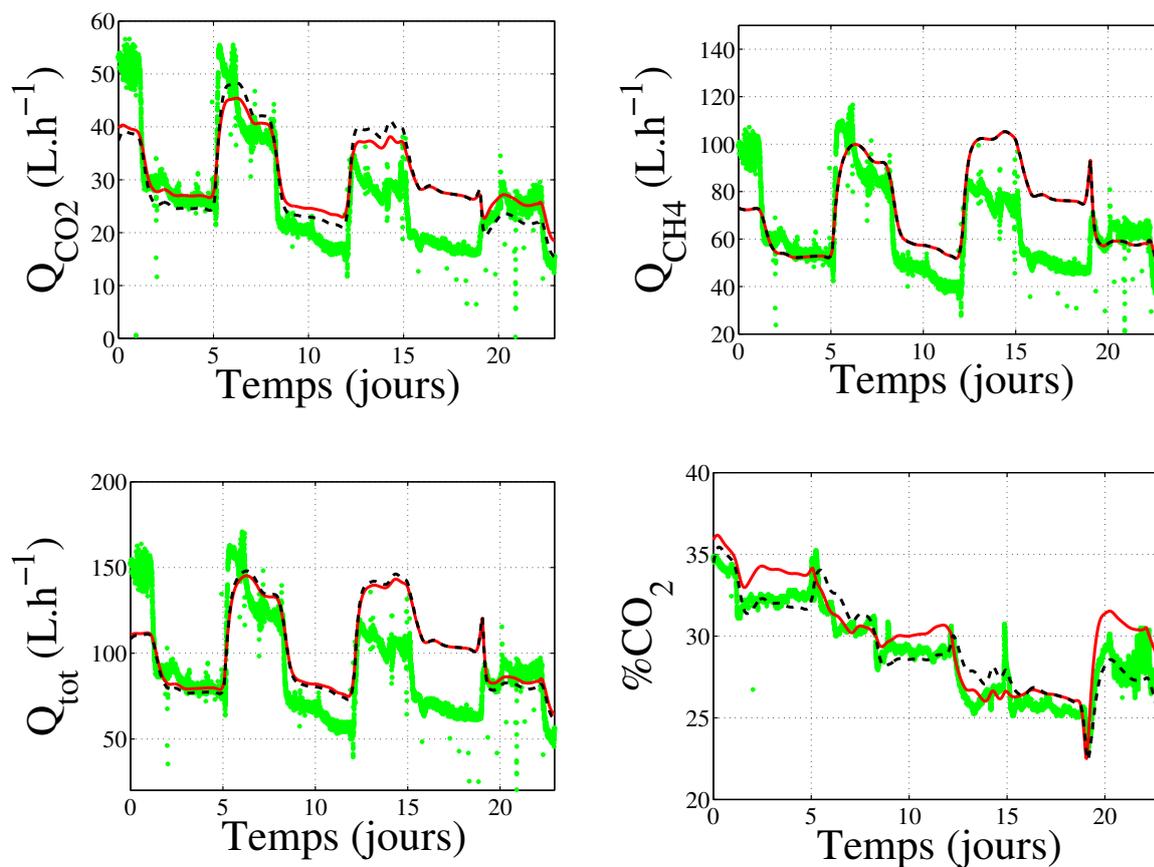


FIG. 5.10 – Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : débit de CO₂, débit de biogaz et qualité du biogaz pour la Série 1.

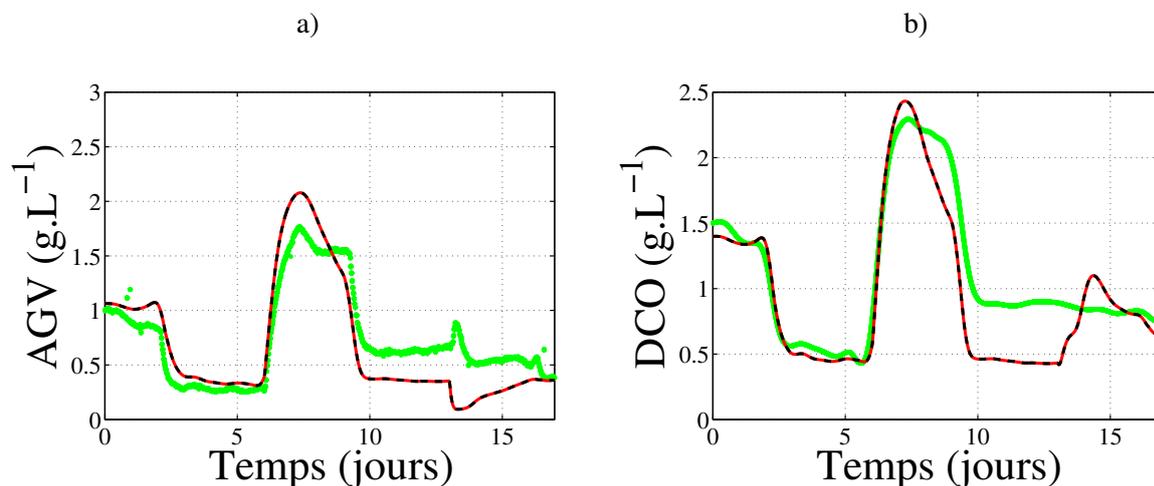


FIG. 5.11 – Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : a) AGV, b) DCO du digesteur pour la Série 2.

5.6 Discussion & Conclusion

Au cours de l'étape de calibration du modèle ADM1, il s'est révélé impossible de caler à la fois les AGV, la DCO en sortie, et la qualité du biogaz. Le modèle ADM1 étant basé sur un bilan de DCO, ces

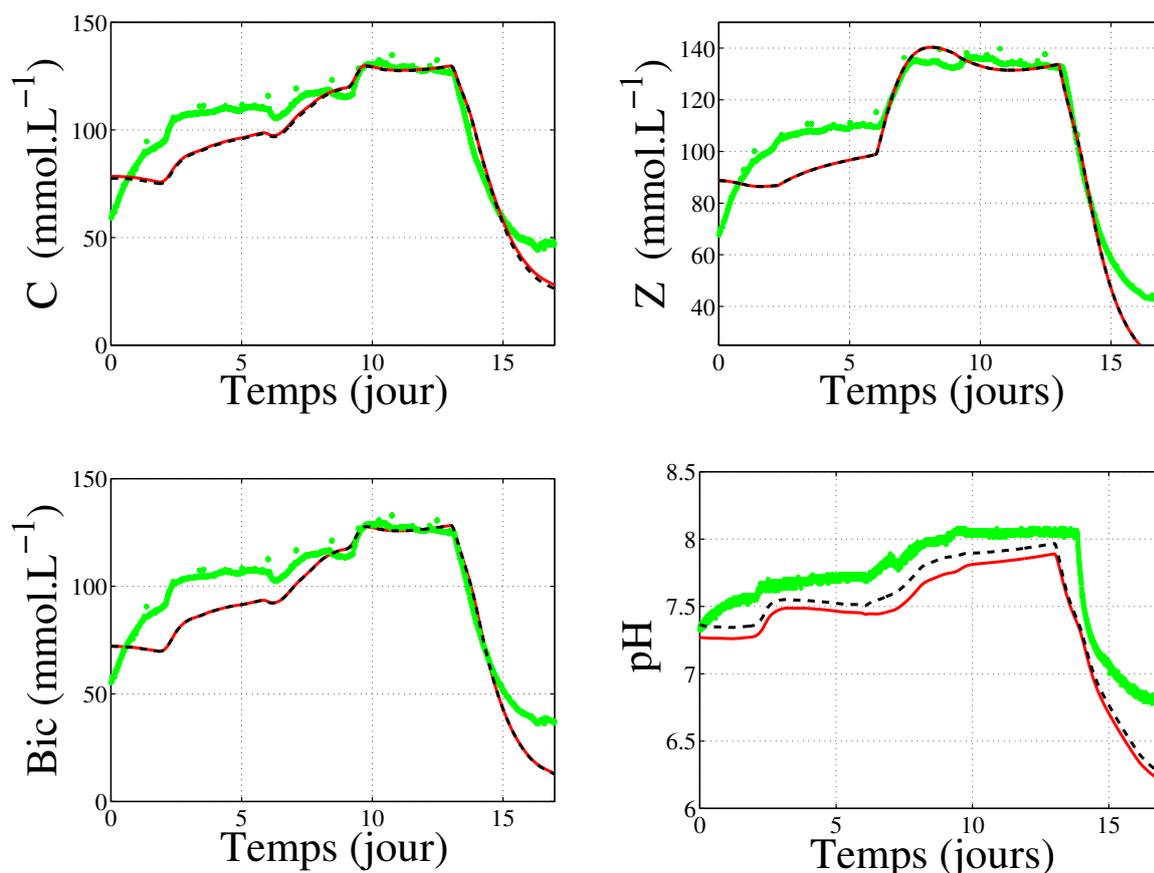


FIG. 5.12 – Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : carbone inorganique dissous, alcalinité, bicarbonates et pH du digesteur pour pour la Série 2.

problèmes de calibration nous ont laissé suspecter des erreurs au niveau des mesures. Nous avons cherché à vérifier la cohérence des données recueillies sur le lit fixe en effectuant un bilan de DCO entrée/sortie ; la conservation de la matière impose que la DCO soluble d'entrée se retrouve intégralement répartie dans le biogaz, l'effluent de sortie (AGV et DCO) et la biomasse. Ne disposant pas de mesure des matières en suspension, et donc de la biomasse, la DCO de sortie calculée dans notre bilan correspond à la DCO *hors biomasse*.

L'effluent et le biogaz justifient 75% de la DCO d'entrée pour le mois d'avril et 82% pour le mois de juillet. Ceci signifie que **18 à 25% de la DCO entrante serait transformée en biomasse**. S'il est envisageable que la biomasse "fraîche" du mois de juillet (redémarrage du réacteur en mai) ait une forte croissance, ces ordres de grandeurs restent inconcevables en digestion anaérobie, où l'on considère qu'au maximum 10% de la DCO entrante est convertie en biomasse.

Dans l'ensemble les trois modèles présentés permettent d'étudier l'influence de l'alimentation sur la qualité du biogaz. La dynamique des variables sont correctement prédites dans la plus part des cas, et les sorties des modèles sont en adéquation avec les ordres de grandeur des mesures. Une définition plus rigoureuse des entrées et une calibration plus fine du modèle ADM1 permettraient de corriger les mau-

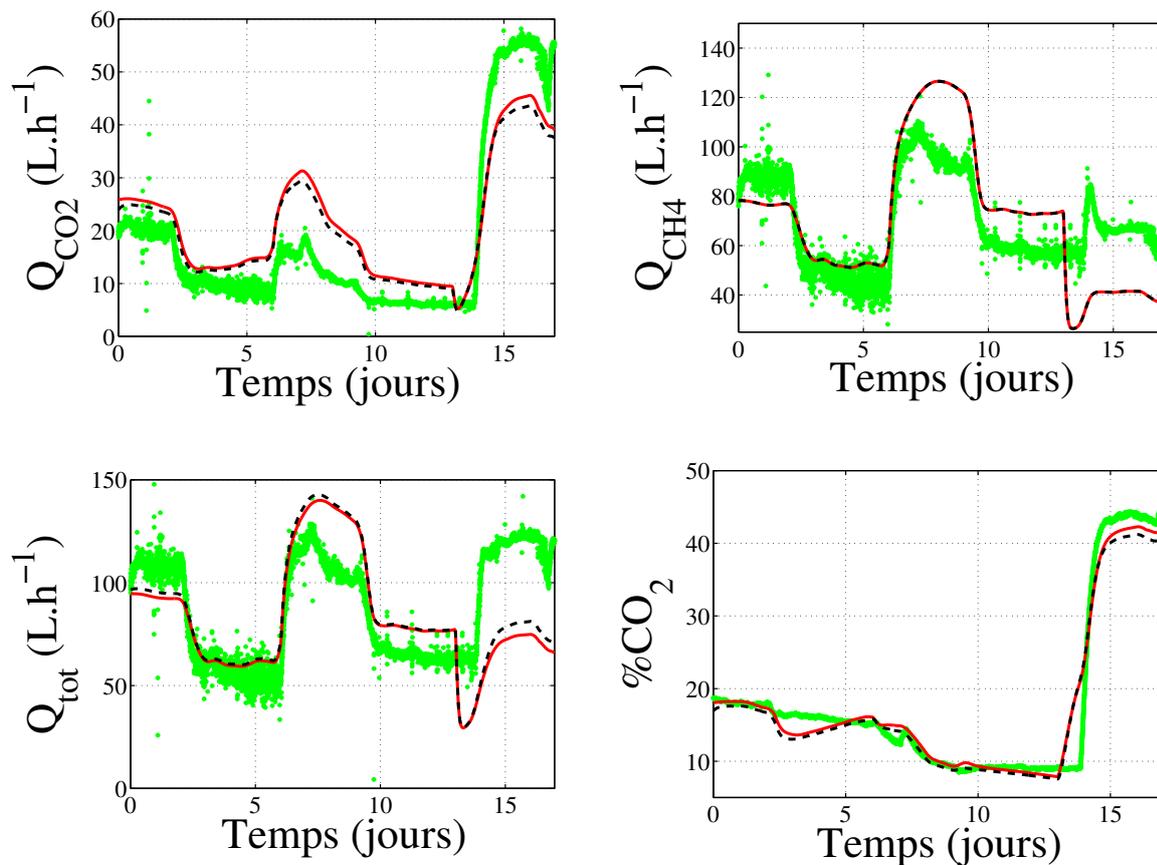


FIG. 5.13 – Comparaison des modèles AM2 (-) et AM2G (- -) avec les données (.) : débit de CO₂, débit de biogaz et qualité du biogaz pour la Série 2.

vaies prédictions des modèles. Cependant malgré les problèmes de bilan de DCO, les modèles AM2 et AM2G ont montré leur capacité à simuler correctement la qualité du biogaz.

Notre objectif étant avant tout de piloter la qualité du biogaz, le modèle AM2G dont la structure est beaucoup plus simple, apparaît être particulièrement approprié au développement de stratégie de contrôle, comme nous le verrons au chapitre 7.2.

Dans la partie suivante nous abordons un aspect crucial de la conduite des fermenteurs, la surveillance et le diagnostic des modes de fonctionnement. Les méthodes proposées reposent sur des modèles simples de digestion anaérobie, comme le modèle de Andrews (3.7) ou les modèles AM2 et AM2G.

A partir de l'étude des équilibres d'un modèle simple nous construisons un indice de risque chargé d'évaluer le mode de fonctionnement, c'est à dire si de faibles perturbations conduisent à l'acidification du milieu. Nous développons également des capteurs logiciels pour estimer les variables non mesurées comme la biomasse ou le taux de croissance de la flore bactérienne.

Chapitre 6 :

Surveillance des fermenteurs méthanogènes

Contenu du chapitre

6.1 Mesures, observation et diagnostic des fermenteurs méthanogènes	115
6.1.1 Les capteurs pour les procédés de digestion anaérobie	115
6.1.2 Des capteurs logiciels pour la digestion anaérobie	116
6.1.3 Utilisation de l'information pour le diagnostic des fermenteurs	118
6.2 Construction d'un indice de risque de déstabilisation d'un procédé de fermentation	120
6.2.1 Présentation du modèle AMH1	120
6.2.2 Etude du modèle	121
6.2.2.1 Analyse de la dynamique du modèle	121
6.2.2.2 Etude de stabilité des équilibres du modèle	123
6.2.2.3 Conclusions et remarques	124
6.2.3 Bassin d'attraction du point de fonctionnement normal et critère de stabilité . .	125
6.2.4 Définition du bassin d'attraction et du critère de stabilité	125
6.2.4.1 Calcul de l'indice de stabilité	126
6.2.4.2 Marge de stabilité du procédé : un critère plus simple	126
6.2.4.3 Comparaison entre l'indice de stabilité et la marge relative de stabilité	128
6.2.5 Application de l'indice de risque à un procédé réel	128
6.2.6 Discussion	129
6.3 Analyse dynamique du risque d'acidification d'un procédé de digestion anaérobie	131
6.3.1 Partitionnement du plan de phase	132
6.3.2 Dynamique d'évolution du système	133
6.3.3 Suivi dynamique des trajectoires du système	135
6.3.4 Réduction des graphes de transitions	136
6.3.5 Evolution du plan de phase après un changement incrémental des conditions opératoires	137
6.3.6 Construction d'un indice de risque global	139
6.3.7 Discussion & Conclusion	140

6.4	Estimation des variables associées à la méthanogénèse	141
6.4.1	Construction d'un observateur asymptotique pour la biomasse méthanogène et son taux de croissance	141
6.4.1.1	Equation de l'observateur	141
6.4.1.2	Application	142
6.4.1.2.1	Estimation des paramètres du modèle de taux de croissance des méthanogènes dans les modèles AM2 et AM2G .	142
6.4.1.2.2	Détection des régimes d'inhibition	143
6.4.2	Discussion	143
6.5	Conclusion	145

6.1 Mesures, observation et diagnostic des fermenteurs méthanogènes

6.1.1 Les capteurs pour les procédés de digestion anaérobie

Malgré ses nombreux avantages (voir chapitre 1.4.1.1), la digestion anaérobie souffre d'une mauvaise image, ce qui peut expliquer que cette technologie ne soit pas plus largement répandue. Le reproche récurrent concerne son caractère instable ; en cas de surcharge organique, l'accumulation des AGV ou de composés toxiques (*e.g.* NH_3) peut être responsable de l'inhibition du procédé. Une acidification prolongée nécessite l'arrêt du réacteur et le ré-ensemencement du milieu. Or le démarrage d'un fermenteur est long (au minimum 2 mois et presque 1 an pour les réacteurs thermophiles (Cresson, 2006)), mais de plus il conditionne les performances futures du procédé (Michaud et al., 2002). Beaucoup d'unités de méthanisation ont donc été conçues pour garantir un fonctionnement du procédé en toutes circonstances en sur-dimensionnant les réacteurs. La rentabilité de l'unité de traitement n'est donc pas optimale.

Compte tenu de la difficulté à obtenir des informations sur l'état du procédé, il a fallu identifier des variables clé, suffisamment informatives pour qu'elles permettent de détecter un mauvais fonctionnement. Le pH a depuis très longtemps joué ce rôle. La première raison est qu'une chute du pH est bien souvent la conséquence d'une accumulation d'AGV. De plus les sondes pH sont peu chères, robustes et nécessitent peu de maintenance. La contrainte principale pour leur entretien est le dégrassement régulier de l'électrode et des méthodes de nettoyage automatique ont été développées pour limiter les interventions humaines (Vanrolleghem et Lee, 2003).

Si la mesure du pH présente l'avantage d'être simple, elle n'est pas suffisamment informative. La baisse du pH n'apparaît qu'une fois les AGV en fortes concentrations, et il est en général trop tard pour intervenir et éviter l'acidification du milieu. L'utilisation d'une mesure directe des AGV comme variable clé apparaît plus pertinente et plus efficace pour s'assurer du bon déroulement de la fermentation (Pind et al., 2003).

Cependant l'effet des AGV sur le pH dépend du pouvoir tampon du milieu et la seule mesure des AGV n'est pas suffisante pour prédire à coup sûr la déstabilisation du procédé. McCarty (1964) a ainsi proposé de mesurer également l'alcalinité dans le digesteur pour compléter les informations apportées par la mesure des AGV et du pH.

La concentration totale des AGV, et l'alcalinité peuvent être déterminés par titration et de nombreux systèmes automatiques ont été proposés (Powell et Archer, 1989 ; Bouvier et al., 2002 ; Zaher et al., 2004). La titration en "deux-étapes" ou la combinaison d'une titration suivie d'une titration-inverse permettent de différencier les AGV totaux, des bicarbonates. D'autres technologies permettent de distinguer les différents AGV. Pind et al. (2003) ont proposé une méthode de mesure individuelle des AGV dans un échantillon, couplant un système de prélèvement et de filtration à un chromatographe en phase gazeuse. Boe et al. (2006) ont récemment présenté une méthode basée sur la gazéification d'un échantillon

couplée à une chromatographie de la phase gazeuse. Signalons également des méthodes de mesures des AGV et de l'alcalinité basées sur la spectrométrie (Meyer et Heinzle, 1998 ; Björnsson et al., 2001a ; Steyer et al., 2002a ; Gunnar Jantsch et Mattiasson, 2004).

Les caractéristiques du biogaz et la DCO en sortie du digesteur sont considérées comme des indicateurs de la performance globale du procédé. La mesure de la DCO permet en effet d'évaluer le rendement épuratoire du procédé, à condition que la DCO de l'influent soit également connue. Par exemple, la méthode de spectrophotométrie infrarouge développée par Steyer et al. (2002a) permet de mesurer la DCO après une calibration rigoureuse de l'appareil.

Le débit et la composition du biogaz reflètent l'activité microbienne. Compte tenu de caractère inhibiteur du dihydrogène, Pauss et al. (1993) insistent sur la nécessité de surveiller la pression partielle p_{H_2} , dont les changements reflètent l'évolution du procédé. Björnsson et al. (2001b) ont par exemple mesuré à l'aide d'une sonde Pd-MOS (Palladium-Metal Oxide Semiconductor) les variations de la pression partielle de H_2 en réponse à des pulses de glucose.

Le débit de méthane informe directement sur le bon déroulement de l'étape de méthanogénèse. Sur ce principe Michaud et al. (2002) ont utilisé les mesures du débit de méthane et de la DCO d'entrée pour estimer le rendement de conversion du substrat en méthane, et surveiller ainsi le bon déroulement du démarrage d'un fermenteur. Yu et al. (2006) ont quant à eux proposé une méthode pour évaluer la concentration en méthane dissous, et ainsi déterminer plus précisément les taux de production.

Des équipements ont également été développés pour mesurer *en-ligne* d'autres variables comme la biomasse, ou l'activité bactérienne (Vanrolleghem et Lee, 2003).

6.1.2 Des capteurs logiciels pour la digestion anaérobie

Au vu des capteurs existants il devrait être possible de suivre précisément l'évolution d'un procédé. Le recours à un grand nombre de capteurs est malheureusement trop coûteux et il faut en pratique déterminer l'état d'un fermenteur à partir d'un nombre réduit de capteurs. Lorsque l'on dispose d'un modèle mathématique du procédé, il est possible sous-certaines conditions de développer des "capteurs-logiciels" ou observateurs ; ce sont des algorithmes qui permettent de retrouver les variables non-mesurées, en utilisant un modèle et les mesures à disposition.

Illustrons le principe des observateurs (figure 6.1) en considérant le système (6.1).

$$\begin{cases} \dot{x}(t) & = f(x, t, u, \theta) \\ x(t=0) & = x_0 \\ y(t) & = h(x, t, u, \theta) \end{cases} \quad (6.1)$$

où f est la fonction de transition d'état, h la fonction d'observation, et θ le vecteur des paramètres.

Afin de développer un observateur, la première contrainte est que le système (6.1) soit observable ou tout du moins détectable, c'est à dire que l'état $x(t)$ puisse être déterminé de manière unique à partir des dérivées successives de la sortie $y(t)$ et de l'entrée $u(t)$ (Bernard et al., 2006b). Dans l'hypothèse où

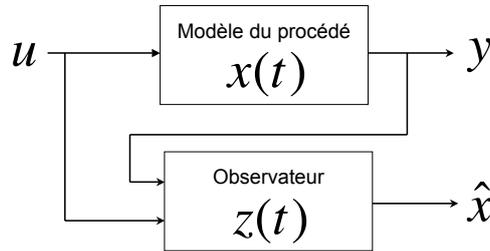


FIG. 6.1 – Principe d'un observateur.

le système est au moins détectable, un observateur pourra être proposé ; il s'agit d'un système auxiliaire (\mathcal{O}) (6.2), tel que l'erreur d'estimation $\|\hat{x}(t) - x(t)\|$ converge vers zéro.

$$\mathcal{O} : \begin{cases} \dot{\hat{z}}(t) &= \hat{f}(z, t, u, \theta) \\ z(t=0) &= z_0 \\ \hat{x}(t) &= \hat{h}(z, t, u, \theta) \end{cases} \quad (6.2)$$

Il faudrait avoir la possibilité de choisir la vitesse de convergence de l'observateur, idéalement plus rapide que la dynamique interne du système. Il serait aussi souhaitable que l'observateur retourne la vraie valeur $x(t)$, pourvu que la condition initiale corresponde à la vraie valeur $x(t_0)$. Pour remplir ces deux objectifs, l'équation (6.3) complète souvent la structure de l'observateur (Bernard et al., 2006b).

$$\begin{cases} \dot{\hat{x}}(t) = f(\hat{x}, t, u, \theta) + K [z(t), h(\hat{x}, t, u, \theta) - y(t)], \\ \text{avec } k(z(t), 0) = 0 \end{cases} \quad (6.3)$$

L'observateur ainsi construit est une réplique du système dynamique d'origine, corrigé par un terme proportionnel à l'erreur entre la sortie prédite $h(\hat{x}, t, u, \theta)$ et la sortie observée y . Le paramètre K est appelé *gain* de l'observateur.

Dans le cas de systèmes linéaires, un observateur de Luenberger ou un filtre de Kalman, sont fréquemment employés (Bastin et Dochain, 1990). Pour les systèmes non-linéaires, le développement d'observateurs est un domaine de recherche très actif. Dans le cas de modèle par bilan de matière, il est souvent possible de construire un observateur asymptotique. Cette famille d'observateurs présente l'avantage d'être robuste vis à vis des incertitudes du modèle (principalement localisées dans les fonctions de croissance), mais leur vitesse de convergence est fixe et dépend du mode opératoire du système étudié. Les observateurs à grand gain constituent une classe spéciale d'observateurs ; leur particularité est de pouvoir choisir la vitesse de convergence K . Cependant ils sont très sensibles aux erreurs de modélisation. Pour pallier ce problème il est possible de coupler un observateur à grand gain, avec une autre classe d'observateurs, plus robuste aux incertitudes du modèle. Lemesle et Gouzé (2005) ont par exemple proposé un observateur hybride à erreur bornée, en couplant un observateur à grand gain et un observa-

teur asymptotique, garantissant ainsi une convergence rapide, et une influence minimale des incertitudes sur le modèle.

Une autre classe d'observateurs permet de gérer les erreurs de modélisation ; ce sont les observateurs par intervalles (Gouzé et al., 2000). Rappelons qu'il est bien souvent difficile d'obtenir des modèles exacts en digestion anaérobie. Si les entrées ou les paramètres du modèle ne sont pas connus précisément il n'est pas possible d'obtenir un observateur exact (systèmes 6.2 et 6.3). En revanche si des bornes sont connues pour les incertitudes, il est possible d'encadrer l'état du système à l'aide d'un couple d'observateurs (\mathcal{O}^+ , \mathcal{O}^-). Ce principe est illustré sur la figure 6.2 ; pourvu que les conditions initiales soient choisies convenablement ($x^-(t_0) \leq x(t_0) \leq x^+(t_0)$), alors l'observateur par intervalles, garantit l'inégalité suivante :

$$x^-(t) \leq x(t) \leq x^+(t), \quad \forall t \geq t_0$$

c'est à dire qu'à tout instant les bornes de l'état du système sont connues. Une extension possible de

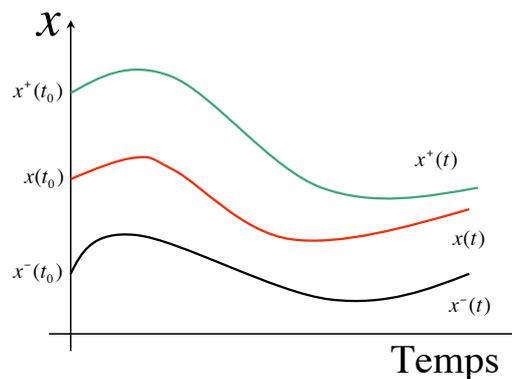


FIG. 6.2 – Principe d'un observateur par intervalles.

cette méthode est l'utilisation de faisceaux d'observateurs (Bernard et Gouzé, 2004). L'idée est d'obtenir l'intervalle le plus restreint possible autour de l'état pour obtenir l'estimation la meilleure ; plusieurs couples d'observateurs par intervalles, avec des gains différents, sont utilisés en parallèle, et l'intersection des observateurs permet d'obtenir les bornes supérieures et inférieures les plus proches de l'état réel. Pour s'affranchir de la simulation des faisceaux d'observateurs, Moisan et al. (2007) ont amélioré cette méthode en construisant un critère pour déterminer les gains optimaux des bornes supérieure et inférieure.

6.1.3 Utilisation de l'information pour le diagnostic des fermenteurs

En complétant les mesures disponibles *en-ligne* avec les sorties de capteurs logiciels, il devient possible de construire un réseau de capteurs (physiques et virtuels). Les informations récoltées et estimées pourront par la suite servir à des stratégies de contrôle pour optimiser le fonctionnement du digesteur (voir chapitre 7.2), ou elles pourront être utilisées par des systèmes de surveillance et de diagnostic (Dochain, 2001).

Les procédures de surveillance et de diagnostic de pannes (SDP) reposent sur la connaissance d'un état de référence et sur l'utilisation d'informations sur le procédé pour

1. détecter un défaut,
2. identifier les problèmes à l'origine du dysfonctionnement,
3. décider des actions pour corriger ces problèmes.

Les systèmes de détection des défauts sont composés de deux parties ;

- un *générateur de résidus* qui compare les données à ce qui devrait être observé en fonctionnement normal (résidus nuls en cas de fonctionnement normal et non nul en cas de défaut),
- un *système de diagnostic* qui analyse les résidus et en déduit les défauts les plus probables.

La définition du mode de fonctionnement normal et le calcul des résidus sont donc une phase essentielle.

Les méthodes utilisées pour la détection des défauts peuvent être regroupées en trois domaines :

- les méthodes basées sur les modèles (Venkatasubramanian et al., 2003b),
- les méthodes basées sur les signaux ,
- les méthodes basées sur la connaissance experte et l'historique du système (Venkatasubramanian et al., 2003a).

Parmi les procédures SDP basées sur l'expertise, les techniques de l'intelligence artificielle, comme la logique floue, ont été largement utilisées. C'est par exemple le rôle des systèmes experts qui à partir d'un ensemble de règles simples (par exemple des conditions logiques *SI, ET, OU,...*), réalisent une synthèse des signaux disponibles à la manière d'un expert, pour en extraire une information pertinente. Genovesi et al. (1999) et Puñal et al. (2002) ont ainsi proposé des systèmes de détection de pannes à base de logique floue pour la surveillance d'un procédé de digestion anaérobie. La méthode présentée par Genovesi et al. (1999) identifie différentes classes de pannes, au niveau des capteurs, au niveau des actionneurs, ou au niveau de la phase biologique. Carrasco et al. (2004) ont également développé un système expert basé sur la logique-floue, pour surveiller l'acidification d'un fermenteur méthanogène. Le système de diagnostic proposé par ces auteurs permet de détecter une acidification du procédé, et dans ce cas d'en identifier la cause (surcharge organique ou surcharge hydraulique).

Une fois les causes identifiées, un système dit "de décision" définit les actions à entreprendre pour ramener le procédé dans un état normal.

Dans ce chapitre nous présentons des méthodes basées sur des modèles pour surveiller les procédés de digestion anaérobie. Pour commencer, nous introduisons un critère de stabilité qui permet d'évaluer le risque potentiel de déstabilisation associée à la conduite d'un fermenteur.

Dans la section 6.3, nous présentons une méthode de suivi dynamique de l'état d'un fermenteur. A partir de la mesure de certaines variables (débit de méthane, DCO), nous déterminons la trajectoire qualitative du système dans le plan de phase. Des indices dynamiques de risque, basés sur les zones traversées par les système, peuvent ainsi être construits.

Enfin nous développons des capteurs logiciels pour estimer les variables non mesurées (biomasse) ou

difficilement mesurables (taux de croissance de la flore bactérienne). Nous utilisons ces observateurs pour identifier les paramètres d'un modèle de Haldane pour le taux de croissance des bactéries méthanogènes.

6.2 Construction d'un indice de risque de déstabilisation d'un procédé de fermentation

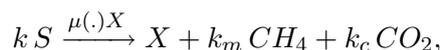
Dans un souci de synthèse, nous présentons dans la suite de ce chapitre l'analyse d'un modèle en une seule étape, que nous désignerons par le nom AMH1. Nous avons cependant montré dans l'article Hess et Bernard (2008) qu'une étude similaire pouvait être faite pour le modèle AM2, les conclusions générales étant dans ce cas identiques à celles présentées ici.

L'objectif est d'informer l'opérateur du procédé du risque de déstabilisation encouru avec son mode de gestion, automatique ou manuel. A partir d'une analyse globale de stabilité du système non-linéaire, nous cherchons à déterminer si le procédé évolue vers un mode de fonctionnement pérenne ou vers l'acidification. Pour cela, un indice de stabilité est développé ; il évalue la stabilité du procédé par la taille relative du bassin d'attraction du point de fonctionnement normal (*i. e.* l'espace des conditions initiales convergeant asymptotiquement vers cet équilibre), dans l'ensemble des conditions initiales possibles. Un critère simple est proposé pour calculer ce rapport à partir des entrées du digesteur et des paramètres du modèle. L'application de cet indice de risque, montre sa capacité à détecter des régimes potentiellement risqués (surcharge organique).

L'ensemble des définitions de convergence et de stabilité employées dans cette partie sont explicitées dans l'annexe 7.3, page 203. L'article Hess et Bernard (2008) et l'analyse du modèle AMH1 (Hess et al., 2006) qui a été présenté à la conférence STIC & Environnement 2006 sont tous les deux fournis en annexe.

6.2.1 Présentation du modèle AMH1

Nous considérons un modèle macroscopique d'un procédé en une seule étape (Bernard et al., 2006a). Une biomasse (X) dégrade un substrat (S) et le transforme en méthane CH_4 et CO_2 selon le schéma réactionnel suivant :



où $\mu(\cdot)$ désigne le taux de croissance de la biomasse.

Dans un réacteur à lit fixe, le modèle simplifié est représenté par le système différentiel suivant :

$$\begin{cases} \dot{X} = \mu(\cdot)X - \alpha DX \\ \dot{S} = -k\mu(\cdot)X + D(S_{in} - S) \\ q_M = k_m\mu(\cdot)X \end{cases} \quad (6.4)$$

Les différents paramètres et coefficients ont la même signification que pour le modèle AM2 (Chapitre 3.3) : α représente la part de biomasse libre et k et k_m sont des coefficients "pseudo-stoechiométriques". Le vecteur d'état et l'entrée sont notés respectivement $\xi = (X, S)$, et $\xi_{in} = (0, S_{in})$.

Dans le cadre de notre étude, le taux de croissance $\mu(\cdot)$ est une fonction générique vérifiant la propriété suivante :

Hypothèses 1

μ est une fonction de S , **croissante jusqu'à la concentration S^M puis décroissante au delà**, telle que $\mu(S^M) = \mu_M$ et $\mu(0) = 0$.

On suppose par ailleurs que les conditions opératoires sont constantes ; le taux de dilution D , ainsi que la concentration S_{in} sont des constantes positives. Les conditions initiales sont également supposées être positives.

Nota :

Pour les applications (voir section 6.2.5) nous avons considéré un modèle de Haldane (3.1) pour le taux de croissance $\mu(\cdot)$:

$$\mu(S) = \bar{\mu} \frac{S}{S + K_S + \frac{S^2}{K_I}}$$

avec une valeur maximale en $S^M = \sqrt{K_S K_I}$.

6.2.2 Etude du modèle

6.2.2.1 Analyse de la dynamique du modèle

Le système (6.4) est très proche du modèle de Andrews (3.7, page 69), mais le paramètre α complexifie son étude. En effet le modèle ne peut pas être ramené en dimension 1 à l'aide de l'équation de conservation de la masse. La propriété 1 détaille la stabilité du modèle selon les valeurs du taux de dilution D .

Propriété 1 Stabilité du système

Le système (6.4), pour des conditions initiales dans le domaine $\Omega = \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}_+$, admet un point d'équilibre global dans le domaine intérieur dans le cas $\alpha D < \mu(S_{in})$.

Si $\mu(S_{in}) < \alpha D < \mu_M$, cet équilibre devient localement exponentiellement stable (l.e.s), et l'équilibre d'acidification est également l.e.s.

Pour $\alpha D > \mu_M$ l'équilibre d'acidification devient globalement exponentiellement stable (g.e.s) (c.f. le Tableau 6.1 récapitulatif)

Preuve :

Avec l'hypothèse $\mu(0) = 0$ nous montrons que les variables S et X restent positives en étudiant le champs de vecteur aux limites : $\dot{S}|_{S=0}$ et $\dot{X}|_{X=0}$. On obtient alors les égalités suivantes

$$\begin{cases} \dot{S}|_{S=0} & = & 0 \\ \dot{X}|_{X=0} & = & 0 \end{cases}$$

C'est à dire que les variables restent nécessaires positives ou nulles.

Pour montrer qu'elles restent bornées, il faut considérer la quantité $Z = S + kX$, et sa dérivée. Comme $\alpha \in (0, 1]$, nous déduisons du système (6.4) les inégalités suivantes :

$$\begin{cases} D(S_{in} - Z) \leq \dot{Z} \leq \alpha D\left(\frac{S_{in}}{\alpha} - Z\right) \\ \dot{S} \leq D(S_{in} - S) \end{cases}$$

Comme par ailleurs la variable S reste positive, la borne supérieure pour Z est également une borne supérieure pour kX . Il en découle alors que les variables vérifient les inégalités suivantes :

$$\begin{cases} \min(Z_0, S_{in}) \leq Z \leq \max\left(Z_0, \frac{S_{in}}{\alpha}\right) \\ 0 \leq S \leq \max(S_0, S_{in}) \\ 0 \leq X \leq \frac{\max\left(Z_0, \frac{S_{in}}{\alpha}\right)}{k} \end{cases}$$

Nous nous intéressons désormais aux équilibres du modèle (6.4). L'équilibre trivial correspondant à l'acidification du fermenteur est donné par les égalités $X^\dagger = 0$, et $S^\dagger = S_{in}$.

Les équilibres intérieurs, qui vérifient $X^* \geq 0$ et $S^* \geq 0$, sont solutions du système suivant :

$$\begin{cases} \alpha D = \mu(S^*) \\ X^* = \frac{(S_{in} - S^*)}{\alpha k} \end{cases} \quad (6.5)$$

Pour que l'équilibre de la biomasse vérifie $X^* \geq 0$, il faut que l'équilibre S^* soit inférieur à la concentration S_{in} ; $S_{in} \geq S^*$. De plus, si la concentration de l'influent vérifie $S_{in} \leq S^M$, alors la fonction $\mu(\cdot)$ est *monotone et croissante* sur l'intervalle $[0, S_{in}]$. Dans ce cas on est ramené à l'étude d'un système proche d'un système de Monod (3.3), et l'équilibre intérieur est globalement exponentiellement stable (g.e.s). Le changement de variable de (X, S) à (Z, S) dans le système (6.4) conduit au système suivant :

$$\begin{cases} \dot{X} = \mu(Z - kX)X - \alpha DX \\ \dot{Z} = D(S_{in} - Z) + (1 - \alpha)kX \end{cases}$$

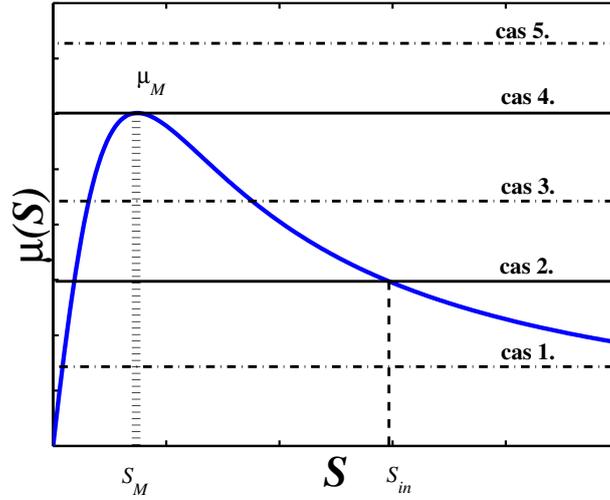
On remarque que ce nouveau système est coopératif, *i.e* que les termes extra-diagonaux de la matrice Jacobienne sont non-négatifs. Il a également été montré que le système est asymptotiquement borné dans un ensemble compact de \mathbb{R}_+^2 . D'après le Théorème 2.2 du Chapitre 3 chez Smith (1995) pour les systèmes en deux-dimensions, la limite ne peut être qu'un point d'équilibre stable. L'équilibre d'acidification étant dans ce cas instable, le système converge nécessairement vers l'autre équilibre.

Dans la suite nous étudions le cas où $S_{in} \geq S^M$. Selon la valeur des paramètres du modèle, cinq cas sont envisageables comme le montre la figure 6.3.

Cas 1. et 2. $\alpha D \in (0, \mu(S_{in})]$: dans ce cas l'équation $\mu(S) = \alpha D$ admet une unique solution sur le domaine $S \in [0, S_{in})$:

$$(X^*, S^*) = \left(\frac{S_{in} - \mu^{-1}(\alpha D)}{\alpha k}, \mu^{-1}(\alpha D) \right)$$

Cas 3. $\alpha D \in (\mu(S_{in}), \mu_M)$: l'équation $\mu(S) = \alpha D$ admet dans cette situation, deux solutions sur le domaine $S \in [0, S_{in})$. On note ces solutions S^{1*} and S^{2*} , telles que

FIG. 6.3 – Solutions de l'équation $\mu(S) = \alpha D$

$$\begin{cases} \mu(S^{1*}) = \mu(S^{2*}) = \alpha D \\ 0 < S^{1*} < S^M < S^{2*} < S_{in} \end{cases}$$

L'équilibre pour $i = 1$ est l'équilibre du point de fonctionnement normal (X^{1*} , S^{1*}), qu'on nommera aussi équilibre utile. Et $i = 2$ correspond à l'équilibre instable du fermenteur (X^{2*} , S^{2*}). Les deux équilibres à considérer sont donc :

$$\begin{cases} S^{1*} < S^M \\ X^{1*} = \frac{S_{in} - S^{1*}}{\alpha k} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} S^{2*} > S^M \\ X^{2*} = \frac{S_{in} - S^{2*}}{\alpha k} \end{cases} \quad (6.6)$$

En considérant un modèle de Haldane pour le taux de croissance, ces équilibres s'écrivent :

$$S^{i*} = \frac{K_I}{2} \left(\frac{\bar{\mu}}{\alpha D} - 1 \right) + (-1)^i \sqrt{\left(\frac{K_I}{2} \left(\frac{\bar{\mu}}{\alpha D} - 1 \right) \right)^2 - K_I K_S}, \quad (6.7)$$

Cas 4. $\alpha D = \mu_M$: l'équation $\mu(S) = \alpha D$ admet une solution unique ;

$$(X^*, S^*) = \left(\frac{S_{in} - S^M}{\alpha k}, S^M \right)$$

Cas 5. $\alpha D > \mu_M$: il n'y a pas de solution à l'équation $\mu(S) = \alpha D$, et l'équilibre d'acidification est le seul équilibre possible.

6.2.2.2 Etude de stabilité des équilibres du modèle

Nous déterminons la stabilité du système (6.4) dans chacun des cas, en calculant la trace et le déterminant de la matrice Jacobienne du système :

- Pour les équilibres intérieurs, $X^* > 0$:

$$\text{trace}(\mathcal{J}) = -D - kX^* \frac{\partial \mu}{\partial S}(S^*) \quad \text{et} \quad \det(\mathcal{J}) = k\alpha D X^* \frac{\partial \mu}{\partial S}(S^*)$$

- Pour l'équilibre d'acidification, $X^* = X^\dagger = 0$:

$$\text{trace}(\mathcal{J}) = \mu(S_{in}) - (1 + \alpha)D \quad \text{et} \quad \det(\mathcal{J}) = -D(\mu(S_{in}) - \alpha D)$$

Ces calculs conduisent à la classification du tableau 6.1.

TAB. 6.1 – Stabilité des équilibres selon les paramètres opératoires.

	# eq.	int.	acidi.
1. $\alpha D < \mu(S_{in})$	2	g.e.s.	in.
2. $\alpha D = \mu(S_{in})$	2	l.e.s.	in [†] .
3. $\alpha D \in]\mu(S_{in}), \mu_M[$	3	S^{1*} l.e.s. S^{2*} in.	l.e.s.
4. $\alpha D = \mu_M$	2	in [†] .	l.e.s.
5. $\alpha D > \mu_M$	1	/	g.e.s.

eq. : nombre d'équilibres possibles, l.e.s. : localement exponentiellement stable, g.e.s. : globalement exponentiellement stable, in. : instable, int. : équilibre intérieur, acidi. : équilibre d'acidification.

Remarque :

les deux cas mentionnés par in.[†] correspondent à des équilibres hyperboliques :

- Cas 2. : $(0, S_{in})$ pour $\alpha D = \mu(S_{in})$. On remarque que le domaine $\{S \leq S_{in}, X \geq 0\}$ est positivement invariant. De plus la variable X est croissante dans l'intervalle $\{X > 0, S^{1*} \leq S \leq S_{in}\}$. L'unique façon de converger vers l'équilibre $X^* = 0$ à partir de la région $\{S \leq S_{in}\}$, est de choisir une condition initiale nulle. L'équilibre $(0, S_{in})$ est donc bien instable.
- Cas 4. : (X^*, S^*) pour $\alpha D = \mu_M$. Il est évident dans ce cas de figure que $\dot{S} \leq 0$, et l'équilibre est donc instable (il existe tout de même une région de l'espace au dessus de $X = X^*$ pour laquelle le système converge vers cet équilibre).

6.2.2.3 Conclusions et remarques

L'analyse de stabilité du système a mis en avant le cas 3. ($S_{in} > S^M$), avec $\alpha D \in (\mu(S_{in}), \mu_M)$, où le système possède deux équilibres intérieurs, l'un d'eux étant localement stable (l.e.s), tout comme l'équilibre d'acidification. Dans cette situation (voir figure 6.4), il n'est pas possible de prédire *a priori* l'évolution du système qui dépendra des conditions initiales. L'ensemble des conditions initiales pour lesquelles le système converge vers l'équilibre utile (X^{1*}, S^{1*}) constitue le **bassin d'attraction** de l'équilibre utile.

Dans la section suivante, nous cherchons à évaluer la taille de ce bassin d'attraction dans le cas 3.

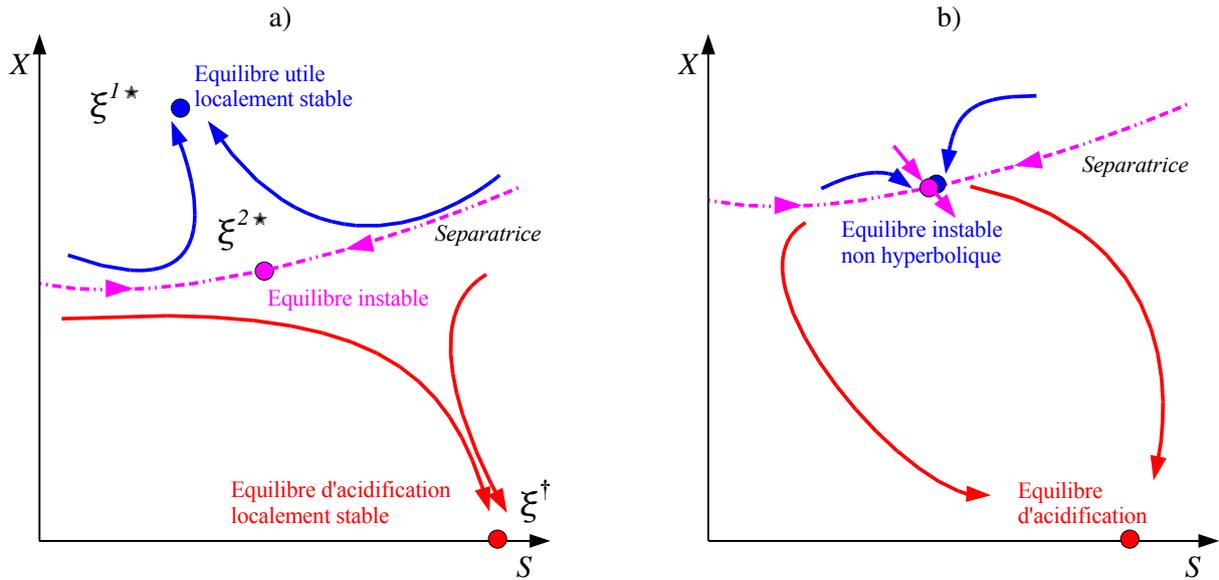


FIG. 6.4 – Trajectoires possibles dans le plan de phase : a) dans le cas 3, b) dans le cas 4.

6.2.3 Bassin d'attraction du point de fonctionnement normal et critère de stabilité

6.2.4 Définition du bassin d'attraction et du critère de stabilité

Nous avons montré précédemment que l'état ξ restait borné dans \mathbb{R}^2 . On considère alors le sous-domaine de définition suivant :

$$K = \left(0, \frac{S_{in}}{\alpha k}\right] \times [0, S_{in}] \quad (6.8)$$

Définition 1 Bassin d'attraction

Nous définissons pour l'équilibre utile du système (6.4), $\xi^{1*} = (X^{1*}, S^{1*})$, son bassin d'attraction Λ^{1*} , comme l'ensemble des conditions initiales dans K telles que le système converge vers l'équilibre ξ^{1*} :

$$\Lambda^{1*}(D, \xi_{in}) = \left\{ \xi_0 \in K \mid \lim_{t \rightarrow +\infty} \xi(\xi_0, t) = \xi^{1*} \right\}.$$

On définit de la même façon le bassin d'attraction de l'équilibre d'acidification $\xi^\dagger = (0, S^\dagger)$:

$$\Lambda^\dagger(D, \xi_{in}) = \left\{ \xi_0 \in K \mid \lim_{t \rightarrow +\infty} \xi(\xi_0, t) = \xi^\dagger \right\}.$$

Notre objectif est d'évaluer la taille du bassin d'attraction Λ^{1*} . La stabilité du système pourra alors être reliée à la taille relative de Λ^{1*} dans le domaine initial K (équation 6.9).

L'analyse des équilibres (voir Tableau 6.1) a montré que dans le cas 4 ($\alpha D = \mu_M$), il existait tout de même un bassin d'attraction $\Lambda^* = \Lambda\left(\frac{\mu_M}{\alpha}, \xi_{in}\right)$, dans lequel l'équilibre intérieur est instable (c.f. figure 6.4 b); toute trajectoire initialisée dans la région du plan située au dessus, Λ^* , atteindra cet équilibre. Il est cependant évident que la moindre perturbation¹ déstabiliserait le système, conduisant inévitablement

¹e.g. une surcharge organique ou hydraulique.

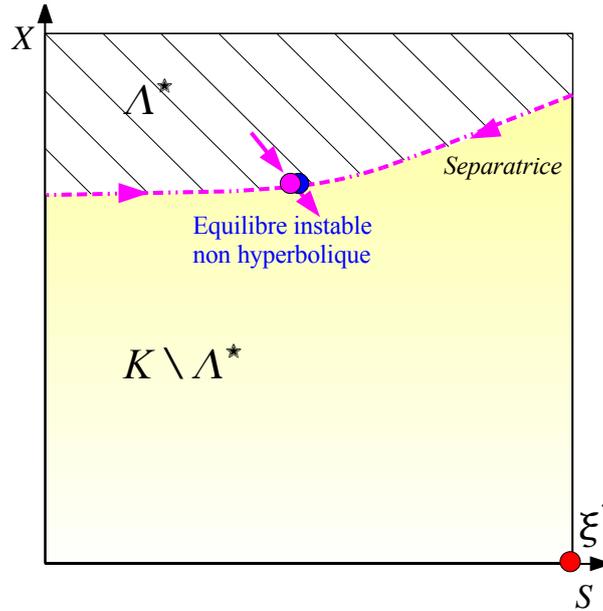


FIG. 6.5 – Domaine maximal pour les conditions initiales dans le domaine de définition K (cas 4.).

à l'équilibre d'acidification ξ^\dagger . Cette situation devrait correspondre à un indice de stabilité nul, et nous excluons la région Λ^* du domaine d'étude.

Définition 2 *Indice de stabilité*

Nous définissons l'indice de stabilité I_S , comme la taille relative du bassin d'attraction de l'équilibre ξ^{1*} dans le domaine $K \setminus \Lambda^*$ (c.f. figure 6.5) :

$$I_S(D, S_{in}) = \frac{S(\Lambda(D, \xi_{in}) \setminus \Lambda^*)}{S(K \setminus \Lambda^*)} \quad (6.9)$$

où $S(\cdot)$ est l'aire du domaine considéré.

6.2.4.1 Calcul de l'indice de stabilité

Il est possible de déterminer numériquement l'équation de la séparatrice en intégrant le système en temps inverse le long de la séparatrice, qui est la direction stable de l'équilibre ξ^{2*} , pour des conditions initiales très proches de l'équilibre. Le calcul du bassin d'attraction s'en suit aisément.

Cette évaluation numérique de I_S ne permet cependant pas de disposer d'une expression analytique qui servirait de base à une stratégie de surveillance d'un procédé. Dans la section suivante nous développons un critère plus simple pour représenter I_S .

6.2.4.2 Marge de stabilité du procédé : un critère plus simple

Si nous supposons que le taux de dilution est augmenté progressivement depuis une valeur nulle, l'équilibre intérieur restera globalement stable (g.e.s) jusqu'à ce que le taux de dilution prenne la valeur $D = \frac{\mu(S_{in})}{\alpha}$ (cas 1, 2). Ensuite le deuxième équilibre intérieur apparaît, ainsi qu'une séparatrice associée au bassin d'attraction $\Lambda(D, \xi_{in})$ qui n'occupe plus entièrement le domaine des conditions initiales

$K \setminus \Lambda^*$ (cas 3, figure 6.4 a). La taille relative de $\Lambda(D, \xi_{in})$ va diminuer et le bassin disparaîtra dès que $D \geq \frac{\mu_M}{\alpha}$ (cas 4, figure 6.4 b). Il est important de noter que la distance entre les deux équilibres intérieurs évolue de manière similaire : elle va décroître depuis une distance maximale lorsque $D = \frac{\mu(S_{in})}{\alpha}$, jusqu'à zéro pour $D = \frac{\mu_M}{\alpha}$ (voir figure 6.6 a et b). Lorsque $D > \frac{\mu_M}{\alpha}$, le seul équilibre possible est l'équilibre d'acidification et la distance entre les deux équilibres intérieurs n'est plus définie. A partir de ces conclusions, nous définissons la notion de marge de stabilité (**MS**).

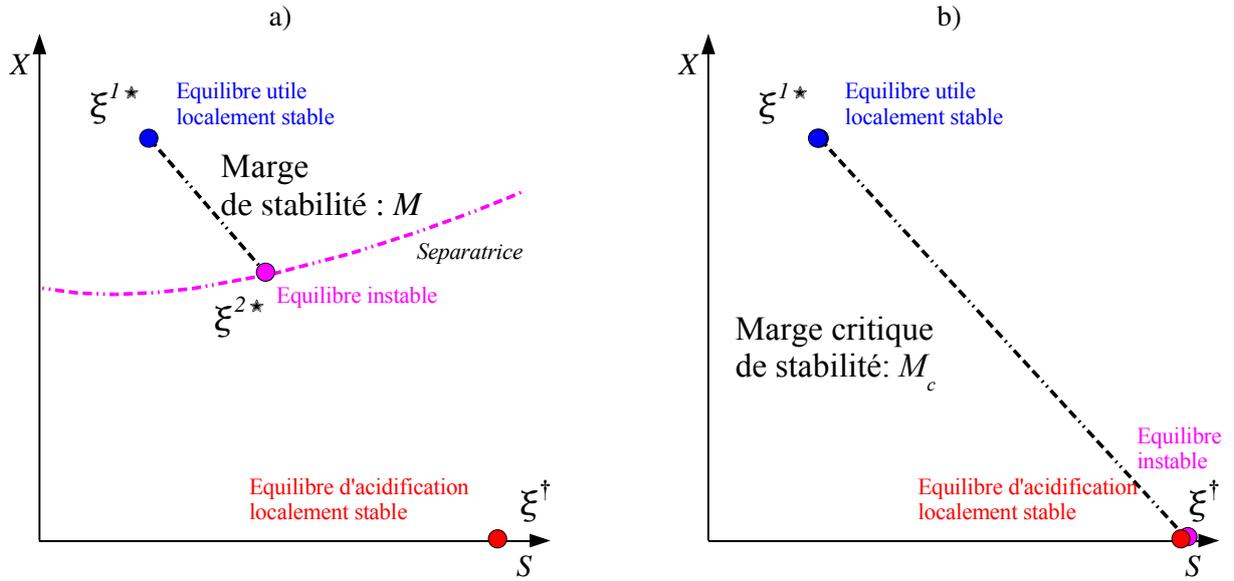


FIG. 6.6 – Définition de a) la Marge de Stabilité, b) La Marge Critique de Stabilité dans le plan de phase.

Définition 3 Marge de stabilité

Pour $\alpha D \in [\mu(S_{in}), \mu_M]$, on appelle marge de stabilité, notée M , la distance entre les deux équilibres intérieurs (voir figure 6.6 a).

$$M(D) = \|\xi^{2*} - \xi^{1*}\| \quad (6.10)$$

On appelle marge critique de stabilité (**MCS**), notée M_c , la valeur maximale de la marge de stabilité, obtenue pour $D = \frac{\mu(S_{in})}{\alpha}$ (voir figure 6.6 b).

Le critère de stabilité que l'on considère en pratique est appelé marge relative de stabilité (**MRS**), et se calcule comme suit :

$$m(D, \xi_{in}) = \begin{cases} 0 & \text{pour } \alpha D > \mu_M \\ \frac{M(D)}{M_c(\xi_{in})} & \text{pour } \alpha D \in [\mu(S_{in}), \mu_M] \\ 1 & \text{pour } \alpha D < \mu(S_{in}) \end{cases}$$

Pour un modèle de Haldane (3.1), la distance entre les deux équilibres intérieurs se calcule facilement à partir de l'équation (6.7) et du système (6.5) :

$$M(D) = 2\sqrt{1 + \frac{1}{\alpha^2 k_1^2} \sqrt{\left(\frac{K_I}{2} \left(\frac{\bar{\mu}}{\alpha D} - 1\right)\right)^2 - K_I K_S}} \quad (6.11)$$

Cette relation montre en particulier que la marge de stabilité MS est une fonction strictement décroissante du taux de dilution. Par ailleurs cette expression est *indépendante* de la concentration du substrat entrant S_{in} .

La marge critique de stabilité s'obtient facilement pour $D = \frac{\mu(S_{in})}{\alpha}$:

$$M_c(\xi_{in}) = \sqrt{1 + \frac{1}{\alpha^2 k^2} \left(S_{in} - \frac{K_I K_S}{S_{in}} \right)}$$

6.2.4.3 Comparaison entre l'indice de stabilité et la marge relative de stabilité

Nous avons utilisé les paramètres du modèle présenté dans Bernard et al. (2001), et nous avons calculé l'indice de stabilité I_S , ainsi que la marge relative de stabilité pour différents couples de conditions opératoires (D, S_{in}) .

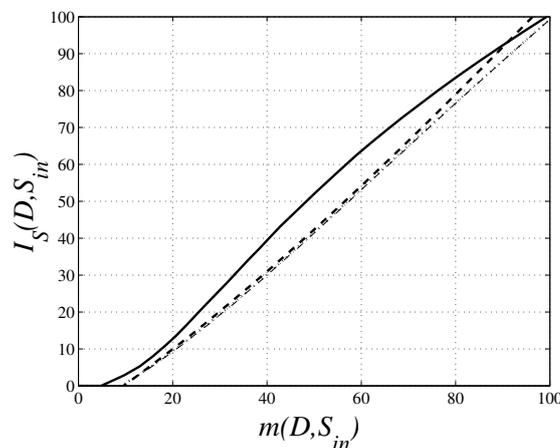


FIG. 6.7 – Relation entre l'indice de stabilité $I_S(D, S_{in})$ et la marge relative de stabilité $m(D, S_{in})$ pour différentes concentrations S_{in} : 4,5 ; 1,5 ; 16,2 ; 31,8.

La figure 6.7 illustre le rapport entre l'indice de risque calculé numériquement I_S , et la marge de stabilité réduite m . Nous montrons ainsi que la MRS (m) est une très bonne approximation de l'indice de stabilité I_S . La marge relative de stabilité se révèle être un critère plus simple à calculer pour évaluer la stabilité d'un fermenteur.

A partir de ce critère de stabilité, nous définissons un "indice de risque", qui servira à indiquer *en-ligne* à l'opérateur d'un procédé, le risque associé à son mode de gestion :

$$r(D, S_{in}) = 1 - m(D, S_{in}). \quad (6.12)$$

6.2.5 Application de l'indice de risque à un procédé réel

Nous avons appliqué l'indice de risque défini par l'équation (6.12) à une expérience qui s'est déroulée au LBE-INRA de Narbonne.

L'indice de risque a été calculé avec les paramètres de Bernard et al. (2001). Afin de représenter un cas critique, la constante d'inhibition K_I a été multipliée par un facteur constant δ (pour nos exemples $\delta = 0,7$). Pour de faibles valeurs de δ la constante d'inhibition prise en compte pour le calcul de l'indice de risque est plus faible; le système est donc plus facilement sujet à l'inhibition, et l'indice de risque doit réagir plus rapidement. *A contrario* des valeurs élevées de δ reviennent à considérer une constante d'inhibition plus faible, et l'indice de risque est moins réactif à de petits changements des conditions opératoires. Ce paramètre supplémentaire permet d'ajuster la sensibilité de l'indice de risque proposé.

La figure 6.8 présente l'évolution de certaines mesures au cours de cette expérience, ainsi que l'indice de risque. Nous observons une augmentation des AGV et une baisse du pH consécutivement au changement du taux de dilution au jour 0. Il se produit de nouveau un accroissement des AGV et une chute du pH au jour 1,3 en réponse à l'augmentation de la charge en entrées au jour 1,2 (figure 6.9). Au jour 2,3 la charge en entrées et le taux de dilution sont ramenés à leur niveau du début des expériences, ce qui permet aux AGV de revenir vers leur concentration de départ. En revanche le pH ne baisse que de façon marginale; ceci s'explique par le fait que le pH de l'alimentation a été régulé durant les expériences. L'augmentation des AGV d'entrées au jour 1,2 nécessite l'ajout de soude pour éviter une chute de pH d'entrée, ce qui entraîne une augmentation de l'alcalinité dans le digesteur (et de fait le pH augmente). Après le changement de conditions opératoires au jour 2,3 l'alcalinité qui n'est pas consommée par le procédé met du temps à être évacuée avec la phase liquide en raison du faible taux de dilution, ce qui explique que le pH mette plus de temps que les AGV à revenir à sa valeur initiale.

Concernant l'indice de risque, nous remarquons en premier lieu que les régimes associés à de fortes concentrations d'AGV (*i.e* plus de 1g.L^{-1}) sont caractérisés par un risque élevé. En revanche il peut paraître surprenant que certaines périodes visiblement peu risquées, au regard de la concentration des AGV, ne présentent pas un risque nul (ou très faible). C'est en particulier le cas au jour 5 sur la figure 6.8, où l'indice de risque est maximal, alors que la concentration des AGV n'apparaît pas alarmante. La figure montre à cette date un problème de régulation du taux de dilution, qui se traduit par une faible augmentation de celui-ci, et l'indice de risque réagit comme pour la surcharge hydraulique du début des expériences. Cette sensibilité accrue est due au paramètre supplémentaire δ .

Un point crucial est que l'indice de risque augmente immédiatement, alors que les AGV mettent du temps à s'accumuler, et les répercussions de cette surcharge sur le pH ne sont visibles que bien plus tard. L'indice de risque permet donc d'anticiper une situation de crise avant qu'il ne soit trop tard et qu'une inhibition sévère de la biomasse ne survienne.

6.2.6 Discussion

Le critère statique de stabilité présenté dans ce chapitre présente l'inconvénient de ne pas tenir compte de la position *réelle* du système dans le plan de phase, autrement dit de l'état *réel* du digesteur. En régime transitoire, les conditions opératoires peuvent garantir un bassin d'attraction Λ^{1*} de grande taille,

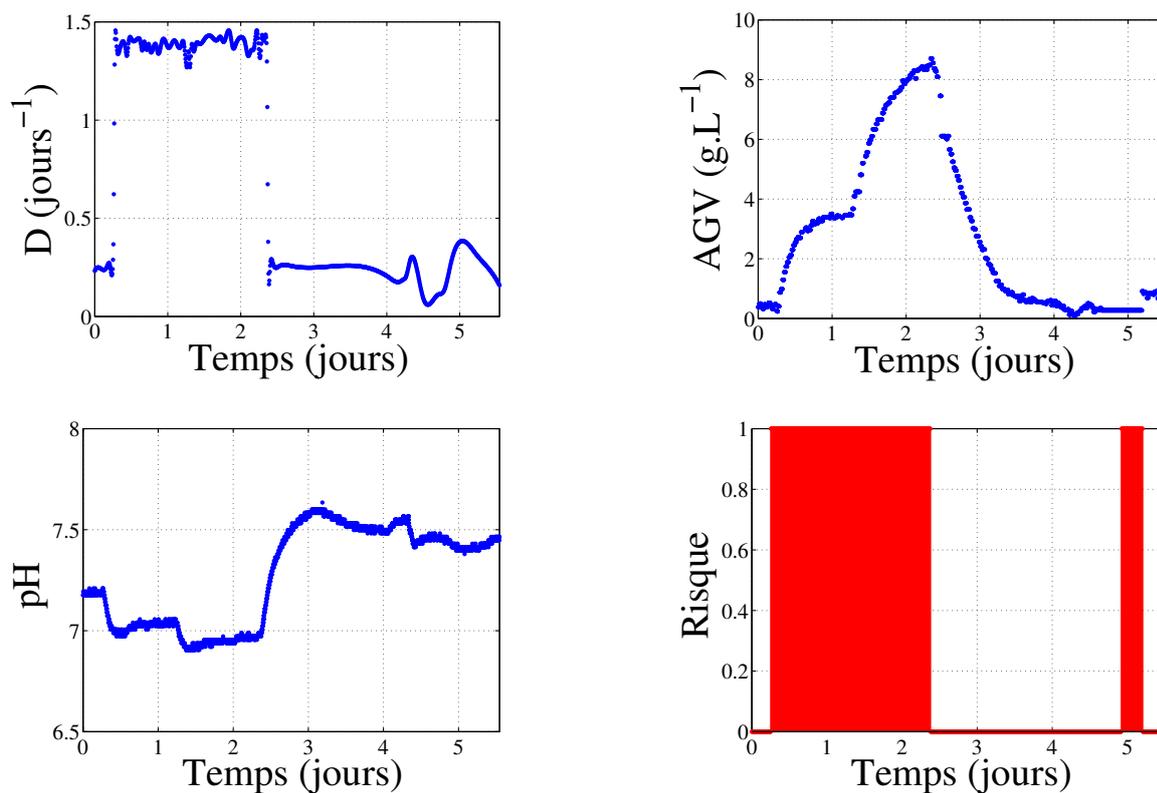


FIG. 6.8 – Taux de dilution, AGV mesurés, pH et indice de risque pour une expérience en surcharge organique réalisée au LBE.

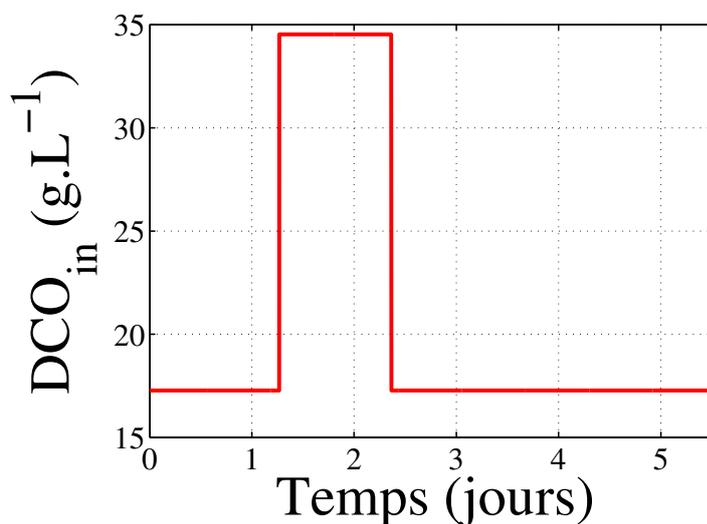


FIG. 6.9 – Caractéristiques de l'alimentation pour une expérience en surcharge organique réalisée au LBE.

et donc un indice de risque très faible, alors que les trajectoires sont proches de la séparatrice, et qu'en conséquence, de faibles perturbations pourraient faire bifurquer le système. Les simulations de la figure

6.10 illustrent ce risque ; selon les conditions initiales, une surcharge hydraulique de courte durée n'a pas le même effet sur la stabilité du système. Dans un cas (ξ_{01}) malgré la surcharge le système évolue naturellement vers le point de fonctionnement normal, alors que dans l'autre (ξ_{02}) cette perturbation est fatale pour le système qui bifurque et évolue vers l'acidification. Signalons que dans ces deux situations les conditions opératoires simulées sont identiques avant et après la perturbation, et le bassin d'attraction occupe la majeure partie de l'espace, ce qui explique que l'indice de risque reste faible.

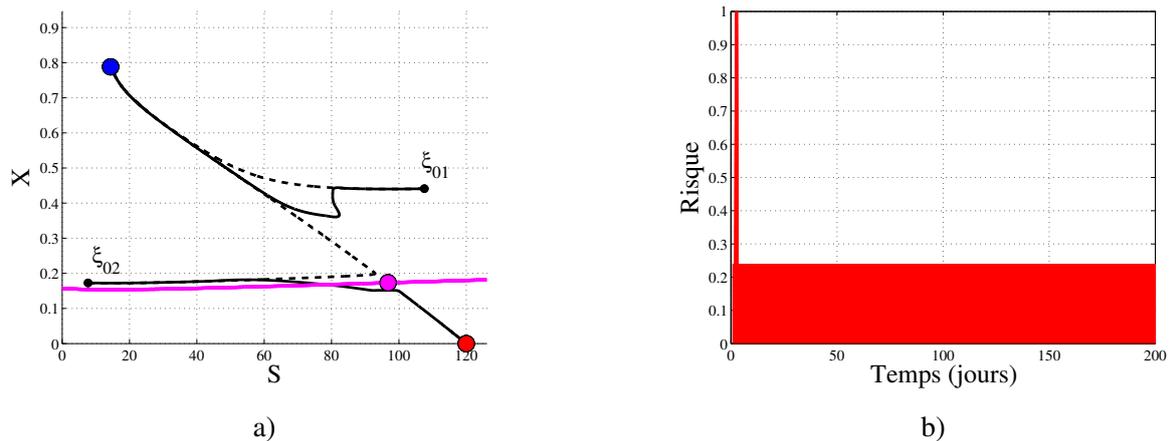


FIG. 6.10 – Déstabilisation du système suite à une surcharge hydraulique : a) Trajectoires dans le plan de phase (- -) sans perturbations, (-) avec perturbations, b) Indice de Risque associé.

Pour pallier ce problème nous introduisons dans le chapitre suivant une méthode de suivi qualitatif de la position du système dans le plan de phase. Nous partageons le plan de phase en différentes régions où les tendances d'évolution (le signe des dérivées) des variables du système sont de signe constant. Le passage d'une zone à une autre est marqué par un extremum pour au moins une des variables ; nous montrons alors comment le suivi des tendances d'évolution permet de détecter ces extrema, et ainsi d'identifier dans quelle zone évolue le système, ce qui permettra de déterminer vers quel équilibre il évolue.

6.3 Analyse dynamique du risque d'acidification d'un procédé de digestion anaérobie

A partir de la surveillance de certaines variables (*e.g* le débit de méthane), nous cherchons à évaluer de manière **qualitative** la position du système dans le plan de phase. La robustesse des différentes zones de l'espace d'état à des perturbations de la charge est également analysée ce qui permet d'associer un risque à chaque région du plan de phase.

6.3.1 Partitionnement du plan de phase

On considère toujours le système (6.4) pour le modèle AMH1, et les paramètres opératoires D et S_{in} sont supposés constants par morceaux.

Pour analyser qualitativement la dynamique du système (6.4), on divise le plan de phase en plusieurs régions où les variables sont de signe constant de façon similaire à Bernard et Gouzé (2002). Le plan de phase (S, X) est divisé en 17 régions à l'aide des isoclines nulles², de la séparatrice, et des droites $S = S^M$ et $X = X^M$ (X^M est l'intersection de l'isocline $\dot{S} = 0$ et de la droite $S = S^M$). Dans chacune de ces régions du plan le vecteur des tendances $(\dot{X}, \dot{S}, \dot{\mu}, \dot{q}_M)$ est de signe constant.

On choisit de regrouper certaines zones ayant des caractéristiques similaires, et dans la suite on considère 15 régions représentées sur la figure 6.11. Le tableau 6.2 résume les caractéristiques $(\dot{X}, \dot{S}, \dot{\mu}, \dot{q}_M)$ dans chacune de ces 15 zones.

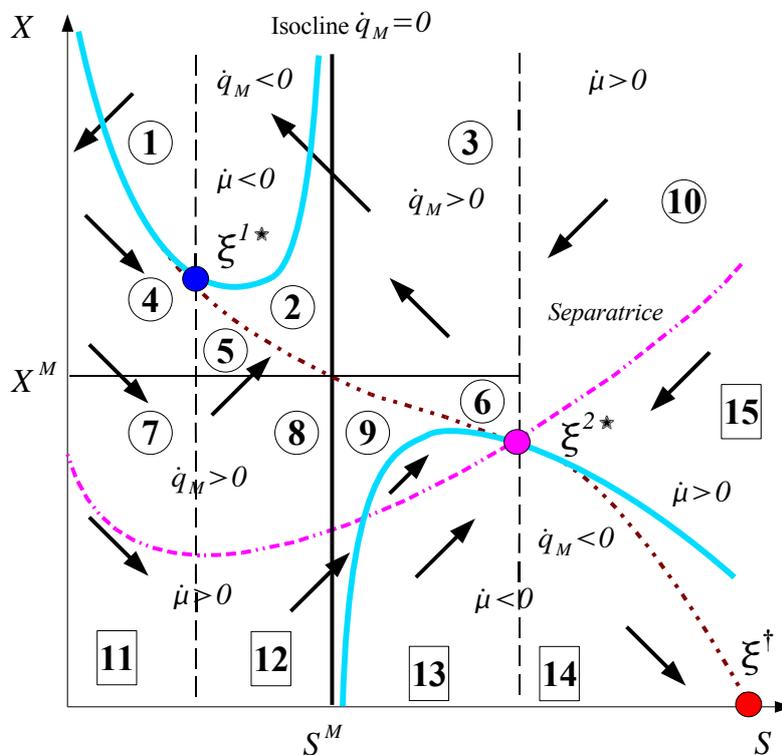


FIG. 6.11 – Partitionnement du plan de phase, avec la séparatrice et les isoclines nulles pour S , X et q_M .

Remarque :

Sur la figure 6.11, l'isocline nulle pour q_M est presque confondue avec celle de S dans la zone 1.

Le tableau 6.2 montre que cette subdivision du plan de phase n'est pas suffisante pour pouvoir distinguer catégoriquement chaque zone ; par exemple les zones 5, 8 et 12 ont exactement la même signature $(+, +, +, +)$, alors que les zones 5 et 8 sont dans le bassin d'attraction de l'équilibre utile et la zone 12 dans le bassin d'attraction du point d'acidification. En réalité seuls quatre groupements de zones (1, 2, 3+6, et

²ce sont les droites d'équation ; $\dot{X} = 0$, $\dot{S} = 0$, $\dot{\mu} = 0$ et $\dot{q}_M = 0$

TAB. 6.2 – Signature qualitative des régions du plan de phase.

tendance ^a	zone														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
\dot{X}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-
\dot{S}	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	-
$\dot{\mu}$	-	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+
\dot{q}_M	-	?	+	+	+	+	+	+	?	+	+	+	?	-	?

^ales '?' correspondent aux cas non déterminés.

14) ont une signature unique. Pour l'ensemble des autres zones le signe du quadruplet $(\dot{X}, \dot{S}, \dot{\mu}, \dot{q}_M)$ ne suffit pas à positionner le système d'un côté ou l'autre de la séparatrice (voir tableau 6.3).

TAB. 6.3 – Zones non-distinguables à l'aide du signe du quadruplet $(\dot{X}, \dot{S}, \dot{\mu}, \dot{q}_M)$.

Régions aux caractéristiques similaires				
in Λ^{1*}	4 et 7	5 et 8	9	10
in Λ^\dagger	11	12	13	15

Comme les tendances instantanées d'évolution du système ne permettent pas de positionner le système de façon précise, on s'intéresse dans la section suivante à la dynamique de passage d'une zone à une autre afin d'identifier la trajectoire de système dans le plan de phase.

6.3.2 Dynamique d'évolution du système

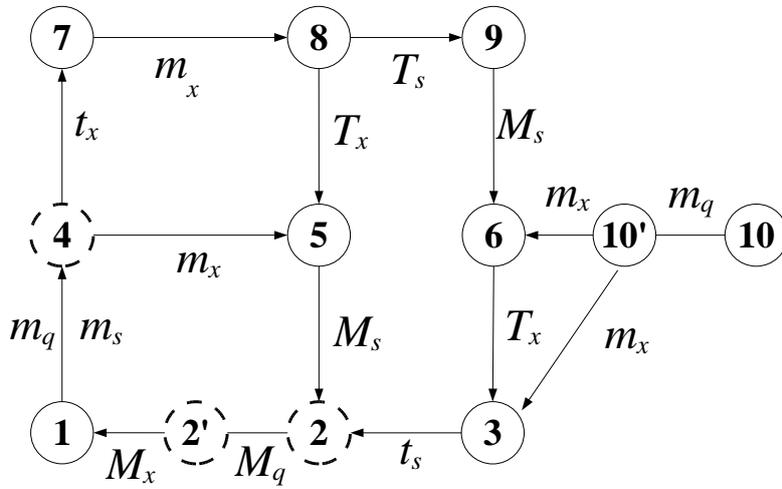
Le champ de vecteurs de la figure 6.11, obtenu à partir du signe du couple (\dot{X}, \dot{S}) , permet de déterminer les transitions de trajectoires d'une zone à une autre ; on obtient alors les graphes de transitions (Bernard et Gouzé, 2002) représentés sur la figure 6.12. L'étude du système (section 6.2) a montré que les trajectoires étaient bornées ; le système ne peut donc pas rester indéfiniment dans une zone, à moins qu'un équilibre ait été atteint, ce qui n'est possible que dans les zones 2, 4 et 14. Dans Λ^{1*} , la zone 2 est la seule région au delà de l'équilibre S^{2*} où la variable S soit décroissante, et les zones 4 (dans Λ^{1*}) et 14 (dans Λ^\dagger) les seules régions en deçà des équilibres S^{2*} et S^\dagger où la variable S soit croissante.

En premier lieu on note que plusieurs transitions sont caractéristiques d'une trajectoire dans un bassin d'attraction particulier.

dans Λ^{1*}

- un minimum du débit de biogaz (m_q) n'est observable que pour le passage de la zone 1 à la zone 4 ou dans la zone 9.
- un passage par un maximum de la concentration du substrat M_s n'est possible que de la zone 9 à la zone 6 et de la zone 5 à la zone 2.

dans Λ^{1*}



dans Λ^\dagger

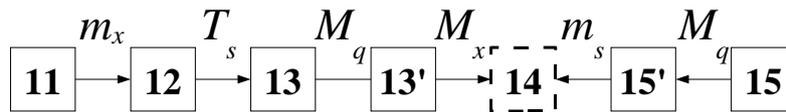


FIG. 6.12 – Graphes des transitions de trajectoires du système dans Λ^{1*} (figure du haut), Λ^\dagger (figure du bas)).

M_y et m_y représentent respectivement une transition par un maximum ou par un minimum de la variable y , et T_x/T_s et t_x/t_s sont respectivement des transitions "vers le haut" (croissance des variables) et "vers le bas" (décroissance des variables) au travers des droites $X = X^M$ ou $S = S^M$.

- la transition décroissante au travers du seuil $s = s^m$ est caractéristique d'une transition de la zone zone 3 vers la zone 2.

dans Λ^\dagger

- la succession d'un maximum du débit de biogaz (M_q de la zone 15 à la zone 15') et d'un minimum de la concentration du substrat (m_s de la zone 15' à la zone 14) est spécifique d'une trajectoire dans le bassin Λ^\dagger .

Le graphe de transitions pour Λ^\dagger montre qu'au bout d'un certain temps, l'ensemble des trajectoires convergent vers la zone 14. Comme le point d'acidification est un équilibre localement stable, si le système (6.4) pénètre dans cette partie du plan de phase, et que les conditions opératoires restent inchangées, il évolue forcément vers l'équilibre d'acidification.

A l'opposé, la convergence dans Λ^{1*} vers l'équilibre ξ^{1*} semble moins directe ; il n'y pas pas de zone "finale" clairement identifiée, et le système peut parcourir des cycles. Même avec des conditions initiales favorables, le système pourra transiter par des zones proches de la séparatrice, avant d'atteindre l'équilibre (c.f. figure 6.10 a). Nous proposons d'attribuer un niveau risque à chaque zone, en prenant en

compte son éloignement au point d'équilibre ξ^{1*} .

La convergence vers l'équilibre utile ξ^{1*} n'étant possible qu'à partir des zones 2 et 4, ces deux régions présentent un risque minime pour la stabilité du système. Dans le même ordre d'idée, la zone 1 qui est caractérisée par une forte biomasse et une concentration en substrat S décroissante (voir le tableau 6.2), peut être considérée comme une région sûre. Afin de classer les différentes zones en fonction du risque potentiel de déstabilisation en cas de perturbations, on considère dans Λ^{1*} le nombre *minimal* de transitions que doit effectuer le système pour atteindre une des zones de convergence (zone 2 et zone 4). De la même façon, dans Λ^\dagger , les zones sont classées en fonction du nombre de transitions nécessaires avant d'atteindre la zone 14. Ce classement est présenté dans le tableau 6.4.

TAB. 6.4 – Classement du risque des régions du plan de phase.

Risque	Rang	Nombre de transitions	Zone	Commentaires
↓	dans Λ^{1*}			
	1	0	2	R.C.
	2	1	1	
	3	1	5	
	4	0	4	R.C.
	5	2	3	R.I.
	6	2	8	
	7	2	6	R.I.
	8	3	7	
	9	3	9	R.I.
	10	4	10	R.I.
	dans Λ^\dagger			
	11	3	11	
	12	2	12	
13	1	13, 15	R.I.	
14	0	14	R.I., R.C.	

R.I. : région d'inhibition, R.C. : région de convergence.

6.3.3 Suivi dynamique des trajectoires du système

Nous avons introduit dans la section précédente les graphes de transitions des trajectoires dans chacun des bassins d'attraction Λ^{1*} et Λ^\dagger . Nous montrons dans cette partie que le suivi de la succession des transitions permet de positionner de façon unique le système dans le plan de phase.

Nous illustrons cela en considérant deux trajectoires fictives, initialisées de part et d'autre de la séparatrice (*c.f.* figure 6.13 et la simulation de la figure 6.14 a), dans la zone 7 pour Λ^{1*} et dans la zone 11 pour Λ^\dagger .

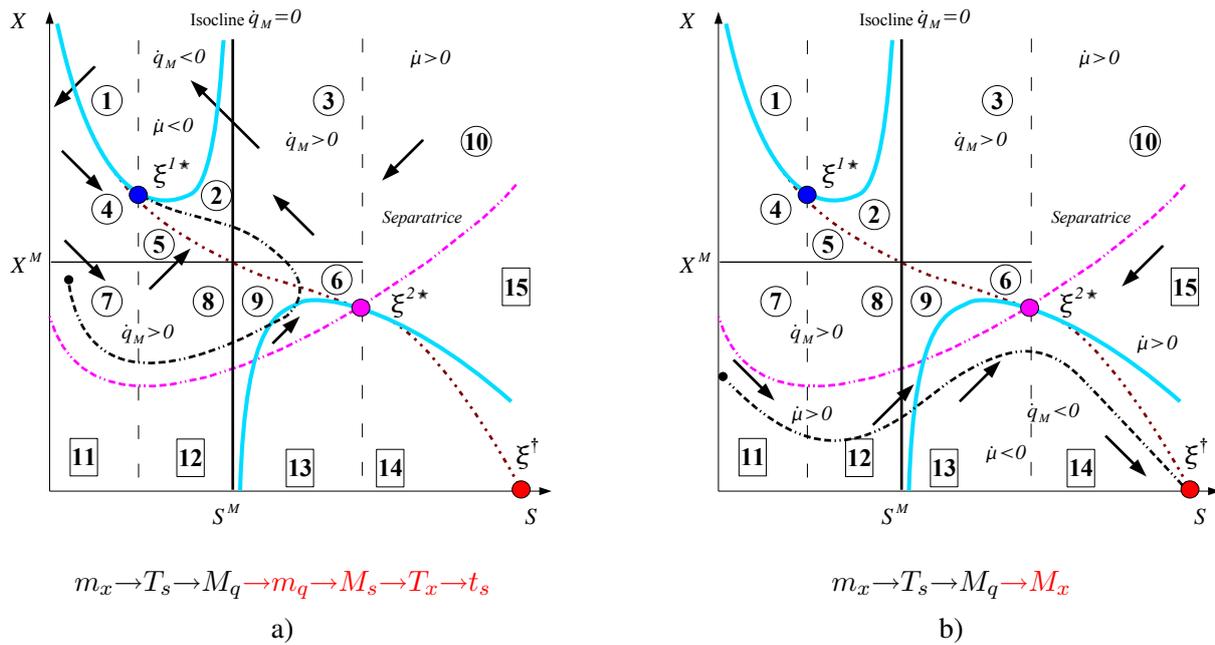


FIG. 6.13 – Exemples de trajectoires dans le plan de phase et séquence de transitions associée a) dans le bassin d’attraction utile, b) dans le bassin d’attraction d’acidification.

Les séquences de la figure 6.13 montrent que les trois premières transitions $m_x \rightarrow T_s \rightarrow M_q$, ne suffisent pas à différencier les deux trajectoires. La quatrième transition est en revanche décisive. Les extrema sont clairement visibles sur les figures 6.14 b), c) et d), et la quatrième transition (m_q dans Λ^{1*} et M_x dans Λ^\dagger), qui permet de différencier les deux trajectoires, peut être détectée *avant* que l’équilibre ne soit atteint.

Ainsi, en suivant pendant suffisamment longtemps les tendances, *i.e* le signe du quadruplet $(\dot{X}, \dot{S}, \dot{\mu}, \dot{q}_M)$, il est possible d’identifier la région du plan de phase dans laquelle se trouve le système, et d’évaluer le risque associé à la trajectoire du système (voir le Tableau 6.4). Le suivi des séquences de transitions permet également de retracer l’historique de la trajectoire du système.

Il est intéressant de noter que cette approche qualitative est générique et ne dépend pas des valeurs des paramètres. La méthodologie proposée peut donc être appliquée sans que les paramètres du modèle soient connus.

6.3.4 Réduction des graphes de transitions

L’analyse du plan de phase présentée jusque là s’appuyait sur l’hypothèse que toutes les variables pouvaient être mesurées, ce qui est peu réaliste en pratique. Seuls la DCO totale (S) et le débit de gaz (q_M) peuvent être aisément mesurés. Sous l’hypothèse que seules les tendances de S et q_M sont connues, des sous-graphes peuvent être extraits des graphes de transitions généraux (figure 6.15).

La figure 6.15 montre que **toute séquence de trois transitions** est décisive pour positionner le système dans le plan de phase. Une séquence de deux transitions n’est pas suffisante puisque la séquence

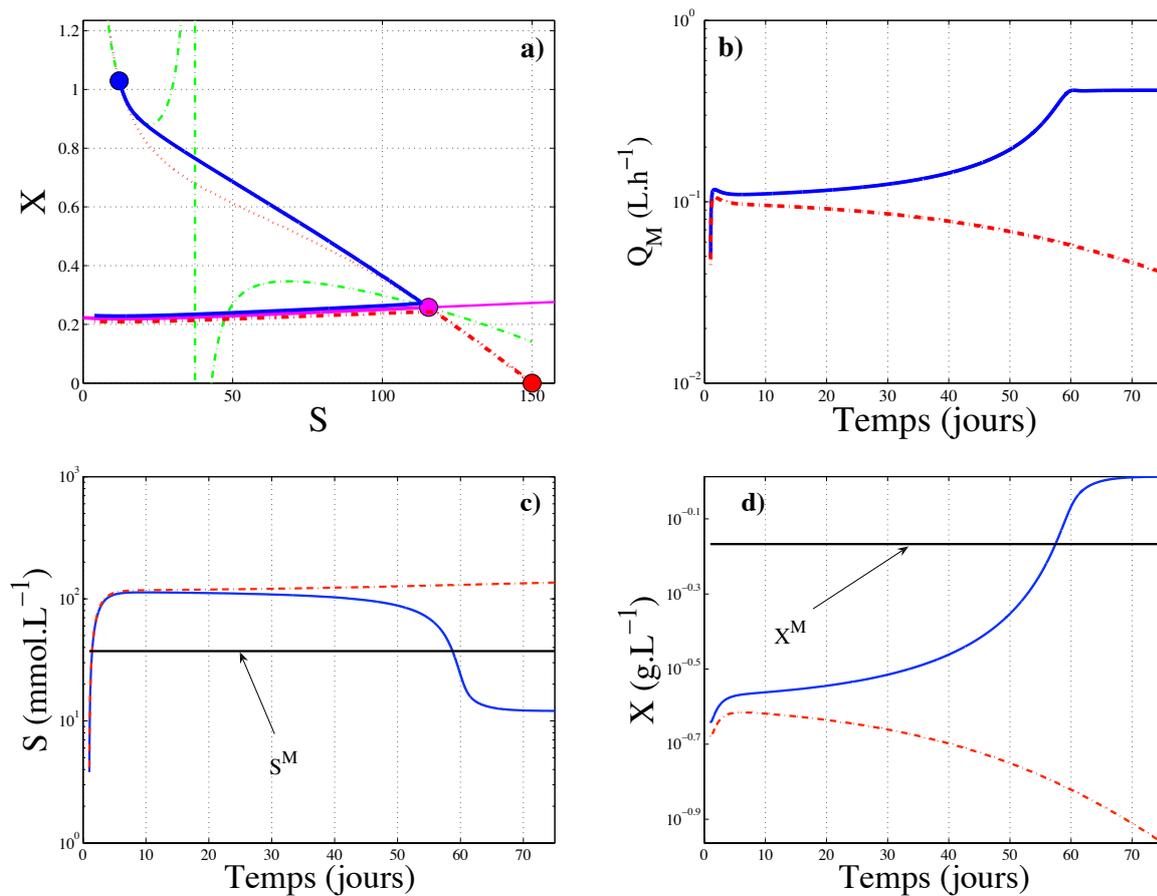


FIG. 6.14 – Suivi dynamique des transitions dans le plan de phase pour deux trajectoires fictives avec des conditions initiales proches (S_0 en mmol.L⁻¹, X_0 en g.L⁻¹) de part et d'autre de la séparatrice $(3.81, 0.23)[-]$, $(3.81, 0.22)[-]$: a) trajectoires, b) évolution du débit de gaz, c) évolution du substrat, d), évolution de la biomasse.

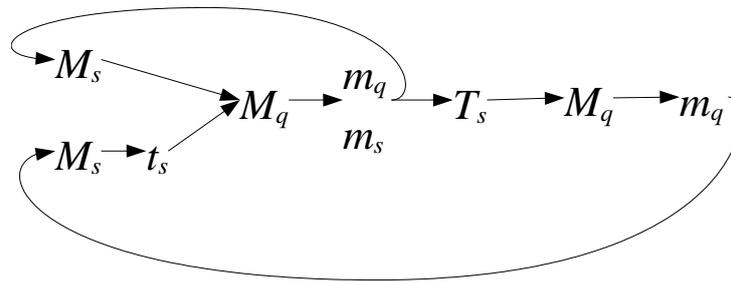
$T_S \rightarrow M_q$ peut être observée dans chaque bassin d'attraction (de la zone 8 à la zone 9 dans Λ^{1*} et de la zone 12 à la zone 13 dans Λ^\dagger). Cette suite de transitions est en partie problématique, car dans Λ^\dagger , elle conduit forcément à l'acidification.

6.3.5 Evolution du plan de phase après un changement incrémental des conditions opératoires

Le taux de dilution D et la concentration du substrat dans l'alimentation S_{in} ont été considérés constants par morceaux. Un changement de D ou de S_{in} modifie l'aspect du plan de phase ; les équilibres seront déplacés et les différentes variétés considérées (séparatrice, isoclines) évolueront également. Les régions de la figure 6.11 se déplaceront et le nouveau plan de phase doit être analysé pour statuer sur la stabilité du système.

Dans la suite nous faisons l'hypothèse que seule la concentration de l'alimentation S_{in} est sujette à

dans Λ^{1*}



dans Λ^\dagger

$$T_s \longrightarrow M_q \quad \text{ou} \quad M_q \longrightarrow m_s$$

FIG. 6.15 – Séquences de transitions possibles dans Λ^{1*} (figure du haut) et Λ^\dagger (figure du bas) dans le cas d’une connaissance partielle de l’état.

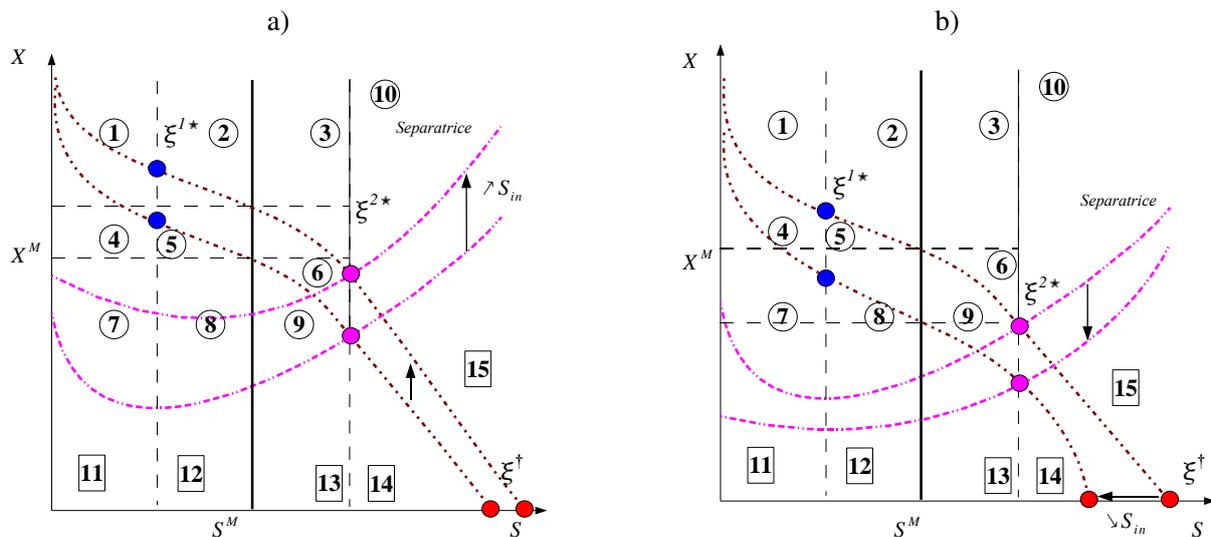


FIG. 6.16 – Evolution du plan de phase : a) après une augmentation et b) après une diminution de la concentration de l’influent S_{in} .

des variations, et le taux de dilution D reste constant³.

Il est utile de remarquer en premier lieu que l’équilibre de la biomasse X^* (système 6.6) est le seul à être modifié par un changement de la concentration du substrat. En conséquence les isoclines nulles verticales de la figure 6.11, n’évoluent pas, mais la séparatrice, les équilibres et l’isocline nulle pour S

³ou les variations de D sont supposées lentes en comparaison de celles de S_{in} .

se déplaceront verticalement. La figure 6.16 illustre schématiquement l'évolution du plan de phase suite à une augmentation ou à une diminution de S_{in} .

Un point d'une zone pourra soit rester dans cette même zone, soit basculer dans la zone adjacente ; c'est le cas de la zone 7 sur la figure 6.16 a) qui après l'augmentation de S_{in} se retrouve presque entièrement dans le bassin d'attraction du point d'acidification. Si l'on se limite à des incréments de faible

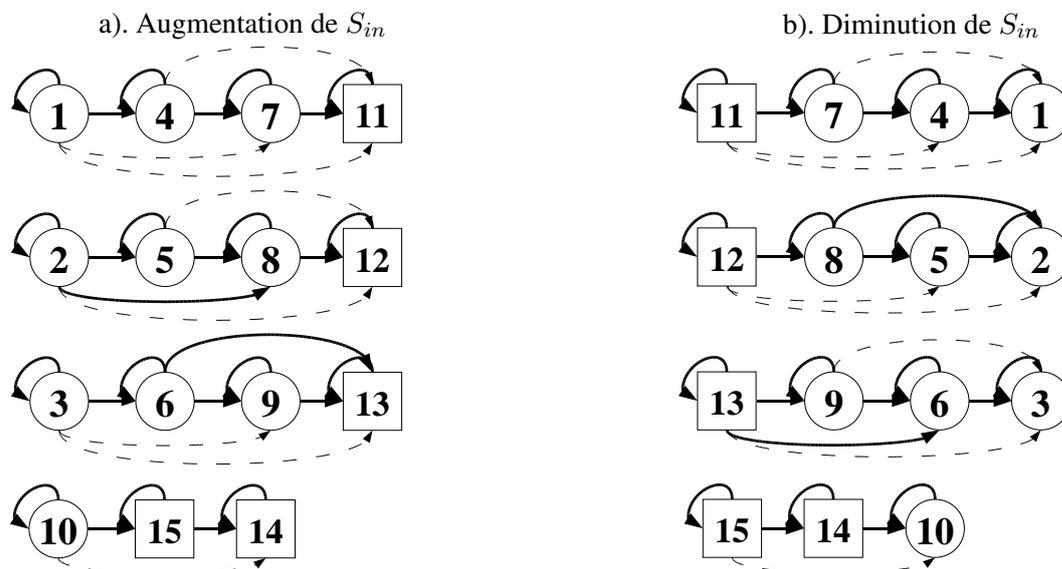


FIG. 6.17 – Dynamique d'évolution des régions du plan de phase avec un changement incrémental de S_{in} .

amplitude, on peut réduire notre étude aux changements de zones adjacentes (flèches en gras sur les figures 6.17). Nous remarquons dans ce cas que les incréments de S_{in} peuvent ou non mettre en péril la stabilité du procédé, selon la position du système au moment de la perturbation.

En se basant sur le nombre d'incrément positifs nécessaires pour transformer une zone du bassin Λ^{1*} entièrement en une zone du bassin Λ^\dagger , nous évaluons la robustesse des différentes régions face à un changement de la concentration S_{in} ; plus il faut d'incrément, plus la zone est robuste. A l'inverse, les zones de Λ^\dagger sont classées en fonction du nombre minimal d'incrément décroissants de S_{in} qui permet de faire glisser une zone dans Λ^\dagger . Le tableau 6.5 résume le classement de la robustesse des zones.

6.3.6 Construction d'un indice de risque global

Pour chaque indice de risque présentés précédemment (tableaux 6.4 et 6.5), nous avons attribué un rang aux différentes zones, les zones jugées les plus stables étant placée au premier rang.

La combinaison de ces deux indices, en sommant les rangs, permet de construire un indice de *risque dynamique* global, prenant à la fois en compte :

- la "distance" aux équilibre stables ξ^{1*} et ξ^\dagger , exprimée par le nombres de transitions avant d'atteindre les régions de convergence 2 et 4 dans Λ^{1*} et 14 dans Λ^\dagger (tableau 6.4),
- et la stabilité qualitative des zones, face à des perturbations (tableau 6.5).

TAB. 6.5 – Risque de déstabilisation après un incrément de S_{in} .

Risque	Rang	Nombre d'incréments	Zone	Commentaires
↓ dans Λ^{1*}	1	3	1, 2	
	2	2	4, 5	
	3	3	3	R.I.
	4	1	6	R.I.
	5	1	7, 8	
	6	1	9, 10	R.I.
↓ dans Λ^{\dagger}	7	1	11, 12	
	8	1	13, 15	R.I.
	9	1	14	R.I., R.C.

R.I. : région d'inhibition, R.C. : région de convergence.

Le classement global obtenu est le suivant : de la zone la plus sûre (2) à la zone la plus dangereuse (14) pour la stabilité du procédé :

$$2 \ll 1 \ll 5 \ll 4 \ll 3 \ll 8 \ll 6 \ll 7 \ll 9 \ll 10 \ll 11 \ll 12 \ll 13 \text{ et } 15 \ll 14$$

La zone 14, en tant que zone de convergence pour l'équilibre d'acidification, est bien entendu la plus risquée. La zone 2 est jugée la plus sûre, puisqu'elle combine l'avantage d'être une zone de convergence vers l'équilibre de fonctionnement normal, et d'être suffisamment loin de la séparatrice pour qu'un incrément sur la charge organique ne risque pas de déstabiliser le procédé.

6.3.7 Discussion & Conclusion

Cette méthodologie peut être appliquée à la surveillance du risque lié à l'augmentation de la DCO d'entrée pour maximiser la charge traitée par un fermenteur, le débit d'alimentation restant fixé. Le cas des montées en charge lors du démarrage d'un fermenteur méthanogène en sont un exemple ; dans cette situation le taux de dilution est fixé à une valeur suffisamment élevée pour lessiver la biomasse non attachée, et la montée en charge s'effectue par paliers de la DCO d'entrée depuis des valeurs faibles jusqu'à atteindre la charge volumique appliquée souhaitée (Cresson, 2006). Compte tenu de l'importance du démarrage pour la performance d'un digesteur il est important de garantir le bon déroulement de cette étape.

Le suivi dynamique qualitatif permettrait de vérifier que le procédé réagit favorablement à chaque augmentation de la charge, c'est à dire que le changement de conditions opératoires ne risque pas d'entraîner le système vers l'acidification. Nous avons vu que la production de méthane pouvait apporter une réponse claire ; le passage par un minimum du débit de méthane implique nécessairement que le système

évolue dans le bassin d'attraction de l'équilibre utile.

Notre stratégie de surveillance serait également utile pour le suivi d'une installation au quotidien ; bien souvent l'opérateur ne peut manipuler le débit d'alimentation qui est fixé par des contraintes de charge à traiter. Dans ce cas le dimensionnement du réacteur est étudié pour assurer un fonctionnement stable du procédé. Il existe cependant un risque de déstabilisation en cas de changement imprévu de la charge, et il convient donc de s'assurer que la pérennité du procédé n'est pas mise en danger.

Un inconvénient de la méthode proposée est de ne pas prendre en compte la vitesse d'évolution du système mais uniquement les tendances. Il se peut donc qu'une situation risquée soit identifiée mais que l'opérateur n'ait pas le temps d'agir.

Par ailleurs la nécessité de mesurer un certain nombre de variables pose problème. Nous avons vu que pour caractériser plus aisément la trajectoire du système, il était préférable de connaître les tendances d'évolution de la DCO et du débit de méthane, mais également de la biomasse et du taux de croissance des bactéries. Si des capteurs existent pour mesurer la biomasse *en-ligne*, il n'est en revanche pas possible d'accéder au taux de croissance.

Une alternative serait de disposer de capteurs logiciels pour évaluer ces grandeurs à partir de mesures des autres variables. Dans la section suivante nous développons des observateurs pour estimer la biomasse et le taux de croissance à partir de la mesure de du débit de méthane et de la DCO d'entrée.

6.4 Estimation des variables associées à la méthanogénèse

Dans ce chapitre nous montrons qu'à partir d'une simple mesure du débit de méthane, il est possible d'estimer le taux de croissance et la concentration des bactéries méthanogènes. Le taux de croissance ainsi calculé permettra d'identifier les paramètres d'un modèle de Haldane, ou servira à détecter des régimes d'inhibition.

6.4.1 Construction d'un observateur asymptotique pour la biomasse méthanogène et son taux de croissance

6.4.1.1 Equation de l'observateur

Nous considérons les équations décrivant l'étape de méthanogénèse dans les modèles AM2 et AM2G :

$$\dot{X}_2 = (\mu_2(\cdot) - \alpha D) X_2 \quad (6.13)$$

$$\dot{S}_2 = D(S_{in} - S_2) + k_1 \mu_1(\cdot) X_1 - k_3 \mu_2(\cdot) X_2 \quad (6.14)$$

$$q_M = k_6 \mu_2(\cdot) X_2 \quad (6.15)$$

Nous introduisons une variable auxiliaire, $v = k_6 X_2$. La dynamique de v découle directement du sous-système formé des équations (6.13) et (6.15) :

$$(S_0) : \begin{cases} \dot{v} &= \mu_2(\cdot)v - \alpha D v \\ q_M &= \mu_2(\cdot)v \end{cases} \quad (6.16)$$

Cadre d'étude 4

1. Le débit de méthane q_M et le taux de dilution D sont les seules mesures accessibles.
2. Le taux de croissance $\mu_2(\cdot)$ est inconnu.
3. Les paramètres k_6 et α sont connus.

Propriété 2 Estimateur asymptotique

Le système \mathcal{O} est un observateur asymptotique pour le taux de croissance $\mu_2(\cdot)$ et la concentration de la biomasse méthanogène X_2 :

$$\mathcal{O} : \begin{cases} \dot{\hat{v}} &= q_M - \alpha D \hat{v} \\ \hat{\mu}_2 &= \frac{q_M}{\hat{v}} \\ \hat{X}_2 &= \frac{\hat{v}}{k_6} \end{cases} \quad (6.17)$$

Preuve :

La dynamique de l'erreur d'estimation $e_v = v - \hat{v}$ est très simple et montre que cette erreur tend asymptotiquement vers 0 :

$$\dot{e}_v = -\alpha D e_v$$

Le paramètre k_6 étant supposé parfaitement connu, le système (6.17) permet d'estimer à la fois le taux de croissance $\hat{\mu}$ et la concentration de la biomasse \hat{x} .

6.4.1.2 Application

6.4.1.2.1 Estimation des paramètres du modèle de taux de croissance des méthanogènes dans les modèles AM2 et AM2G

Les modèles AM2 et AM2G considère un modèle de Haldane (équation 3.1) pour représenter le taux de croissance des bactéries méthanogènes. En vue de l'utilisation des ces modèles le vecteur de paramètre $\theta = (\bar{\mu}_2, K_{S2}, K_{I2})$ doit être déterminé.

Pour ce faire nous avons cherché à minimiser l'écart entre le taux de croissance estimé $\hat{\mu}_2$ et le taux de croissance $\mu_2(AGV, \theta)$ calculé à partir de la mesure des AGV (AGV). Le critère à minimiser s'écrit :

$$\begin{cases} J(\theta) = \|\hat{\mu}_2 - \mu_2(AGV, \theta)\| \\ \mu_2(AGV, \theta) = \bar{\mu}_2 \frac{AGV}{AGV + K_{S2} + \frac{AGV^2}{K_{I2}}} \end{cases}$$

Nous avons utilisé un algorithme de minimisation, utilisant la méthode directe de Nelder-Mead, proposé par le logiciel Matlab®. Par ailleurs pour faciliter ce calcul, nous avons choisi de fixer le taux maximal de croissance $\bar{\mu}_2$ à la valeur définie dans Bernard et al. (2001).

6.4.1.2.2 Détection des régimes d'inhibition

Lorsque le substrat est également mesuré, l'estimation du taux de croissance peut permettre d'identifier des régimes d'inhibition, en comparant l'évolution du substrat avec l'évolution du taux de croissance estimé. Un régime d'inhibition sera marqué par des tendances opposées pour le taux de croissance estimé et le substrat mesuré.

Nous illustrons ce principe à l'aide des données des séries d'expériences 1 et 2, en comparant le taux de croissance estimé à la mesure des AGV (*c.f.* figures 6.18 et 6.19).

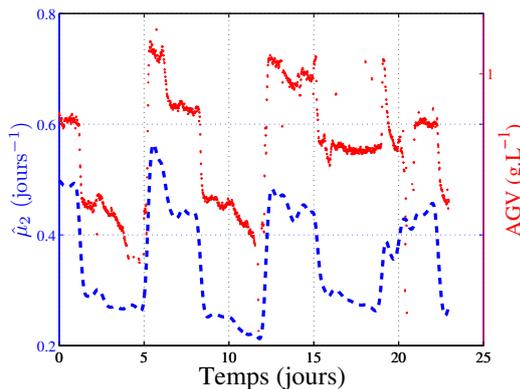


FIG. 6.18 – AGV (•) et taux de croissance estimé (- -) pour la série 1.

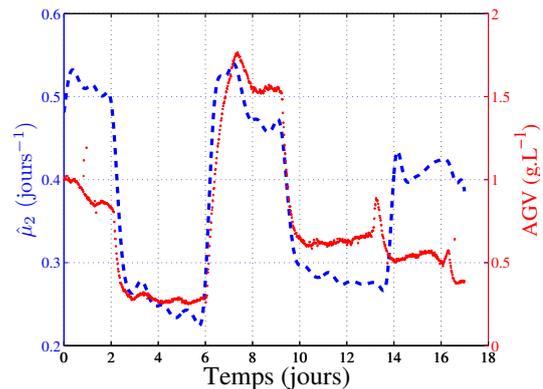


FIG. 6.19 – AGV (•) et taux de croissance estimé (- -) pour la série 2.

Dans le cas de la série 1, le substrat et le taux de croissance estimé, affichent tout au long des expériences, des tendances similaires, ce qui indique que les concentrations de substrats étaient limitantes, et non pas inhibantes. Pour la série 2, nous remarquons à partir du jour 10, une opposition entre l'évolution des AGV qui croissent, tandis que le taux de croissance est décroissant, suggérant une inhibition des bactéries méthanogènes par les AGV.

Pour confirmer ces conclusions, nous comparons sur les figures 6.20 et 6.21 l'évolution des AGV et du débit de méthane pour ces deux séries ; les évolutions opposées du Q_{CH_4} et des AGV à partir du jour 10 pour la série 2 corroborent les conclusions précédentes. Pour la série 1, le débit de méthane et les AGV affichent des évolutions synchrones tout au long des expériences (figure 6.20), ce qui suggère bien que les AGV n'étaient pas inhibants.

6.4.2 Discussion

Nous avons montré que la mesure du débit de méthane permettait de construire des observateurs asymptotiques pour la biomasse méthanogène et son taux de croissance. Il est alors possible d'identifier les paramètres d'un modèle de croissance bactérienne (dans notre cas un modèle de Haldane) en comparant le taux de croissance estimé à ce que prédit le modèle considéré. Une extension possible de cette méthode est l'identification *en-ligne* de paramètres.

L'estimation du taux de croissance permet également d'étudier l'influence des conditions extérieures (pH, température, concentration de substrats ou de toxiques) sur l'activité bactérienne. Il est par exemple

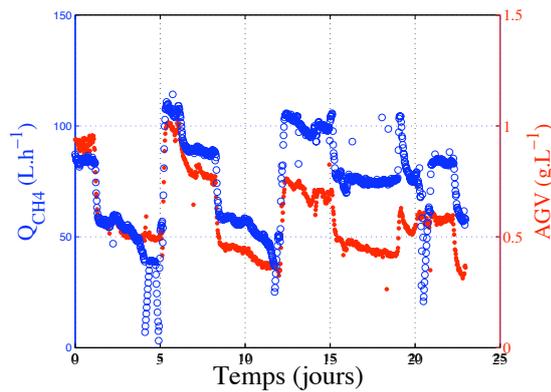


FIG. 6.20 – AGV (.) et débit de méthane (o) pour la série 1.

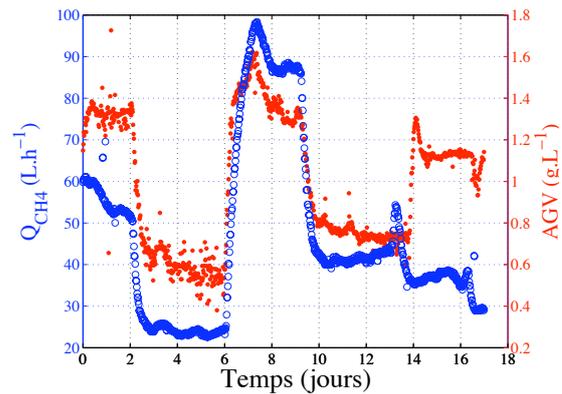


FIG. 6.21 – AGV (.) et débit de méthane (o) pour la série 2.

possible de détecter des régimes d'inhibition en comparant les évolutions du substrat (ici les AGV) avec celles du taux de croissance estimé.

Cette information vient compléter l'indice de risque présenté dans le chapitre 6.2. Nous avons représenté sur la figure 6.22 a), l'évolution du taux de croissance estimé et des AGV, pour valider l'indice de risque figure 6.22 b). Le graphique montre que tout au long des expériences le taux de croissance et les AGV évoluent de manière synchrone, indiquant que les concentrations d'AGV sont limitantes mais non inhibantes, ce qui explique que le réacteur ait pu rapidement reprendre un mode de fonctionnement normal dès l'arrêt de la surcharge.

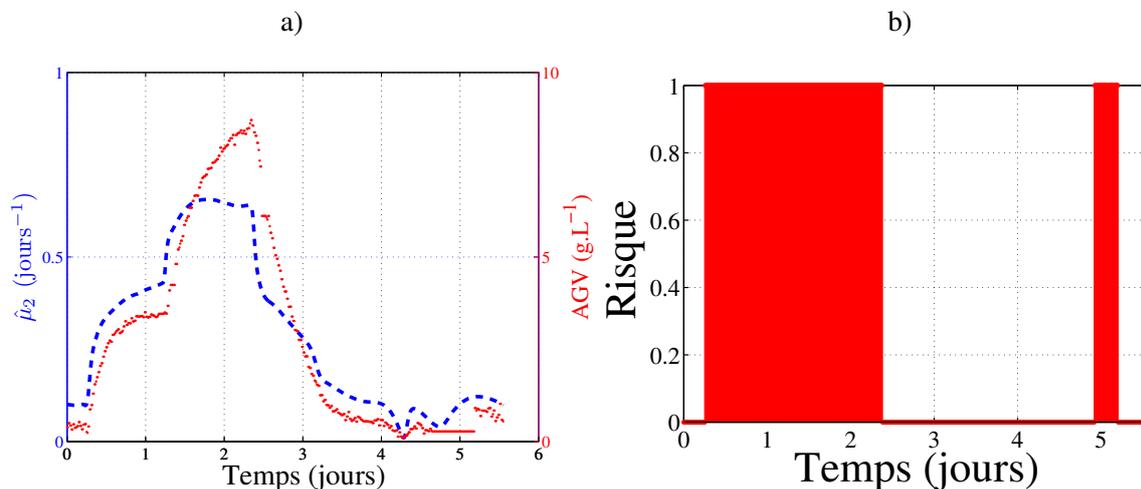


FIG. 6.22 – Validation de l'indice de risque AGV (.) et taux de croissance estimé (- -) pour une série d'expérience en surcharge organique.

La 6.23 présente un cas de figure où l'indice de risque est nul alors que la comparaison des AGV et du taux de croissance révèle un phase d'inhibition (à partir du jour 10). Une surcharge organique, même si elle était détectée par l'indice de risque pourrait se révéler fatale au système en raison de cette phase d'inhibition.

L'indice de risque et la procédure de détection des régimes d'inhibition apparaissent bien être com-

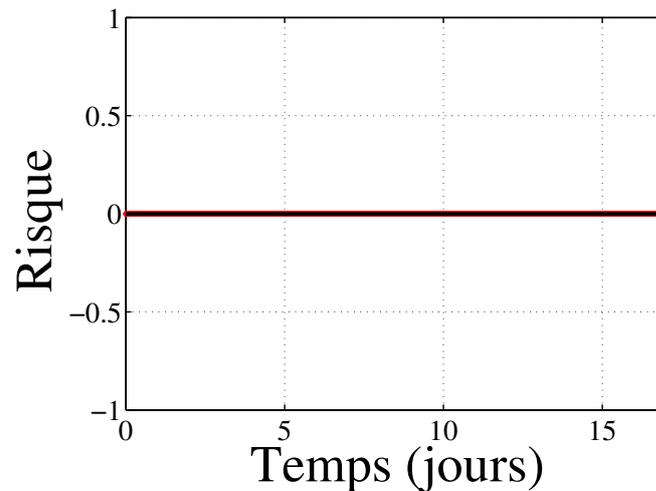


FIG. 6.23 – Indice de risque pour les expériences de la série 2.

plémentaires, et leur utilisation conjointe permettrait une meilleure surveillance du procédé.

Lorsque seules les tendances du débit de méthane et de la DCO sont connues, les graphes réduits de transition ne fournissent qu'une information partielle. En ajoutant l'estimation des tendances du taux de croissance et de la biomasse fournies par les observateurs, le graphe complet (paragraphe 6.3), plus précis, peu être utilisé.

Cependant, l'observateur asymptotique nécessite une connaissance parfaite des paramètres α et k_6 . Dans la pratique les paramètres biologiques sont non seulement difficiles à estimer, mais de plus ils peuvent évoluer au cours du temps. Une alternative serait d'employer des observateurs par intervalles qui, à défaut de fournir une estimation exacte, permettent d'encadrer les variables, lorsque des bornes pour les paramètres sont connues.

6.5 Conclusion

Le diagnostic du mode de fonctionnement d'un digesteur est essentiel pour garantir un mode opératoire pérenne et optimal. Les procédures de surveillance doivent permettre d'informer l'opérateur d'un risque de déstabilisation afin qu'il décide les actions nécessaires pour stabiliser le procédé.

Dans ce chapitre, nous avons développé des procédures de surveillance basées sur des modèles simples, et nous montrons qu'elles permettent d'aider un opérateur dans la conduite d'un procédé de digestion anaérobie. A partir de mesures courantes (débit de méthane, DCO en entrée et en sortie) nous proposons des critères pour identifier des régimes critiques potentiellement risqués (*e.g* surcharges organiques ou hydrauliques). Nous introduisons également des observateurs pour estimer des variables clé difficilement mesurables comme le taux de croissance et la biomasse. Le taux de croissance estimé four-

nit une information cruciale sur l'activité de la flore bactérienne ; en particulier il peut être comparé aux évolutions du substrat pour détecter des régimes d'inhibition et prévenir l'opérateur afin d'éviter l'acidification du milieu.

Néanmoins si l'opérateur n'a pas l'expertise suffisante pour décider quelles actions accomplir afin de stabiliser le procédé, le diagnostic du mode de gestion du procédé peut se révéler inutile. Dans ces conditions il sera encore plus difficile d'optimiser les performances de l'unité de traitement. En conséquence bon nombre de digesteurs fonctionnent en sous-régime pour éviter tout risque de surcharge.

Les systèmes de contrôle offrent une alternative à la conduite en sous-régime ; ils jouent le rôle d'un expert en déterminant les conditions opératoires à appliquer, par exemple pour stabiliser le procédé ou pour améliorer son fonctionnement.

Dans le chapitre suivant nous abordons cette question du contrôle des fermenteurs méthanogènes. Après avoir exposé les enjeux des contrôleurs pour la digestion anaérobie, nous présentons des méthodes issues de la littérature, principalement axées vers la stabilisation du procédé, et l'optimisation du rendement épuratoire. Nous introduisons ensuite des méthodes visant à maximiser la production de biogaz dans un but de valorisation énergétique des effluents ; l'énergie fournie par le biogaz étant liée à sa teneur en méthane, nous proposons une approche innovante qui consiste à réguler le pourcentage de méthane dans le biogaz.

Chapitre 7 :

Régulation de la qualité du biogaz

Contenu du chapitre

7.1	Contrôle des fermenteurs méthanogènes	149
7.1.1	Stabilisation du procédé autour d'une consigne	150
7.1.2	Optimisation du procédé	153
7.2	Contrôle de la qualité	155
7.2.1	Analyse des expériences Série 1 et Série 2	155
7.2.2	Contrôle de la pression partielle de CO ₂ via le taux de dilution	156
7.2.2.1	Equations du contrôleur	156
7.2.2.2	Résultats	157
7.2.2.3	Discussion	159
7.2.3	Contrôle de la pression partielle de CO ₂ via l'alcalinité	160
7.2.3.1	Mise en place du dispositif de contrôle	160
7.2.3.2	Contrôleur PI	160
7.2.3.2.1	Algorithme de contrôle et étude numérique	160
7.2.3.2.2	Résultats expérimentaux	161
7.2.3.3	Contrôleur "mixte" modèle-PI	163
7.2.3.3.1	Algorithme de contrôle	163
7.2.3.3.2	Equations du contrôleur	164
7.2.3.3.3	Résultats expérimentaux	164
7.3	Conclusion & Discussion	166

7.1 Contrôle des fermenteurs méthanogènes

Un aspect essentiel de la conduite des fermenteurs est de parvenir à les stabiliser dans le mode de fonctionnement souhaité. Les objectifs visés peuvent être divers ;

- **stabilisation autour d'une consigne** : garantir la pérennité du procédé en dépit de perturbations extérieures, éviter l'accumulation de composés intermédiaires toxiques et inhibiteurs (hydrogène, propionate,...), ou permettre la production d'intermédiaires réactionnels qui en règle générale ne sont pas présents à l'équilibre (acides gras volatils, hydrogène, éthanol,...),
- **optimisation des performances du réacteur** : améliorer le fonctionnement du système (production maximale de biogaz, épuration maximale, charge traitée maximale,...).

Déterminer les conditions opératoires permettant de remplir ces objectifs peut par exemple incomber à un expert (figure 7.1) ; à partir des mesures $y(t)$ qu'il peut obtenir, et sur la base de ses connaissances du procédé, l'expert décide des actions $u(t)$ à entreprendre, pour amener le système dans l'état $x_0(t)$.

Un système de contrôle (figure 7.2) a pour tâche d'automatiser ce principe ; les déductions de l'expert sont remplacées par des algorithmes de calcul qui déterminent l'action à exécuter. Dans cette configuration l'opérateur peut intervenir pour définir l'état de référence à atteindre, mais cette consigne peut également être déterminée automatiquement.

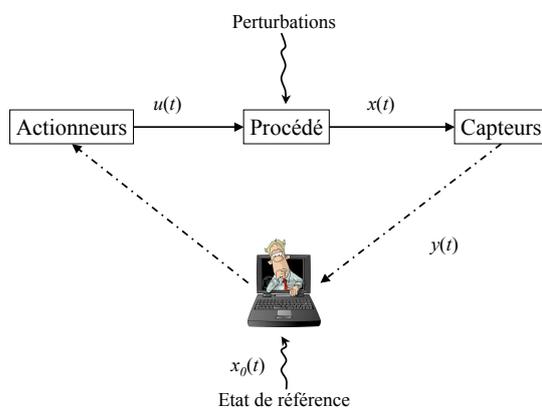


FIG. 7.1 – Représentation schématique d'un système de contrôle manuel par un expert.

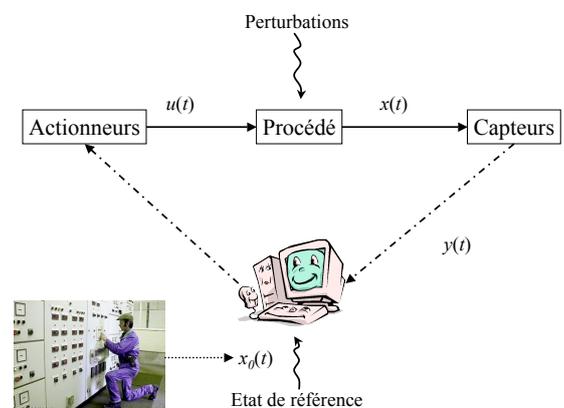


FIG. 7.2 – Représentation schématique d'un système de contrôle automatique.

Comme illustré, l'idée de contrôle implique la *rétroaction*, c'est à dire l'analyse d'informations sur le système pour déterminer les actions nécessaires. Que le contrôle s'effectue manuellement ou automatiquement le développement d'une loi de commande impose de répondre à un certain nombre de questions (Andrews, 1974) :

- quelles informations mesurer ? où et comment les mesurer ?
- comment utiliser ces informations ?
- quelles actions entreprendre ?
- comment calculer la commande à appliquer ?

Le principal frein au développement de contrôleurs automatiques pour les fermenteurs méthanogènes provient du manque de connaissance *a priori* sur le procédé, ce qui rend difficile la construction de modèles biologiques précis pouvant servir de base aux contrôleurs.

De plus les entrées du système sont rarement parfaitement connues, et le manque de mesures *en-ligne* complexifie encore plus la mise en place d'un contrôleur. L'information utilisée pourra être extraite des mesures fournies par un réseau de capteurs physiques qui peut le cas échéant être complété par des capteurs-logiciels.

Le choix d'une action dépend à la fois des objectifs mais aussi de la connaissance *a priori* sur le procédé. De la même façon qu'il est irréaliste de tout mesurer dans un digesteur et que l'on est réduit à des mesures partielles des variables (voir Chapitre 6), il est souvent impossible d'agir directement sur les variables à stabiliser, et la marge de manoeuvre est limitée (Heinzle et al., 1993). Il est donc nécessaire d'identifier des commandes clé, et des variables de contrôle par lesquelles on agira sur le système

Une dernière contrainte des contrôleurs pour la digestion anaérobie concerne la transposition des études en laboratoire à une échelle industrielle. Cet objectif final orientera le choix des capteurs et des actionneurs, afin qu'ils soient réalistes au niveau industriel.

Dans les sections suivantes nous présentons, à partir d'exemples extraits de la littérature, différentes méthodes de contrôle existantes.

7.1.1 Stabilisation du procédé autour d'une consigne

La fonction première d'un digesteur anaérobie est de traiter convenablement la charge appliquée en entrée. Pour éviter la déstabilisation du procédé et les conséquences dramatiques qui en découlent, la solution la plus simple est de faire fonctionner le fermenteur en sous-régime. Si ce choix assure une stabilité dans le "pire des cas", cela se fait au détriment de la performance et cette solution ne présente pas d'intérêt en terme d'efficacité de traitement, ou de rentabilité (Liu et al., 2004). Des systèmes de contrôle ont alors été développés pour garantir le fonctionnement de l'unité de traitement malgré des perturbations extérieures, par exemple des surcharges hydrauliques, organiques ou de composés toxiques.

Sur la base des concepts énoncés précédemment, les premiers contrôleurs reposaient sur des commandes simples "tout-ou-rien" (TOR), proportionnelle (P) ou encore proportionnelle intégrale (PI). Graef et Andrews (1973) ont par exemple testé en simulation le contrôle du pH, pour éviter l'acidification d'un réacteur suite à une surcharge organique ; pour cela ils ont proposé de contrôler l'ajout de soude dans le digesteur par une commande TOR. L'intérêt d'agir sur le pH pour minimiser l'effet d'une surcharge organique se comprend aisément ; une des conséquences directes d'une surcharge est l'accumulation d'AGV qui entraîne la chute du pH du milieu et perturbe la croissance des microorganismes. En régulant le pH, il est possible de maintenir des conditions environnementales propices à la croissance bactérienne. Par ailleurs si l'on considère que le potentiel d'inhibition des AGV est due à la concentration en espèces

non-dissociées, l'augmentation du pH réduit le risque d'inhibition¹. Ces mêmes auteurs ont montré que le lavage du biogaz suivi de sa recirculation dans le fermenteur permettait également de réguler le pH en agissant sur les concentrations du couple acide/base des bicarbonates.

Une première amélioration fut apportée à ces stratégies de contrôle grâce à des lois de commandes nonlinéaires basées sur des modèles. Parmi les contrôleurs souvent employés, on trouve les commandes linéarisantes ; le principe de ces stratégies de contrôle est d'imposer une évolution linéaire au système en boucle fermée. Nous proposons d'illustrer ceci dans le cas du modèle macroscopique (6.4), page 120. L'objectif est de stabiliser le substrat à une concentration S^* , et nous supposons que le débit de méthane q_M , ainsi que le substrat S sont mesurés. L'équation d'évolution du substrat S s'écrit pour ce modèle :

$$\dot{S} = D(S - S_{in}) - \frac{k}{k_m} q_M \quad (7.1)$$

La commande linéarisante est construite de manière à ce que l'évolution du substrat en boucle fermée soit régie par l'équation (7.2).

$$\dot{S} = \lambda(S^* - S) \quad (7.2)$$

où λ , est la vitesse de convergence. Dans ce cas l'action ne peut porter que sur le taux de dilution ou sur la concentration S_{in} . Selon le mode d'action choisi, la combinaison des équations (7.1) et (7.2), permet de déterminer un taux de dilution D_l , où une concentration S_{inl} à appliquer.

$$D_l(t) = \frac{\lambda(S^*(t) - S(t)) + \frac{k}{k_m} q_M(t)}{S_{in}(t) - S(t)} \quad (7.3)$$

$$S_{inl}(t) = \frac{\lambda(S^* - S) + \frac{k}{k_m} q_M + D(t)S(t)}{D(t)} \quad (7.4)$$

Une variante a été proposée par Mailleret et al. (2003) qui ont exhibé un contrôleur asymptotique pour les fermenteurs méthanogènes ; dans leur méthode, la dynamique de convergence n'est plus imposée par la paramètre λ , et elle obéit à l'équation suivante :

$$\dot{S} = D(t)(S^* - S).$$

La commande appliquée sera soit un taux de dilution D_a soit une concentration S_{ina} .

$$D_a(t) = \frac{\frac{k}{k_m} q_M(t)}{S_{in}(t) - S^*} \quad (7.5)$$

$$S_{ina}(t) = \frac{D(t)S^* + \frac{k}{k_m} q_M}{D(t)} \quad (7.6)$$

Contrairement aux contrôleurs linéarisants, la mesure du substrat S n'est pas nécessaire, ce qui permet de limiter le nombre de capteurs. En revanche la dynamique de convergence étant fixe, elle est en générale plus lente que dans le cas de commandes linéarisantes (Mailleret, 2004).

¹Cette nuance sur la modélisation du taux de croissance explique sûrement que Dalla Torre et Stephanopoulos (1986) n'aient pas obtenus de résultats similaires pour la stabilisation du procédé en régulant uniquement le pH.

Un premier inconvénient de ces lois de commande découle des erreurs éventuelles de modélisation. Les différents paramètres sont difficiles à estimer de façon certaine, et une valeur erronée pourrait mettre en péril le système contrôlé (Pullammanappallil et al., 1991). Les commandes adaptatives (figure 7.3) permettent de limiter la dérive du contrôleur, en incluant une étape d'estimation *en-ligne* des paramètres de la loi de commande. En utilisant une commande linéarisante adaptative pour calculer le taux de di-

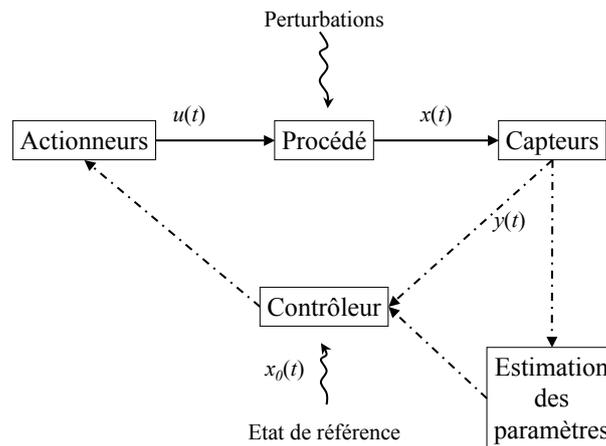


FIG. 7.3 – Représentation schématique d'un contrôleur adaptatif.

lution à appliquer dans un réacteur, Renard et al. (1988) ont pu réguler la concentration du substrat à la consigne désirée. L'utilisation de commandes linéarisantes adaptatives a également permis à Renard et al. (1991) et Dochain et al. (1991) de réguler, respectivement, le propionate et la pression partielle en H_2 en dessous des concentrations inhibant le procédé. Dans le même esprit Van Breusegem et al. (1990) ont choisi de réguler les bicarbonates, et donc le pouvoir tampon du milieu, pour garantir la stabilité d'un fermenteur face à une baisse d'activité des bactéries méthanogènes.

D'autres auteurs ont présenté des lois plus robustes face à des incertitudes sur les mesures. Par exemple, Costello et al. (1989) ont proposé de réguler la concentration S du substrat en rajoutant un terme intégral à un contrôleur linéarisant selon l'équation :

$$\dot{S} = \lambda (S^* - S) + \int_0^t (S^* - S(\tau)) d\tau.$$

Sur la base de simulations, ces auteurs ont montré que cette approche était plus efficace que le contrôleur de Renard et al. (1988), sous l'hypothèse d'une mesure erronée du débit de méthane.

Les stratégies de contrôle évoquées jusque là supposent pour la plupart une bonne connaissance de la cinétique de croissance des bactéries. Lorsqu'un modèle précis ne peut être obtenu, des méthodes à base de connaissance s'avèrent une bonne alternative pour déterminer les lois de commande (Dochain, 2001). Liu et al. (2004) ont par exemple présenté un système à base de règles pour commander le taux de dilution d'un digesteur, et en stabiliser le fonctionnement. Ces auteurs ont validé leur système simple,

qui ne nécessite que la mesure du pH et du débit de biogaz, pour le démarrage et le fonctionnement à l'équilibre d'un digesteur.

Lorsqu'un grand nombre de données sont facilement accessibles, de bons résultats peuvent également être obtenus avec des réseaux de neurones. Par exemple Guwy et al. (1997) ont régulé la concentration en bicarbonates dans un digesteur à l'aide d'un réseau de neurones pilotant une pompe d'ajout de soude. Puñal et al. (2003) ont quant à eux régulé les AGV dans un digesteur en utilisant une loi de commande basée sur de la logique floue.

7.1.2 Optimisation du procédé

Lorsque le mode de fonctionnement n'est pas dicté par des contraintes épuratoires, les stratégies de contrôle peuvent servir à améliorer le procédé, en terme de charge traitée, ou de débit de biométhane. Les différentes techniques évoquées dans la section précédente peuvent être transposées à ces objectifs d'optimisation.

Plusieurs auteurs ont ainsi cherché à stabiliser le procédé tout en traitant une charge maximale. Steyer et al. (1999) ont présenté une stratégie de contrôle basée sur l'analyse de l'effet de l'ajout de petites perturbations (des pulses de charge organique). Leur idée est d'évaluer la capacité des bactéries à supporter une augmentation de la charge (en augmentant le débit d'alimentation), en comparant le volume supplémentaire de gaz produit après un ajout de substrat, au volume attendu. La réponse du procédé à ces pulses est analysée par un système à base de règles, qui détermine si le procédé est inhibé ou non. La charge traitée peut ainsi être augmentée progressivement sans mettre en danger le fonctionnement du digesteur. Une stratégie similaire de recherche d'optimum a été présentée par Pullammanappallil et al. (1991), puis Pullammanappallil et al. (1998) ; en utilisant la mesure du débit de méthane, et en contrôlant le taux de dilution à l'aide d'un système expert, les auteurs sont parvenus à stabiliser le fonctionnement d'un fermenteur pour une charge maximale.

Une approche différente a été proposée par Schubert et al. (1994) pour optimiser la charge appliquée ; ces auteurs ont combiné un système expert à un contrôleur basé sur un modèle hybride bilan de masse/réseau de neurones. L'intérêt d'un modèle hybride par rapport à une approche reposant uniquement sur un réseau de neurones, est d'inclure une connaissance *a priori* sur le procédé (au travers du modèle analytique) pour faciliter la phase d'apprentissage.

Si un fermenteur méthanogène est utilisé dans une optique de production d'énergie, il est recommandé de chercher à maximiser la production de biométhane. Plusieurs auteurs ont montré la possibilité de réguler le débit de méthane autour d'une consigne fixe, à l'aide de loi TOR commandant le recyclage de la biomasse bactérienne (Graef et Andrews, 1974), ou en contrôlant le débit d'alimentation par un régulateur PI (Podruzny et van den Berg, 1984). Ces premières approches ont pu être améliorées, en cherchant à ce que la consigne corresponde à un maximum.

Liu et Mattiasson (2004) puis Liu et al. (2006) ont modifié le système à base de règles présenté par Liu et al. (2004), en adaptant les gains et la consigne du contrôleur pour obtenir un débit maximal de gaz. La particularité de leur stratégie est de stabiliser le digesteur dans un état transitoire où la production de biogaz est supérieure à ce qu'elle vaudrait à l'équilibre. De leur côté von Sachs et al. (2003) ont cherché à garantir, pour un fermenteur en deux étapes, la conversion des AGV en méthane dans les proportions stoechiométriques ; pour cela la consigne de débit de méthane, est automatiquement adaptée aux caractéristiques de l'alimentation.

En toute logique, le gestionnaire d'une unité de traitement devrait chercher à combiner les deux critères mentionnés précédemment, à savoir une charge et un débit de méthane maximaux. Pour cela, Simeonov et Queinnec (2005) ont proposé un contrôleur linéarisant pour commander l'ajout d'acétate dans un fermenteur. Les auteurs définissent un critère mixte à optimiser pour obtenir un compromis entre ces deux objectifs.

Si ces différentes approches se sont révélées efficaces pour maximiser les débits de biogaz ou de méthane, dans chaque cas, la composition du biogaz n'était pas considérée comme essentielle. Or le biogaz sera d'autant plus intéressant sur un plan énergétique, que le pourcentage de méthane sera élevé. Une première solution consisterait à combiner des stratégies de contrôle du débit avec les méthodes d'épuration du biogaz présentées dans la section 1.5.5 (page 47). Ces techniques ne permettent cependant pas de contrôler le pourcentage final du biogaz et pour certaines applications ne nécessitant pas une teneur en méthane extrêmement élevée (moteur à gaz, petite cogénération), le surcoût à considérer pour l'épuration risque de peser sur la rentabilité de la valorisation du biogaz.

Concernant le contrôle automatique de la qualité du biogaz, Heinzle et al. (1993) évoquent des essais peu concluants de régulation de la pression partielle en CO_2 ou en CH_4 au moyen d'ajout de soude par des commandes TOR, ou en contrôlant le débit d'alimentation par une commande PI. Plus récemment Holubar et al. (2002) ont cherché à allier le traitement d'une charge maximale avec la production d'un biogaz à forte teneur en méthane, en agissant uniquement sur le taux de dilution. Comme l'expliquent les auteurs, ces deux critères sont contradictoires, car le taux de dilution devrait être choisi relativement faible pour obtenir des concentrations élevées en méthane dans le biogaz, ce qui impose de fait une charge faible. Pour contourner cette difficulté, ils proposent au moyen de plusieurs réseaux de neurones, de déterminer un profil d'alimentation optimal, pour trouver un compromis entre ces deux objectifs.

Nous proposons de développer dans le prochain chapitre une approche différente de celle proposée par Heinzle et al., 1993, pour contrôler la qualité du biogaz, et plus particulièrement la pression partielle en CO_2 , sans pour autant dégrader les performances du procédé. Dans la première partie nous introduisons notre raisonnement en nous appuyant sur l'analyse des séries d'expériences 1 et 2. Nous montrons en particulier qu'il est possible de réguler le $\% \text{CO}_2$ en contrôlant l'alcalinité dans le digesteur. La seconde partie est consacrée à l'étude de deux lois de commande (une linéarisante et une asymptotique) pour piloter l'alcalinité au moyen du taux de dilution, que nous étudions en simulation. Il s'avère que la marge de manoeuvre est trop réduite pour réguler efficacement la qualité du biogaz. Notre deuxième

stratégie qui consiste à contrôler l'alcalinité dans le digesteur au moyen d'un ajout de soude est présentée dans la dernière partie. Après une étude en simulation, cette stratégie est validée expérimentalement.

7.2 Contrôle de la qualité

7.2.1 Analyse des expériences Série 1 et Série 2

Au cours de nos expériences au LBE, les plus forts pourcentages de CH_4 dans le biogaz ont été obtenus pour les plus grands ratios AGV/DCO dans l'alimentation. Ceci va dans le même sens que les résultats de Pind et al. (2003) qui ont observé une augmentation du pourcentage de méthane dans le biogaz après des pulses d'AGV (acétate dans ce cas-ci), le pH de l'influent étant régulé par ajout de soude.

Dans un premier temps nous avons cherché à expliquer cet accroissement des proportions de méthane par l'augmentation de substrat facilement dégradé par les bactéries méthanogènes, l'acétate. L'acétate participe en moyenne à hauteur de 70% au méthane produit (Bryant, 1979), et l'autre voie de production implique des réactions supplémentaires pour dégrader les autres substrats (acide C3+). Ainsi un apport accru en acétate devrait stimuler la production de méthane. L'étape de méthanogénèse est cependant encore plus lente que l'acétogénèse. Une fois le digesteur à l'équilibre, ces deux étapes se déroulent à des vitesses similaires, et le pourcentage de méthane dans le biogaz devrait se rapprocher des ratios stoechiométriques théoriques donnés par l'équation (3.5), page 68. Dans ce cas l'augmentation des proportions de méthane dans le biogaz ne peut être liée à des considérations purement biologiques.

En parallèle de l'augmentation du pourcentage de méthane dans le biogaz Pind et al. remarquent une augmentation du pH, et concluent que le CO_2 gazeux et le CO_2 dissous sont étroitement liés au travers du pH. Ces conclusions rejoignent celles de McCarty (1964) qui présenta un graphe reliant la qualité du biogaz ($\%\text{CO}_2$), le pH et l'alcalinité des bicarbonates. Britz et al. (1983) ont également obtenu de très forts pourcentages de méthane (90 à 96%) au cours de la dégradation d'influent faiblement concentrés mais avec un pH dans le digesteur de l'ordre de 8.5. Comme l'expliquent les auteurs, à des pH aussi élevés le CO_2 produit mais non consommé par les bactéries est transformé en bicarbonates, au lieu de rester sous forme dissoute en équilibre avec le CO_2 gazeux.

Au cours de nos expériences (séries 1 et 2), l'influent était régulé en pH ; l'ajout d'acétate s'accompagnait d'un ajout de solution neutralisante, dans notre cas de la soude. Cet ajout de soude non consommée par le procédé entraîne une augmentation de l'alcalinité du digesteur et consécutivement une augmentation du pH du milieu (jusqu'à 8 pour nos expériences de la série 2), d'où au final une dissolution plus importante du CO_2 gazeux qui se traduit par un plus fort pourcentage de CH_4 dans le biogaz.

Les conclusions que nous avons tirées du modèle AM2G, concernant le lien entre le CO_2 gazeux, se trouvent ainsi confortées par les résultats de la littérature mentionnés ci-dessus.

Dans la suite de ce chapitre nous proposons d'étudier la possibilité de réguler la pression partielle en CO_2 en contrôlant la concentration en CO_2 dissous.

7.2.2 Contrôle de la pression partielle de CO_2 via le taux de dilution

7.2.2.1 Equations du contrôleur

Notre objectif est de réguler directement la concentration du gaz carbonique dissous. Pour cela on s'intéresse à sa dynamique :

$$\frac{dCO_2}{dt} = \dot{C} - \dot{Z} + \dot{S}_2$$

ce que l'on réécrit à partir des équations (3.15, 3.16, 3.17) pour \dot{C} , \dot{Z} , \dot{S}_2 :

$$\frac{dCO_2}{dt} = D(CO_{2in} - CO_2) - q_c + (k_2 + k_4)\mu_1(S_1)X_1 + (k_5 - k_3)\mu_2(S_2)X_2 \quad (7.7)$$

où $CO_{2in} = C_{in} - Z_{in} + S_{2in}$.

Deux stratégies de contrôle ont été testées en simulation :

- **une commande linéarisante :**

$$\frac{d(CO_2^* - CO_2)}{dt} = -\dot{C}O_2 = -\lambda(CO_2^* - CO_2),$$

où le paramètre λ représente la vitesse de convergence du système en boucle fermée,

- **une commande asymptotique :**

$$\frac{d(CO_2^* - CO_2)}{dt} = -\dot{C}O_2 = -D_a(CO_2^* - CO_2).$$

En combinant ces lois de convergence avec l'équation (7.7), pour chaque type de contrôleur, on détermine le taux de dilution à appliquer :

- **Contrôle linéarisant :**

$$D_l = \frac{\lambda(CO_2^* - CO_2) + q_c - (k_2 + k_4)\mu_1(S_1)X_1 - (k_5 - k_3)\mu_2(S_2)X_2}{CO_{2in} - CO_2} \quad (7.8)$$

- **Contrôle asymptotique :**

$$D_a = \frac{(k_2 + k_4)\mu_1(S_1)X_1 + (k_5 - k_3)\mu_2(S_2)X_2 - q_c}{CO_2^* - CO_{2in}} \quad (7.9)$$

La consigne CO_2^* est calculée à partir de l'équation (4.16) et d'une consigne $\%CO_2^*$ pour la qualité du biogaz. Parmi les différences notables entre ces deux lois commandes, rappelons en premier lieu la vitesse de convergence qui dans le cas d'un commande linéarisante peut être choisie (paramètre λ), alors qu'elle est fixée et égale au taux de dilution D_a pour la commande asymptotique. On remarque également que la commande linéarisante n'est plus définie lorsque le CO_2 est égal à la concentration en entrée CO_{2in} . Il s'avère donc nécessaire de saturer la commande à appliquer afin de garder un taux de dilution réaliste ; le seuil de saturation est choisi de façon à éviter le lessivage ou l'acidification du digesteur (selon que la

biomasse soit fixée ou non).

Les figures 7.5 et 7.6 illustrent sur des simulations les commandes D_l et D_a appliquées dans le cas d'un contrôleur linéarisant et d'un contrôleur asymptotique, ainsi que certaines sorties du modèle. Les caractéristiques de l'alimentation sont présentées sur la figure 7.4. Nous avons étudié deux scénarii :

- *Scénario 1* : une charge élevée, une concentration en carbone inorganique dissous élevée, et un pH d'alimentation proche de la neutralité.
- *Scénario 2* : une charge élevée, une concentration en carbone inorganique dissous élevée, et un pH d'alimentation faible.

Dans les deux cas, l'alcalinité de l'influent est calculée à partir de la concentration des AGV et du carbone inorganique dans l'alimentation. Le scénario 1 correspond à une *alcalinité d'entrée forte*, tandis que dans le scénario 2 l'*alcalinité entrante est faible*.

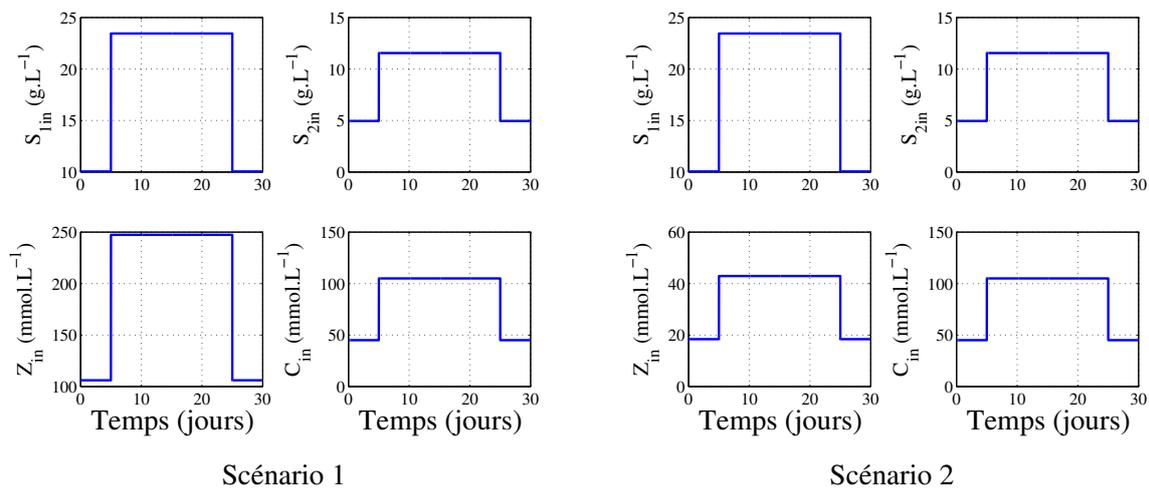


FIG. 7.4 – Deux scénarii de profils d'alimentation pour la simulation de stratégies de contrôle.

7.2.2.2 Résultats

Les figures 7.5 et 7.8 montrent que le taux de dilution peut constituer une commande efficace pour certains profils d'alimentation. Dans le cas du scénario 1, le contrôleur linéarisant parvient à amener la pression partielle de CO_2 , aux consignes voulues, alors que le contrôleur asymptotique se révèle être inefficace. La figure 7.5 a), illustre l'influence du gain λ sur la vitesse de convergence du contrôleur linéarisant ; plus ce gain est élevé, et plus le système en boucle fermée converge rapidement vers la valeur de consigne. L'incapacité de la commande asymptotique à réguler le CO_2 dissous est essentiellement due à sa vitesse de convergence trop lente ; avec ce contrôleur le taux de dilution appliqué, qui fixe par ailleurs la vitesse de convergence du système en boucle fermée, ne dépasse pas $0,05 \text{ jours}^{-1}$ (c. f. figure 7.5 b).

Dans le cas du scénario 2 (figure 7.8), le contrôleur linéarisant est incapable de piloter la qualité du biogaz en deçà de la consigne $\% \text{CO}_2^* = 30\%$, et le contrôleur asymptotique (non représenté) est également

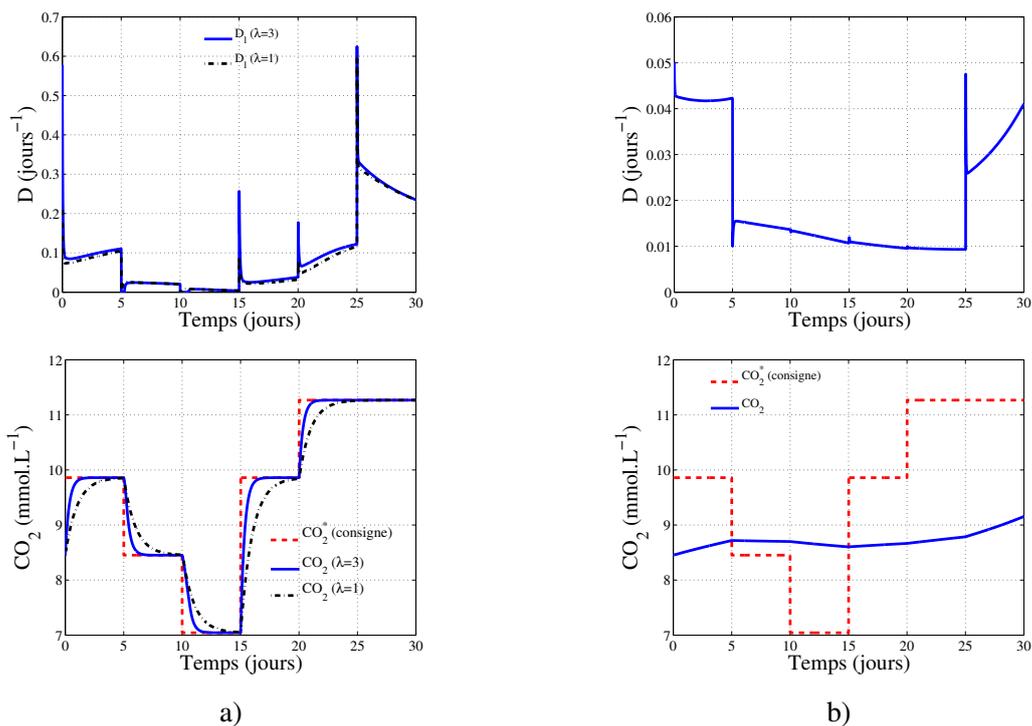


FIG. 7.5 – Taux de dilution calculé par le contrôleur et CO_2 dissous pour le scénario 1 ; a) contrôleur linéarisant, b) contrôleur asymptotique.

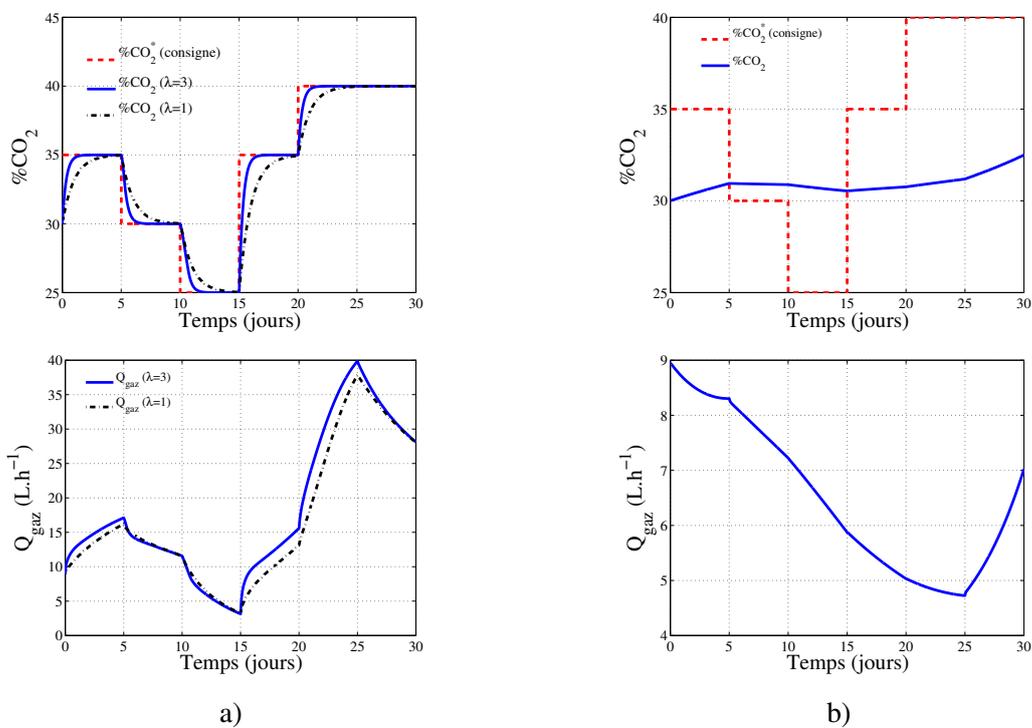


FIG. 7.6 – Qualité et débit du biogaz pour le scénario 1 dans le cas d'un contrôleur a) linéarisant, b) asymptotique avec le modèle AM2G.

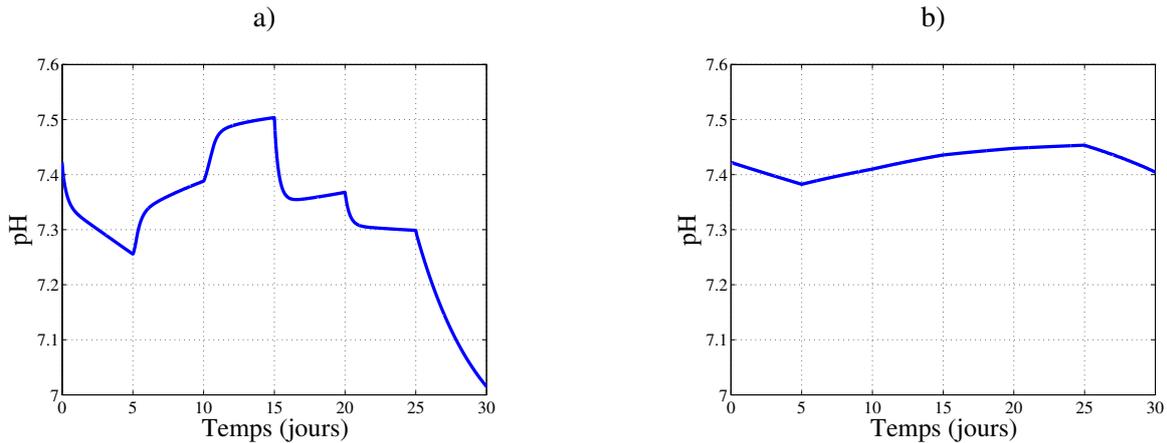


FIG. 7.7 – pH pour le scénario 1 dans le cas d'un contrôleur a) linéarisant, b) asymptotique.

inefficace. Les différences principales entre ces deux scénarii sont les valeurs de l'alcalinité d'entrée, qui dans le scénario 1 sont beaucoup plus élevées. Cette situation correspond à une alimentation dont le pH serait régulé. Dans ce cas le pouvoir tampon du milieu est plus élevé et le carbone inorganique produit sera transformé en bicarbonates et ne serait pas dégazé. Une partie du CO_2 gazeux se dissolva pour rétablir l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse, et la qualité du biogaz augmentera en conséquence.

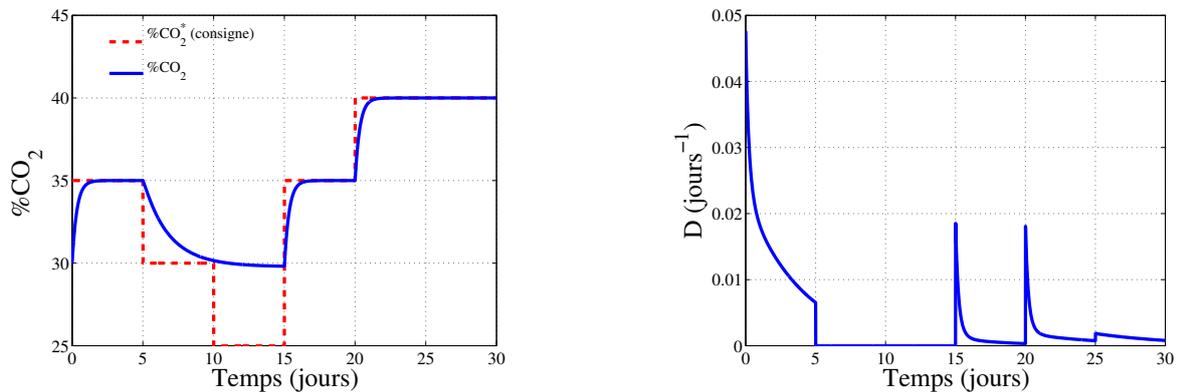


FIG. 7.8 – Taux de dilution calculé par le contrôleur linéarisant et CO_2 dissous pour le scénario 2.

7.2.2.3 Discussion

Un inconvénient de cette stratégie de contrôle est qu'il faut modifier le débit d'alimentation ; ceci nécessite l'utilisation d'un bac tampon pour stocker l'effluent à traiter, ce qui peut se révéler coûteux. Cette solution risque également de dégrader le rendement épuratoire, puisqu'en manipulant le débit d'alimentation, elle ne permet pas de traiter l'ensemble de l'influent. Enfin comme le montre la figure 7.6, le débit de biogaz est nettement influencé par les modifications du taux de dilution ; dans une optique de production d'énergie il faut combiner un biogaz de bonne qualité (faible % CO_2) et un débit élevé. Or les faibles pressions partielles de CO_2 sont obtenues pour de faibles taux de dilution, et consécutivement de faibles débits de biogaz. Des solutions alternatives doivent donc être envisagées.

Compte tenu de l'importance du pH, et donc de l'alcalinité, dans l'équilibre entre le CO_2 dissous et le CO_2 gazeux, nous envisageons de réguler la qualité du biogaz en calculant directement l'alcalinité à ajouter pour obtenir le CO_2 dissous voulu.

7.2.3 Contrôle de la pression partielle de CO_2 via l'alcalinité

7.2.3.1 Mise en place du dispositif de contrôle

Au lieu d'ajouter de la soude au niveau du bac d'alimentation pour réguler le pH d'entrée comme cela est fait généralement sur les digesteurs (figure 2.3 a), la soude est injectée dans la boucle de recirculation comme le montre la figure 2.3 b. La soude utilisée est à une concentration fixe de 50%. Le temps de fonctionnement de la pompe pour l'ajout de soude est également fixé et en pratique il faut déterminer un débit de soude à appliquer.

Deux stratégies de contrôle sont présentées dans la suite :

- un contrôleur simple non spécifique proportionnel-intégral (PI),
- un contrôleur linéarisant basé sur le modèle AM2G, combiné à un régulateur PI.

Dans les deux cas nous avons évalué l'efficacité du contrôleur en termes de suivi de consignes et de rejet de perturbations.

7.2.3.2 Contrôleur PI

7.2.3.2.1 Algorithme de contrôle et étude numérique

Dans un premier temps nous avons testé une commande PI, afin de calculer le débit Q_{u1} de soude à ajouter en fonction de l'écart ϵ entre la qualité mesurée ($\% \text{CO}_2$) et celle voulue ($\% \text{CO}_2^*$). L'équation de ce contrôleur peut s'écrire :

$$\begin{cases} \epsilon(t) &= \% \text{CO}_2 - \% \text{CO}_2^* \\ Q_{u1} &= \text{sat} \left(K_p \epsilon(t) + K_i \int_0^t \epsilon(\tau) d\tau, \text{seuil} \right) \end{cases} \quad (7.10)$$

où K_p (gain proportionnel) et K_i (gain intégral) sont des paramètres de réglage, $\% \text{CO}_2^*$ représente la qualité ciblée, et $\text{sat}(\cdot)$ est une fonction de saturation, qui limite en amplitude le débit de soude appliqué, et assure une commande réaliste positive. La valeur "seuil", détermine le débit maximum qui peut être appliqué.

Nous avons choisi de tester notre stratégie de contrôle en simulations sur le modèle ADM1 avant la phase de validation expérimentale. ADM1 offre une représentation détaillée de la digestion anaérobie, ce qui autorise à l'utiliser comme procédé virtuel. De plus la stratégie de contrôle proposée ayant été développée à partir du modèle AM2G, sa validation sur un autre modèle lui conférerait une certaine robustesse.

La DCO dans l'influent est gardée constante, mais le débit d'alimentation varie (voir la figure 7.9). La figure 7.10 montre l'évolution du pourcentage de CO_2 dans le gaz sans contrôle et avec un contrôleur PI. Sans contrôle, le $\% \text{CO}_2$ est nettement influencé par le changement de débit durant les phases transitoires.

En revanche ce changement est sans grande incidence sur le biogaz à l'équilibre. Lorsqu'un contrôleur est mis en place, le %CO₂ est assez loin de la consigne au début de la simulation (jusqu'au jour 5) en raison d'un débit de soude initial trop important. Le choix de gains adaptatifs pourrait régler en partie ce décalage. A partir du jour 5, le contrôleur se montre plus efficace et parvient à s'adapter au changement de débit au jour 25. Cependant une erreur statique persiste.

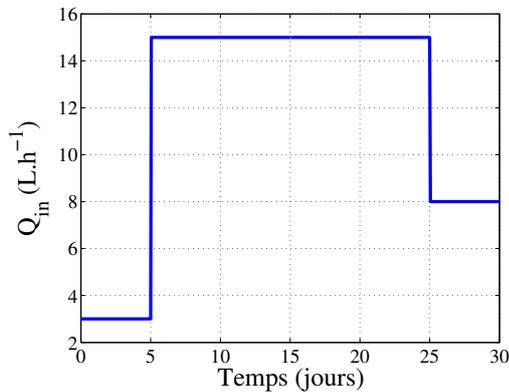


FIG. 7.9 – Variations du débit pour la simulation d'un contrôleur PI pour piloter la qualité du biogaz.

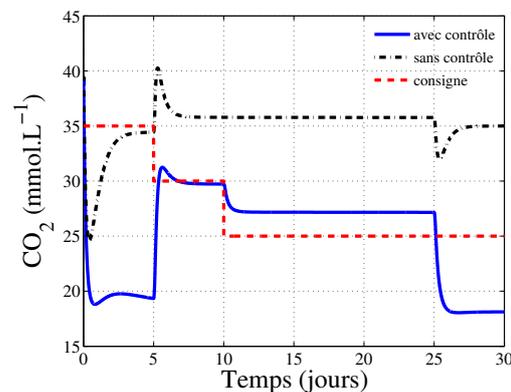


FIG. 7.10 – Simulations de la qualité du biogaz sans (-) contrôle, et avec un contrôleur PI (-).

7.2.3.2.2 Résultats expérimentaux

Les résultats des simulations s'étant révélés encourageants nous avons mis en place une série d'expériences sur le lit fixe du LBE. Le tableau 7.1 résume les conditions expérimentales appliquées, et les figures 7.11, 7.12 et 7.13 présentent les résultats obtenus.

TAB. 7.1 – Consignes ciblées et débit d'alimentation appliqués pour la validation du contrôleur PI.

Temps (h)	Consigne (%CO ₂)	Débit Q_{in} (L.h ⁻¹)
0	\	3
63	30	15
131	25	15
200	25	8

Initialement le procédé fonctionne dans un état d'équilibre (figure 7.11 a). Le régulateur est mis en route à t=63h, et le débit d'alimentation est également changé à cette date. Le régulateur PI se révèle être à même de piloter la pression partielle du CO₂ en dépit de changements de la charge volumique. A chaque changement de consigne, le contrôleur parvient à ramener la qualité du biogaz autour de la valeur souhaitée. De même la perturbation hydraulique au temps t=200h ne semble pas avoir d'effet notable sur l'efficacité du contrôleur. Les figures montrent par ailleurs que cette stratégie de contrôle

n'atténue pas les performances globales du fermenteur ; les AGV et le débit de gaz sont restés stables durant l'ensemble des expériences, et ne sont affectés que par le changement du débit d'alimentation. Le pH et les bicarbonates augmentent logiquement avec l'ajout de soude.

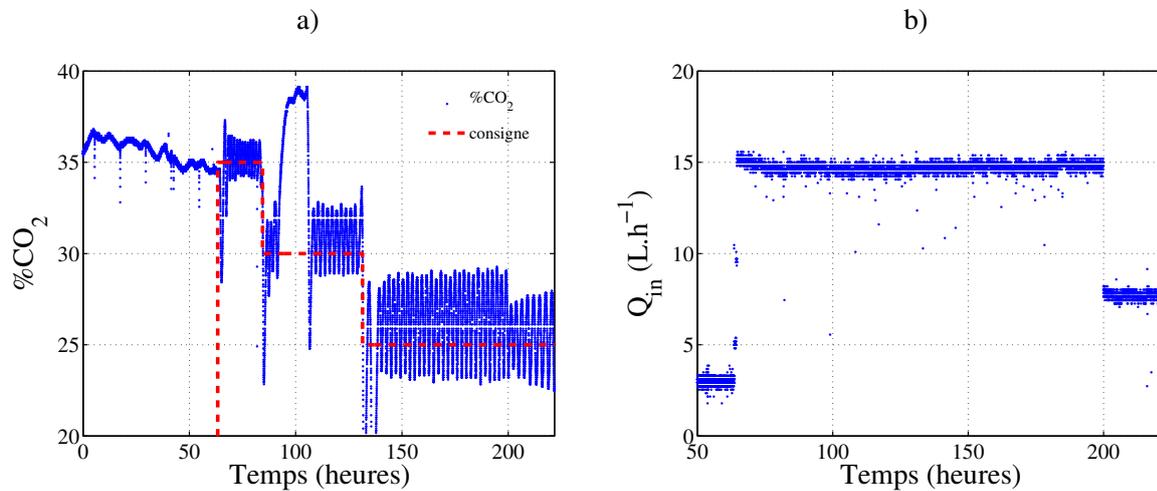


FIG. 7.11 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur PI : a) consigne et %CO₂, b) débit d'alimentation appliqué.

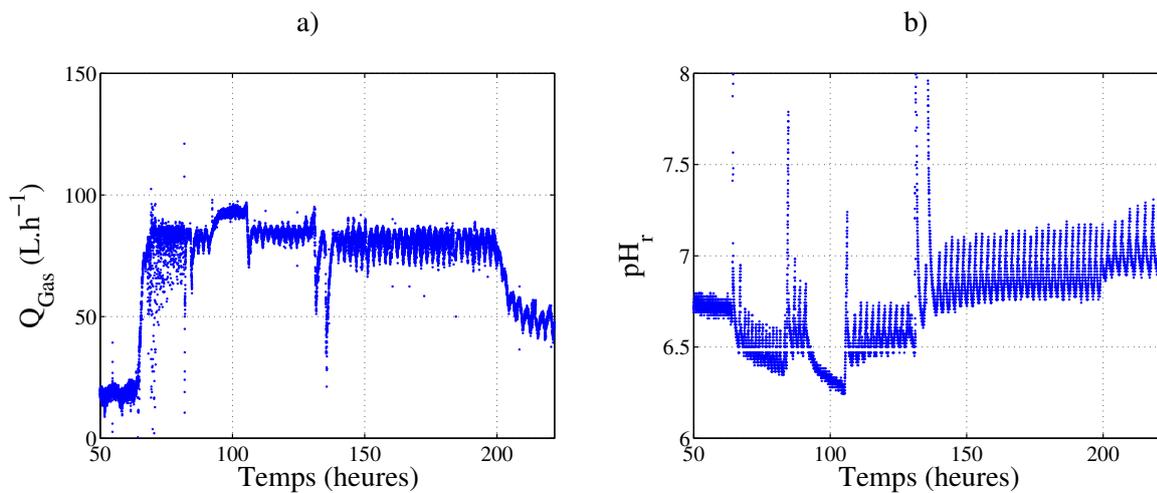


FIG. 7.12 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur PI : a) débit total de gaz, b) pH dans la boucle de recirculation.

On remarque cependant de petites oscillations au niveau de la pression partielle de CO₂ et du pH. La soude étant injectée dans la boucle de recirculation, avant le capteur de pH, ceci peut expliquer les "sauts" observés, la ligne de base représentant le pH dans le digesteur. Les oscillations sur le %CO₂ peuvent s'expliquer par la dynamique des équilibres physico-chimiques qui n'est pas prise en compte par le contrôleur PI. Pour pallier ce problème, nous introduisons dans la section suivante, un contrôleur linéarisant basé sur le modèle AM2G ; la loi de commande proposée considère la dynamique de l'alcalinité pour calculer le débit de soude à ajouter.

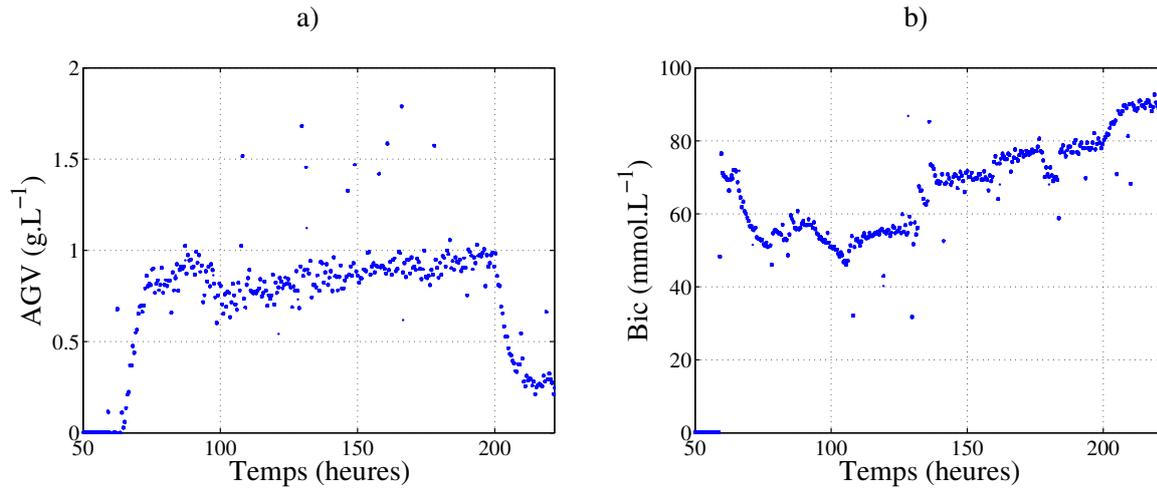


FIG. 7.13 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur PI : a) acides gras volatils, b) bicarbonates.

Nota : Une défaillance de la pompe d'ajout de soude est responsable des problèmes de régulation sur les deux plages de temps $t=91$ à 106 h et $t=135$ à 138 h.

7.2.3.3 Contrôleur "mixte" modèle-PI

Nous avons rappelé dans la section 7.2.1, que les plus forts pourcentages de méthane dans le biogaz avaient été obtenus dans nos expériences pour des alcalinités élevées dans le digesteur, qui, en augmentant le pH, favorisent la dissolution du CO_2 . Nous envisageons donc de piloter la dissolution du CO_2 , et donc la qualité du biogaz, en contrôlant directement l'alcalinité du digesteur.

Nous proposons de contrôler cette grandeur au moyen d'une commande linéarisante. Le débit de soude à appliquer est calculé de sorte que la dynamique de l'alcalinité du digesteur soit régie par l'équation (7.11).

$$\dot{Z} = \lambda(Z^* - Z), \quad (7.11)$$

où, Z^* est la consigne calculée à partir d'une consigne $\% \text{CO}_2^*$ pour la qualité et de l'équation (1.26). Le gain λ fixe la vitesse de convergence du système en boucle fermée.

7.2.3.3.1 Algorithme de contrôle

La consigne d'alcalinité Z^* est calculée en faisant intervenir la relation de dissociation des bicarbonates Bic en CO_2 dissous dans l'équation pour Z (système 3.18). Le système (7.12) résume le calcul de la consigne.

$$\begin{cases} \text{CO}_2^* &= \frac{P_T + RT\gamma K_H P_T}{RT\gamma} \% \text{CO}_2^* \\ Z^* &= \frac{K_{\text{CO}_2}}{10^{-\text{pH}}} \text{CO}_2^* + S_2 \end{cases} \quad (7.12)$$

On note que le calcul de la consigne Z^* utilise la mesure des AGV (S_2). Cela nécessite donc de disposer de l'instrumentation adéquate, mais en contre partie, l'algorithme actualise la valeur de la consigne en fonction de l'état *réel* du digesteur, ce qui devrait garantir de meilleures performances.

Notons que l'ajout de soude dans le digesteur modifie légèrement le débit d'alimentation : si ce débit valait jusque là Q_{in} , avec l'ajout de soude il vaut $Q_{in} + Q_{u2}$ où Q_{u2} est le débit d'ajout de soude. La dynamique de l'alcalinité Z est alors représentée par l'équation différentielle suivante :

$$\dot{Z} = \frac{Q_{in}}{V_R} Z_{in} + \frac{Q_{u2}}{V_R} Z_u - \frac{Q_{in} + Q_{u2}}{V_R} Z \quad (7.13)$$

où Z_{in} et Z_u sont respectivement l'alcalinité de l'alimentation et de la soude utilisée pour le contrôle.

Comme dans le cas du contrôleur PI, la concentration Z_u est fixée, et la commande se fait au travers du débit Q_{u2} . En combinant les équations (7.13) et (7.11) on trouve l'équation (7.14) de la commande Q_{u2} . Comme pour le contrôleur PI, il convient de saturer la commande.

$$Q_{u2} = \text{sat} \left(\frac{V_R \lambda (Z^* - Z) - \frac{Q_{in}}{V_R} (Z_{in} - Z)}{Z_u - Z}, \text{seuil} \right) \quad (7.14)$$

7.2.3.3.2 Equations du contrôleur

Le contrôleur statique (équation 7.14) calcule à l'aide du modèle AM2G, la quantité théorique de soude à ajouter pour atteindre la consigne Z^* . Des erreurs de modélisation sont cependant possibles, en particulier au niveaux des paramètres des échanges gazeux (équation 4.16). Pour corriger ces imprécisions, nous combinons le contrôleur statique avec un contrôleur PI. La commande à appliquer en pratique est :

$$\left\{ \begin{array}{ll} Q_u & = Q_{u1} + Q_{u2} & \text{Débit total de soude} \\ Q_{u1} & = \text{sat} \left(K_p \epsilon(t) + K_i \int_0^t \epsilon(\tau) d\tau, \text{seuil} \right) & \text{contrôleur PI} \\ \epsilon(t) & = \%CO_2 - \%CO_2^* \\ Q_{u2} & = \text{sat} \left(\frac{V_R \lambda (Z^* - Z) - \frac{Q_{in}}{V_R} (Z_{in} - Z)}{Z_u - Z}, \text{seuil} \right) & \text{contrôleur statique} \\ CO_2^* & = \frac{P_T + RT\gamma K_H P_T}{RT\gamma} \%CO_2 \\ Z^* & = \frac{K_{CO_2}}{10^{-pH}} CO_2^* + S_2 \end{array} \right.$$

7.2.3.3.3 Résultats expérimentaux

Le protocole expérimental est similaire à celui ayant servi à la validation du contrôleur PI ; le tableau 7.2 résume les débits appliqués et les consignes choisies (voir figure 7.14). Le dispositif expérimental employé est identique à celui ayant servi pour valider le contrôleur PI.

Les figures 7.15 et 7.16 montrent que cette stratégie de contrôle se révèle plus efficace que le contrôleur PI précédemment testé. Les variations autour de la consigne sont très nettement réduites comme le montre le tableau 7.3, qui regroupe les erreurs moyennes de régulation et les écarts-type pour les deux stratégies de contrôle. Dans le cas du contrôleur PI, l'erreur moyenne est positive, alors que le contrôleur mixte a tendance à réguler le $\%CO_2$ légèrement en dessous de la consigne. Avec le régulateur mixte, l'erreur moyenne de régulation est en valeur absolue plus de 5 fois inférieure, et l'écart-type relatif est

TAB. 7.2 – Consignes ciblées et débit appliqués pour la validation du contrôleur "mixte" modèle-PI.

Temps (h)	Consigne (%CO ₂)	Débit Q_{in} (L.h ⁻¹)
0	30	10
80	35	15
128	30	15
223	25	15
272	25	8
369	35	8

réduit par 4.

TAB. 7.3 – Erreurs moyennes de régulation et écarts-type des contrôleurs PI et mixte.

	Erreur moyenne relative	Ecart-type
Contrôleur PI	3.85%	12.86%
Contrôleur mixte	-0.61%	3.26%

Nota :

Les légères oscillations présentes sur le débit de gaz (figure 7.15) sont imputables à une difficile régulation de la température au cours de nos expériences, comme le montre la figure 7.17.

La mesure du pH est erronée entre t=190 et 200h en raison d'une électrode défectueuse. Ce contrôleur s'avère très peu sensible aux bruits de mesures qui sont nombreux pour les données de cette expérience.

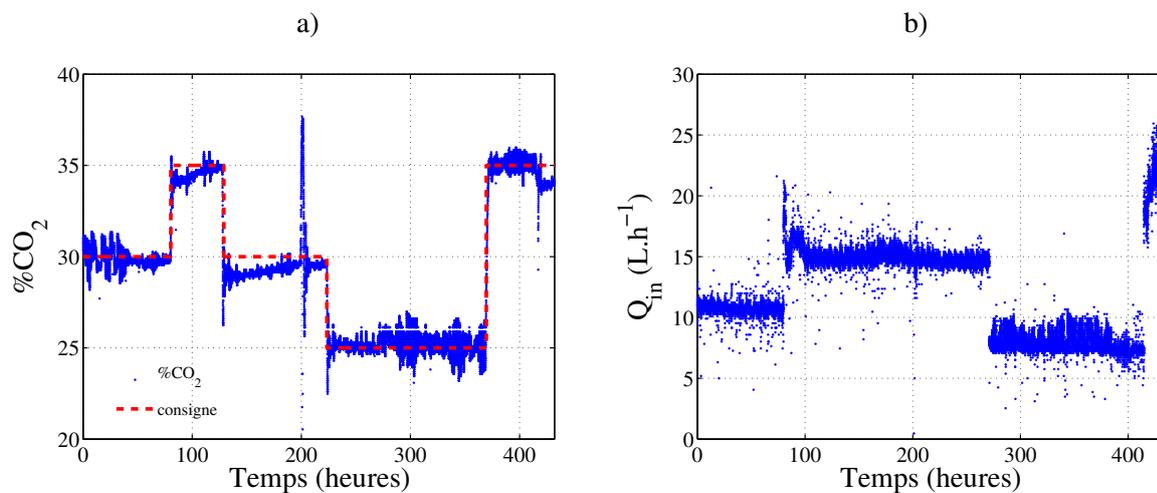


FIG. 7.14 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : a) consigne et % CO₂, b) débit d'alimentation appliqué.

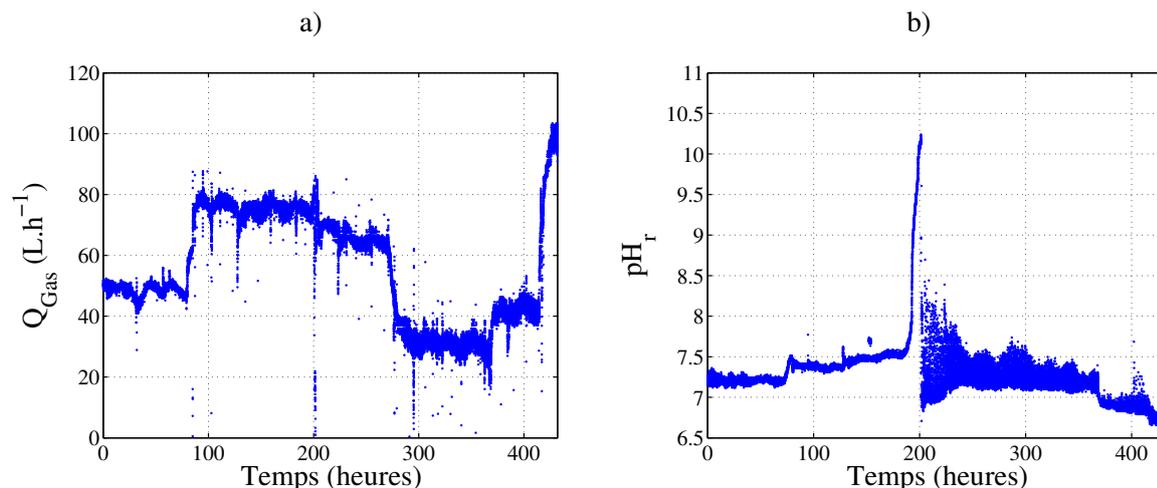


FIG. 7.15 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : a) débit total de gaz, b) pH dans la boucle de recirculation.

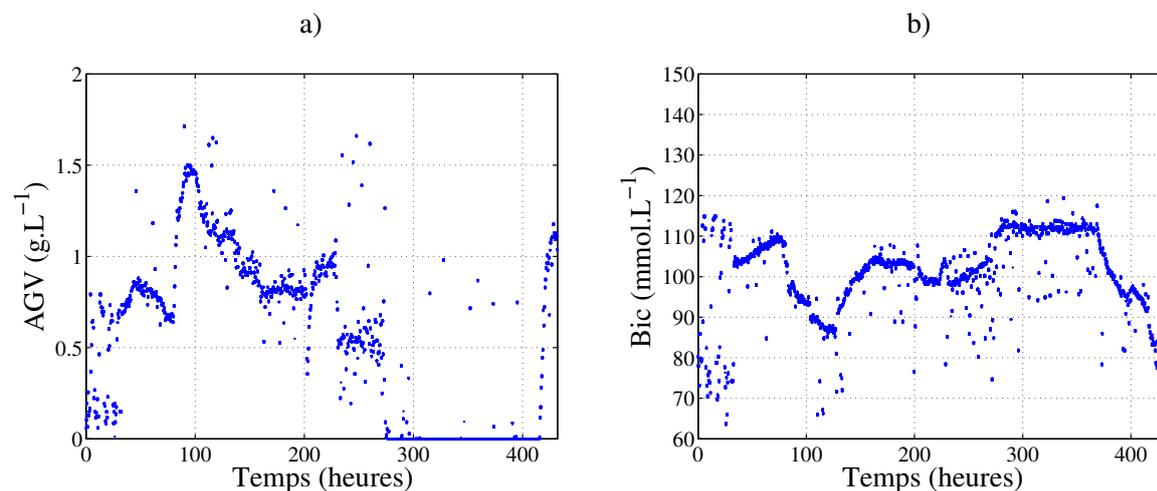


FIG. 7.16 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : a) acides gras volatils, b) bicarbonates.

7.3 Conclusion & Discussion

La formulation du modèle AM2G a fait ressortir un lien direct entre le CO_2 dissous et la qualité du biogaz ($\% \text{CO}_2$) que l'analyse de nos séries d'expériences 1 et 2, ainsi que d'autres résultats de la littérature, viennent confirmer. Ces conclusions mettent en exergue la possibilité de réguler la pression partielle de CO_2 en contrôlant le CO_2 dissous.

Dans un premier temps nous avons testé une stratégie de contrôle du $\% \text{CO}_2$ en régulant le CO_2 dissous via le taux de dilution. Deux lois de commande, une linéarisante et une asymptotique, ont alors été testées en simulations pour deux scénarii correspondant à des entrées différentes pour le procédé. Les résultats révèlent que le taux de dilution constitue un levier trop faible pour piloter efficacement la qualité du biogaz. Il s'est avéré, en particulier, que les commandes étaient peu efficaces lorsque l'alcalinité

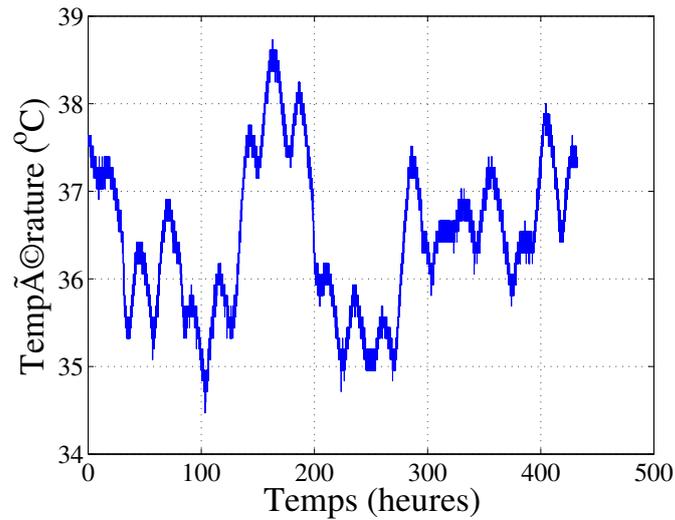


FIG. 7.17 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI : température dans le digesteur.

d'entrée était faible.

Nous avons alors proposé une stratégie innovante basée sur la régulation du CO_2 dissous au moyen d'un ajout de soude dans la boucle de recirculation. Une étude en simulations à l'aide du modèle ADM1 a permis de montrer qu'un contrôleur PI était capable de réguler le $\% \text{CO}_2$. Une série d'expériences a alors été mise en place sur le lit pilote du LBE pour valider la loi de commande PI. Le contrôleur testé se montre performant aussi bien en suivi de consignes, que pour rejeter des perturbations extérieures, mais la variabilité du biogaz autour de la consigne reste élevée.

Compte tenu du lien observé lors de nos expériences entre l'alcalinité et la pression partielle en CO_2 , nous avons cherché, dans un deuxième temps, à piloter directement l'alcalinité du digesteur. Un régulateur mixte, combinant un contrôleur PI à une loi de commande linéarisante basée sur la dynamique du procédé, a été proposée pour contrôler directement l'alcalinité du digesteur et limiter les oscillations précédemment observées. La prise en compte de la dynamique de l'alcalinité permet d'actualiser la consigne à l'état *réel* du procédé ce qui assure une meilleure régulation. Les expériences de validation mettent en avant les performances supérieures du régulateur mixte par rapport au PI seul. L'erreur moyenne de régulation est divisée par cinq et l'écart-type par quatre.

En comparaison des technologies usuelles pour augmenter la teneur du biogaz en méthane qui nécessitent des investissements supplémentaires (colonne d'adsorption, solvant, tamis moléculaires,...), ou qui utilisent le taux de dilution comme commande, notre stratégie présentent l'avantage de tirer profit de l'instrumentation déjà en place sur le procédé et de n'utiliser que des réactifs habituels ; pour le traitement d'effluents acides, comme c'est le cas avec les vinasses que nous avons utilisées, l'alimentation est tamponnée par ajout de soude. Les méthodes *ex-situ* ne permettent par ailleurs pas de fixer une consigne pour la qualité ; les proportions de méthane dans le biogaz sont généralement très élevées, ce qui pour

certaines modes de valorisation, comme la cogénération, peut ne pas être indispensable, compte tenu des faibles pertes de performances observées en substituant un biogaz à 70-80% de méthane au gaz naturel (Huang et Crookes, 1998).

La stratégie proposée permet de réguler *in-situ* la qualité du biogaz produit. Atteindre des qualités élevées requiert un ajout de soude supplémentaire par rapport à ce que "consommerait" le procédé sans contrôle de la qualité. Dans l'hypothèse où l'opérateur ne souhaiterait pas utiliser plus de réactifs, notre régulateur garantit toutefois une utilisation plus rationnelle de la soude pour stabiliser la qualité du biogaz produit, facilitant ainsi sa valorisation.

Par ailleurs en ne modifiant pas le taux de dilution, la stratégie proposée permet de conserver un rendement épuratoire élevé. Elle peut ainsi être combinée avec des stratégies d'optimisation des performances qui modifient le taux de dilution, par exemple pour traiter une charge maximale (Steyer et al., 1999), ou pour maximiser la production de méthane (Liu et al., 2006).

Néanmoins l'ajout de soude dans la boucle de recirculation ne permet pas d'atteindre n'importe quelle consigne de qualité de biogaz ; lorsque la pression partielle en CO₂ souhaitée correspond à une consigne en alcalinité **inférieure** à l'alcalinité d'entrée, l'ajout de soude ne peut bien évidemment pas permettre d'atteindre la valeur visée, puisqu'il est impossible d'abaisser l'alcalinité du milieu avec de la soude. L'utilisation d'acide en complément de la soude permettrait de diminuer, lorsque c'est nécessaire, l'alcalinité pour obtenir la qualité de biogaz voulue. Signalons toutefois que les situations où l'alcalinité est basse correspondent à une forte teneur du biogaz en CO₂ ce qui ne présente pas d'intérêt dans une optique de valorisation énergétique des effluents.

Conclusions & Perspectives

Conclusions

L'épuisement annoncé des ressources énergétiques fossiles, allié au problème environnemental du réchauffement climatique ont renforcé l'intérêt pour les énergies renouvelables et les alternatives qu'elles peuvent offrir. Les politiques mises en place abondent dans ce sens, en fixant des objectifs et des échéances pour les remplir (Livre Blanc, Directives *Electricité Renouvelable* et *Biocarburant*,...).

Les enjeux des énergies renouvelables sont vastes ; elles permettent d'une part de limiter l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre en se substituant aux énergies fossiles. D'autre part elles offrent des moyens de production d'énergies à une échelle locale, réduisant de fait la dépendance aux pays exportateurs de combustibles fossiles. Parmi les multiples sources d'énergies renouvelables (solaire, éolien, thermique,...) le biogaz produit par digestion anaérobie, occupe une place particulière ; l'utilisation contrôlée de ce phénomène naturel permet de valoriser les déchets organiques en produisant du biogaz qui pourra se substituer au gaz naturel pour de nombreuses applications (cogénération, chauffage, moteur à gaz, carburant automobile). Une utilisation croissante de la digestion anaérobie s'inscrit ainsi dans une politique de développement durable. Les gisements de matière organique pouvant servir à produire du biogaz sont nombreux (effluents industriels et agricoles, déjections animales, déchets ménagers,...), mais ils restent néanmoins sous-exploités.

Le déploiement à grande échelle de la digestion anaérobie est freiné par un certain nombre de barrières, économiques, politiques mais également techniques. L'investissement initial est élevé, et les gains financiers liés à la revente potentielle d'électricité, dépendent du prix de rachat fixé par les décideurs. Par ailleurs, la faible vitesse de croissance des bactéries impliquées, ainsi que leur sensibilité à une surcharge organique ou en composés toxiques, ont valu une mauvaise réputation aux procédés de méthanisation, ce qui peut expliquer les réticences des agriculteurs et de certains industriels qui, faute d'expertise suffisante, craignent un dysfonctionnement des fermenteurs.

Les défis à relever pour populariser les procédés de digestion anaérobie sont de *garantir la pérennité* des installations en dépit de variations des effluents à traiter, et de *permettre l'amélioration* du procédé pour optimiser sa rentabilité.

Tout au long de ce manuscrit nous nous sommes attachés à développer des solutions aux problèmes

relatifs à la valorisation des déchets organiques. Nous nous étions fixés comme objectifs d'une part d'étudier les liens complexes entre l'alimentation, la dynamique bactérienne et la production de biogaz. Les conclusions de cette étape devaient permettre d'identifier des voies possibles pour l'amélioration des procédés existants. Un autre objectif consistait à proposer un modèle représentant de manière plus précise les échanges entre les phases liquide/gaz, afin de mieux prédire la production de biométhane. Ce modèle devait par la suite servir de base pour le développement de stratégies de surveillance et de régulation, pour garantir la stabilité du procédé et réguler la qualité du biogaz produit en vue de sa valorisation.

Le premier chapitre de ce manuscrit a introduit les concepts généraux de la digestion anaérobie. Cette succession de réactions, dans laquelle un substrat organique est transformé essentiellement en CO_2 et CH_4 , implique un écosystème particulièrement complexe, dont le fonctionnement n'est pas encore entièrement connu. Divers paramètres environnementaux (température, pH, alcalinité,...) revêtent une importance capitale pour garantir le bon déroulement de ce procédé ; la sensibilité de certains groupes de microorganismes à certains composés intermédiaires, ainsi qu'aux paramètres environnementaux, rend le procédé potentiellement instable. Les conséquences d'une mauvaise conduite d'un fermenteur méthanogène constitue en cela un vrai risque. Un manque d'expertise dans la gestion de ces procédés peut conduire à l'acidification du milieu ce qui, dans les cas extrêmes, nécessite l'arrêt et le redémarrage de l'unité de traitement. De nombreuses solutions technologiques ont donc été proposées pour améliorer le procédé et le rendre plus fiable.

Lorsque les stratégies de surveillance et de contrôle des digesteurs reposent sur des modèles mathématiques, ces derniers doivent représenter le plus fidèlement possible les systèmes étudiés. Deux modèles généraux (AM2 et ADM1), offrant des niveaux de description plus ou moins détaillés du procédé, ont été présentés ici. La très grande différence de complexité entre ces deux modèles s'explique par les objectifs différents pour lesquels ils ont été développés. Le modèle ADM1 se positionne comme une plate-forme commune de travail pour tous les acteurs de la digestion anaérobie. La vision détaillée qu'il propose permet de l'utiliser comme base pour un procédé virtuel, et de nombreuses extensions sont venues compléter ce modèle. Son utilisation a montré la nécessité de caractériser précisément les entrées du modèle, faute de quoi ses performances seront dégradées. A l'opposé le modèle AM2 propose une vision synthétique de la digestion anaérobie, qui limite son utilisation à la modélisation du traitement d'effluents simples. En revanche sa formulation en autorise une analyse mathématique poussée, et sa structure simple est bien adaptée au développement de stratégies de contrôle ou de procédures de surveillance.

Une limite commune de ces deux modèles est leur description sommaire des échanges gazeux entre les phases liquide-solide et gazeuse qui s'opèrent au sein d'un fermenteur ; le coefficient de transfert liquide/gaz k_{La} est considéré constant, ce qui peut fausser la prédiction des caractéristiques du biogaz (débit et composition). Pour pallier ce défaut nous avons développé un modèle mécaniste de création et d'évolution des bulles de gaz dans un fermenteur anaérobie. Grâce à ce modèle le coefficient de transfert k_{La} a pu être calculé, et la tendance linéaire entre ce paramètre et le débit de gaz confirmée. Un modèle réduit a ensuite été proposé pour pouvoir inclure le calcul du k_{La} dans un modèle général de digestion anaérobie, et une version simplifiée du modèle AM2 a alors été construite. Le nouveau modèle, baptisé

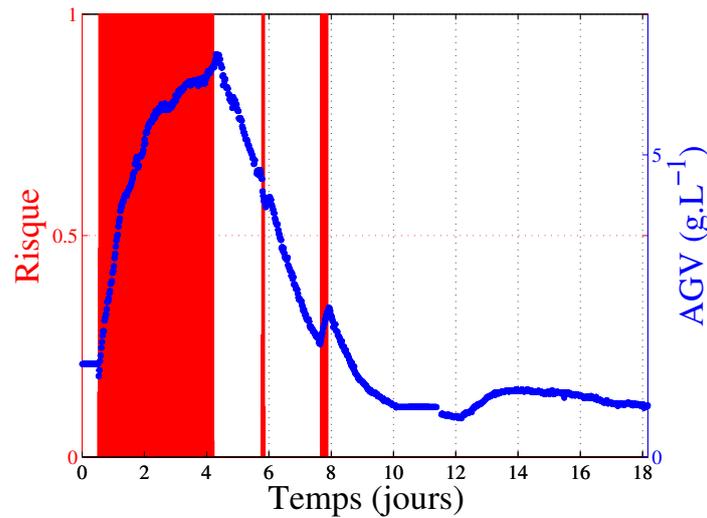


FIG. 7.18 – Indice de risque d'acidification pour une expérience en surcharge.

AM2G, a exhibé une relation simple linéaire entre le CO_2 dissous et la teneur du biogaz en CO_2 , ce qui nous a conduit à envisager de nouvelles perspectives pour le contrôle de la qualité du biogaz.

Les différentes séries d'expériences réalisées ont non seulement permis de valider ce nouveau modèle, mais leur analyse a permis d'identifier un lien entre l'alimentation du digesteur et la qualité du biogaz produit ; une alcalinité élevée dans l'effluent à traiter, entraîne une forte alcalinité dans le digesteur, et un biogaz riche en méthane.

Nous nous sommes également intéressés à un aspect important de la conduite des digesteurs ; le diagnostic du mode de gestion. Nous avons montré qu'un modèle macroscopique, se limitant à la phase méthanogène, pouvait servir de base à des procédures de surveillance, pour assister un opérateur dans la conduite d'un digesteur. A partir d'une analyse de la stabilité globale des équilibres de ce modèle mathématique, nous avons construit un critère qui, à partir des entrées du procédé, et des paramètres du modèle, détermine si le mode de fonctionnement représente un risque pour la pérennité du procédé. L'application de cet indice à des données expérimentales a permis de montrer que le critère proposé réagissait rapidement aux variations de l'alimentation, et détectait un mode de fonctionnement potentiellement risqué (surcharge organique) avant les indicateurs usuels (pH, AGV).

Dans un deuxième temps nous avons complété cet indice de risque en prenant en compte la dynamique du système. Pour cela nous avons partitionné le plan de phase en différentes zones où les tendances (signe de la dérivée) de certaines grandeurs (débit de méthane, DCO, taux de croissance, biomasse) sont de signes constants. La transition d'une région à une autre est caractérisée par un extremum pour au moins une de ces variables. Le suivi des tendances des grandeurs du système permet donc de détecter les transitions d'une zone à une autre, et ainsi de déterminer qualitativement la trajectoire du système dans le plan de phase. Ceci permet en particulier d'identifier les périodes où le système évolue dans des zones présentant un risque pour sa stabilité (régions proches de la séparatrice).

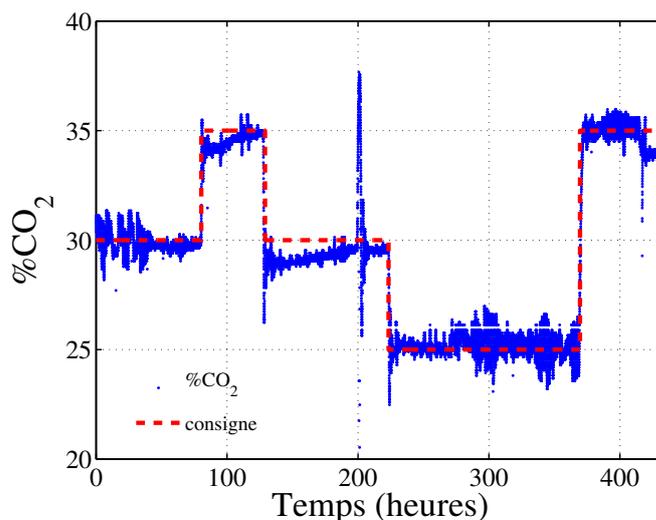


FIG. 7.19 – Régulation de la qualité du biogaz par un contrôleur "mixte" linéarisant-PI.

Certaines grandeurs requises pour cette stratégie de surveillance ne peuvent cependant pas être déterminées *en-ligne*, comme le taux de croissance des bactéries, ou la concentration de la biomasse. Nous avons alors tiré profit de la structure des modèles macroscopiques utilisés, pour construire des observateurs pour ces deux grandeurs, à partir de la seule mesure du débit de méthane. L'estimation du taux de croissance a ainsi servi à identifier les paramètres d'un modèle de Haldane. Des informations cruciales peuvent également être déduites du taux de croissance estimé, puisqu'il reflète l'activité bactérienne. En particulier, sa comparaison avec la mesure du substrat permet de détecter des régimes d'inhibition, caractérisés par des évolutions inverses de ces deux grandeurs. Cette méthode apporte un complément d'information à l'indice de risque, qui en se basant uniquement sur la mesure de l'entrée, peut, dans le cas de fortes charges, indiquer un risque potentiel alors que les bactéries seront en mesure de consommer l'apport supplémentaire de substrat.

Enfin nous avons complété notre panoplie de procédures de surveillance, par des stratégies de contrôle de la qualité du biogaz. Une première étude à l'aide de simulations a confirmé les limites de la régulation au seul moyen du taux de dilution. Compte tenu du lien qui a été identifié entre l'alcalinité dans le digesteur et la qualité du biogaz, nous avons proposé une stratégie innovante, basée sur le contrôle du CO_2 dissous au moyen d'un ajout de soude dans la boucle de recirculation. Un contrôleur simple PI, utilisant la mesure de la pression partielle en CO_2 a pu être validé expérimentalement, après avoir été testé en simulations sur le modèle ADM1. Notre contrôleur s'est montré apte à stabiliser la qualité du biogaz autour de différentes consignes, et ce en dépit de perturbations extérieures. Cependant le biogaz produit présentant une forte variabilité autour de la consigne, nous avons développé un contrôleur mixte, combinant une commande linéarisante basée-modèle et un régulateur PI, afin de piloter directement l'alcalinité du digesteur. La consigne d'alcalinité étant recalculée à chaque instant en fonction de l'état *réel* du digesteur et de la consigne de qualité voulue, le contrôleur mixte s'adapte mieux que le PI aux per-

turbations ; la loi de commande proposée a permis de diviser l'erreur moyenne de régulation par cinq et l'écart-type par quatre, réduisant la variabilité du biogaz produit à moins de 4% autour de la consigne.

Les outils développés dans ce manuscrit contribuent à fiabiliser le fonctionnement des fermenteurs méthanogènes, et à améliorer leurs performances, ce qui devrait contribuer à accroître l'attractivité de cette technologie de traitement.

Perspectives

Notre contribution principale est sans nul doute, la régulation de la qualité du biogaz par ajout de soude. En laissant libre le réglage du taux de dilution, notre stratégie contourne le problème évoqué par Holubar et al. (2002), qui mentionnaient l'antagonisme entre la maximisation de la teneur en méthane qui demande un taux de dilution faible, et la maximisation de la charge traitée qui nécessite un taux de dilution élevé. Une prochaine étape sera de combiner un régulateur de qualité du biogaz, avec une stratégie d'optimisation de la production de méthane (Estaben et al. (1997) ; Liu et Mattiasson (2004) ; Liu et al. (2006)). La combinaison de ces deux approches permettra la valorisation optimale de la matière organique traitée, ce qui favorisera le déploiement de la méthanisation.

En général, cette stratégie de contrôle n'implique pas de surcoût. En effet le régulateur ne fait que distribuer de manière rationnelle une dose de soude équivalente à la dose usuellement utilisée. Toutefois, pour obtenir un biogaz à forte teneur en méthane, il faudra ajouter des quantités plus conséquentes de soude, en fonction des caractéristiques de l'effluent à traiter. Un calcul de coût doit donc être effectué, pour déterminer la rentabilité d'un gaz très riche en méthane. Le calcul de rentabilité doit prendre en compte les gains obtenus par la revente de tout ou partie de l'électricité produite.

Concernant les méthodes de surveillance présentées, plusieurs pistes doivent être exploitées. Tout d'abord il convient de valider expérimentalement la méthode proposée pour évaluer de manière dynamique le risque. Ces méthodes pourraient alors être également utilisées pour sécuriser la montée en charge d'un fermenteur et l'optimiser. A partir d'un état d'équilibre, en ajoutant des perturbations sur la charge, comme proposé par Steyer et al. (1999), il est ainsi possible de vérifier que le système supporte l'augmentation de la charge organique. Plus précisément, la méthode de suivi qualitatif doit permettre de vérifier que le système revient vers le point de fonctionnement normal et non vers l'équilibre d'acidification ; par exemple, la détection d'un minimum sur le débit de méthane, assure que le système est bien dans le bassin d'attraction du point de fonctionnement normal. Les stratégies de montée en charge à débit fixé pour le démarrage des digesteurs (Cresson, 2006), pourraient tirer profit de cette méthode, en s'assurant à chaque incrément que le système retourne vers son équilibre utile. La méthode doit être adaptée au cas où le taux de dilution augmente progressivement, et où le plan de phase est modifié à chaque nouvelle valeur du taux de dilution.

De nombreuses méthodes d'optimisation des performances (Pullammanappallil et al., 1991 ; Pullammanappallil et al., 1998 ; Liu et al., 2006), cherchent à placer le procédé dans un état transitoire, où la production de biogaz est supérieure. Cette stratégie peut présenter un risque en cas de perturbations exté-

rieures (*e.g* une surcharge organique) selon la zone du plan de phase dans laquelle le système se trouve. La détermination de la trajectoire qualitative permet d'identifier cette région du plan et peut informer l'opérateur sur le risque encouru.

Lorsque peu de mesures sont disponibles, les graphes de transitions partiels peuvent être utilisés. Cependant, ils ne contiennent que peu d'information, et risquent de détecter trop tardivement une acidification. Pour compenser l'information manquante, il est alors possible d'avoir recours aux estimateurs du taux de croissance et de la biomasse. Des graphes complets peuvent dans ce cas être utilisés ce qui rend le suivi du digesteur plus efficace. Il faudrait cependant améliorer ces estimateurs simples qui supposent une connaissance parfaite des paramètres du modèle. Des observateurs par intervalles (Gouzé et al., 2000 ; Moisan et al., 2007) peuvent prendre en compte ces incertitudes. Les estimations des grandeurs non mesurables seraient alors plus robustes avec ces observateurs, mais en contrepartie, le suivi de la trajectoire qualitative, ne fournirait plus une zone sûre de positionnement, mais une zone possible qui tiendrait compte des incertitudes sur les variables estimées.

L'estimation du taux de croissance offre également des perspectives prometteuses. Ici nous l'avons utilisé pour identifier les paramètres d'un modèle de Haldane, mais cette méthode peut être étendue à l'identification *en-ligne* des paramètres d'un modèle de croissance. Un intérêt majeur du taux de croissance estimé est de ne pas imposer de formulation *a priori*. Cet observateur présente le gros avantage de ne nécessiter qu'un nombre restreint de données. Dans une approche de type "assimilation de données", cette estimation du taux de croissance pourrait remplacer le calcul analytique du taux de croissance dans le modèle. Comme nous l'avons montré dans ce manuscrit, l'analyse de mesures simples (débit de méthane et concentration de l'effluent de sortie) permet de détecter des régimes d'inhibition en comparant les tendances du taux de croissance à celles du substrat. Cet outil de diagnostic peut alors permettre de valider l'effet d'un algorithme de contrôle.

Nos travaux sur la modélisation du k_La ont débouché sur un modèle générique de qualité du biogaz, qui peut être incorporé tel quel dans tout modèle décrivant la production de CO_2 et de CH_4 . En particulier, le modèle ADM1 - dont les k_La sont supposés constants et égaux pour CO_2 , CH_4 et H_2 - bénéficierait de cette approche. La gamme de validité des débits de gaz obtenus avec ADM1, en prenant en compte un modèle de coefficient d'échange liquide/gaz, serait bien plus étendue. Cette modélisation plus fine est une piste d'amélioration pour ADM1, en accord avec ses objectifs de généricité.

Bibliographie & Publications

Bibliographie

B. K. AHRING & P. WESTERMANN,

« Thermophilic Anaerobic Degradation of Butyrate by a Butyrate-Utilizing Bacterium in Coculture and Triculture with Methanogenic Bacteria »,

Applied and Environmental Microbiology, vol. 53, n° 2, p. 429–433, 1987a.

B. K. AHRING & P. WESTERMANN,

« Kinetics of Butyrate, Acetate, and Hydrogen Metabolism in a Thermophilic, Anaerobic, Butyrate-Degrading Triculture »,

Applied and Environmental Microbiology, vol. 53, n° 2, p. 434–439, 1987b.

J. M. AKAGI & G. JACKSON,

« Degradation of glucose by proliferating cells of *desulfotomaculum nigrificans* »,

Applied and Environmental Microbiology, vol. 15, n° 6, p. 1427–1430, 1967.

AND INTERNATIONNAL,

« Le marché de la méthanisation en France. Hypothèses d'évolution Å 5 et 10 ans »,

Rapport technique, GDF - ADEME, 2007.

D. ANDERSON, S. T. COELHO, G. DOUCET, I. FREUDENSCHUSS-REICHL, E. J. MICHAEL JEFFERSON, S. KAREKEZI, S. M. HISHAM KHATIB, A. McDONALD, J. R. MOREIRA, N. NAKIĆENVIĆ, A. REDDY, H.-H. ROGNER, K. R. SMITH, W. C. TURKENBURG, G. WILKINS & R. H. WILLIAMS,

World Energy Assessment : Overview 2004 Update,

United Nations Development Programme, 2004.

J. F. ANDREWS,

« A Mathematical Model for the Continous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrates »,

Biotechnology and Bioengineering, vol. 10, n° 6, p. 707–723, 1968.

J. F. ANDREWS,

« Dynamic models and control strategies for wastewater treatment processes »,

Water Research, vol. 8, p. 261–289, 1974.

- ASPO,
« Statistical Review of World Oil and Gas »,
Dans *Proceedings of the 1st International Workshop on Oil Depletion*, K. ALEKLETT & C. CAMPBELL
(coordinateurs), Uppsala, Sweden, 2002.
- Z. BAGI, N. ÁCS, B. BÁLINT, L. HORVÁTH, K. DOBÓ, K. R. PEREI, G. RÁKHELY & K. L. KOVÁCS,
« Biotechnological intensification of biogas production »,
Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 76, n° 2, p. 473–482, 2007.
- J. E. BAILLEY & D. F. OLLIS,
Biochemical engineering fundamentals,
vol. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, second edition édition, 1986.
- E. B. BARBIER,
« Water and Economic Growth »,
The Economic Record, vol. 80, n° 248, p. 1–16, 2004.
- H. A. BARKER,
« Studies on the Methane Fermentation. VI. The Influence of Carbon Dioxide Concentration on the
rate of Carbon Dioxide Reduction by Molecular Hydrogen »,
Proc. N. A. S., vol. 29, n° 6, p. 184–190, 1943.
- J. A. BARNETT,
« Beginnings of microbiology and biochemistry : the contribution of yeast research »,
Microbiology, vol. 149, p. 557–567, 2003.
- G. BASTIN & D. DOCHAIN,
On-line estimation and adaptive control of bioreactors,
Elsevier, 1990.
- D. J. BATSTONE & J. KELLER,
« Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) »,
Water Science and Technology, vol. 47, n° 12, p. 199–206, 2003.
- D. J. BATSTONE, J. KELLER, I. ANGELIDAKI, S. V. KALYUZHNYI, S. G. PAVLOSTATHIS, A. ROZZI,
W. T. M. SANDERS, H. SIEGRIST & V. A. VAVILLIN,
« The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1) »,
Water Science and Technology, vol. 45, n° 10, p. 65–73, 2002.
- O. BERNARD,
Mathematical Control Theory, chap. Mass Balance Modelling of Bioprocesses, p. 769–812,
N° 2 de « ICTP Lecture comments », Summer School on Mathematical Control Theory, 2002.
- O. BERNARD & J.-L. GOUZÉ,

- « Global qualitative description of a class of nonlinear dynamical systems », *Artificial Intelligence*, vol. 136, p. 29–59, 2002.
- O. BERNARD & J.-L. GOUZÉ,
« Closed loop observers bundle for uncertain biotechnological models », *Journal of Process Control*, vol. 14, n° 7, p. 765–774, 2004.
- O. BERNARD, Z. HADJ-SADOK, D. DOCHAIN, A. GENOVESI & J.-P. STEYER,
« Dynamical model development and parametric identification for an anaerobic wastewater treatment process », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 75, n° 4, p. 424–438, November 2001.
- O. BERNARD, B. CHACHUAT, A. HÉLIAS & J. RODRIGUEZ,
« Can we assess the model complexity for a bioprocess ? Theory and example of the anaerobic digestion process », *Water Science and Technology*, vol. 53, n° 1, p. 85–92, 2006a.
- O. BERNARD, B. CHACHUAT & J.-P. STEYER,
Water Quality Measurements Series - Wastewater Monitoring, chap. State Estimation for Wastewater Treatment Process, p. 247–264, Wiley, 2006b.
- L. BJÖRNSSON, M. MURTO, T. GUNNAR JANTSCH & B. MIATTIASSON,
« Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion », *Water Research*, vol. 35, n° 12, p. 2833–2840, 2001a.
- L. BJÖRNSSON, E. G. HÖRNSTERN & B. MATTIASSON,
« Utilization of palladium-metal oxide semiconductor (pd-mos) sensor for on-line monitoring of dissolved hydrogen in anaerobic digestion », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 73, n° 1, p. 35–43, 2001b.
- K. BOE,
On-line Monitoring and Control of the biogas process,
Thèse de doctorat, Technical University of Denmark, 2006.
- K. BOE, D. BATSTONE & I. ANGELIDAKI,
« An innovative online vfa monitoring system for the anaerobic process, based on headspace gas chromatography », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 96, n° 4, p. 712–721, 2006.
- D. R. BOONE & M. P. BRYANT,
« Propionate-Degrading Bacterium, *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen., from Methanogenic Ecosystems »,

Applied and Environmental Microbiology, vol. 40, n° 3, p. 626–632, 1980.

D. R. BOONE, R. L. JONHSON & Y. LIU,

« Diffusion of The Interspecies Electron Carriers H₂ and Formate in Methanogenic Ecosystems and Its Implications in the Measuement of K_m for H₂ of Formate Uptake »,

Applied and Environmental Microbiology, vol. 55, n° 7, p. 1735–1741, 1989.

C. BOUGRIER,

Optimisation des procédés de méthanisation par mise en place d'un co-traitement physico-chimique : Application au gisement de biogaz représenté par les boues d'épurations des eaux usées,

Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2005.

J. C. BOUVIER, J.-P. STEYER & J.-P. DELGENES,

« On-line titrimetric sensor for the control of VFA and/or alkalinity in anaerobic digestion processes treating industrial vinasses »,

Dans *Proceedings of the 7th Latin Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion*, Merida, Mexico, 23-25 October 2002.

R. BRAUN,

Improvement of Crop Plants for Industrial End Uses, chap. Anaerobic digestion : a multi-faceted process for energy, environmental, management and rural development, p. 335–416,

Springer, 2007.

T. J. BRITZ, L. C. MEYER & P. J. BOTES,

« Anaerobic Digestion of a Petrochemical Effluent »,

Biotechnology Letters, vol. 5, n° 2, p. 113–118, 1983.

H. BRUNDTLAND,

« Notre avenir À tous »,

Rapport technique, Commission mondiale sur l'environnement et le développement, avril 1987.

M. P. BRYANT,

« Microbial Methane Production-Theoretical Aspects »,

Journal of Animal Science, vol. 48, n° 1, p. 193–201, 1979.

P. BUFFIÈRE, J.-P. STEYER, C. FONADE & R. MOLETTA,

« Modelling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion »,

Water Research, vol. 32, n° 3, p. 657–668, 1998.

H. BUSCHHORN, P. DÜRRE & G. GOTTSCHALK,

« Production and utilization od ethnaol by homoacetogen *acetobacterium woodii* »,

Applied and Environmental Microbiology, vol. 55, n° 7, p. 1835–1840, 1989.

- A. M. BUSWELL,
Studies on Two-Stage Sludge Digestion,
N° Bulletin No. 29 de « Illinois State Water Survey », State of Illinois, Urbana, IL., 1929.
- E. CARRASCO, J. RODRIGUEZ, A. PUÑAL, E. ROCA & J. LEMA,
« Diagnosis of acidification states in an anaerobic wastewater in an wastewater treatment plan using a fuzzy-based expert system »,
Control Engineering Practice, vol. 12, p. 59–64, 2004.
- Y. CHISTI,
« Biodiesel from microalgae »,
Biotechnology Advances, vol. 25, p. 294–306, 2007.
- R. H. CLARK & R. E. SPEECE,
« The ph tolerance of anaerobic digestion. »,
Advances in Water Pollution Research, vol. 1, p. 1–13, 1971.
- COMMUNICATION DE LA COMMISSION EUROPÉENNE,
« Energies pour l'avenir : Les sources d'énergies renouvelables- livre blanc établissant une stratégie et un plan d'action communautaires »,
Rapport technique, Commission Européenne, 1999.
- J. COOMBS & P. J. MEYNELL,
« Cleaning biogas »,
The Digest (newsletter of the BABA), vol. 10, p. 5–9, February 1982.
- R. CORD-RUWISCH, H.-J. SEITZ & R. CONRAD,
« The capacity of hydrogenotrophic anaerobic bacteria to compete for traces of hydrogen depends on the redox potential of the terminal electron acceptor »,
Archives of Microbiology, vol. 149, n° 4, p. 350–357, 1988.
- P. CORDÓBA, F. S. RIERA & F. SINERIZ,
« Temperature Effects on Upflow Anaerobic Performance »,
Environmental Technology Letters, vol. 9, p. 769–774, 1988.
- D. J. COSTELLO, P. L. LEE & P. F. GREENFIELD,
« Control of anaerobic digesters using generic model control »,
Bioprocess Engineering, vol. 4, p. 119–122, 1989.
- D. J. COSTELLO, P. F. GREENFIELD & P. L. LEE,
« Dynamic Modelling of a Single stage High-Rate Anaerobic Reactor-ii. Model Verification »,
Water Research, vol. 25, n° 7, p. 859–871, 1991a.
- D. J. COSTELLO, P. F. GREENFIELD & P. L. LEE,

- « Dynamic Modelling of a Single stage High-Rate Anaerobic Reactor-i. Model Derivation », *Water Research*, vol. 25, n° 7, p. 847–858, 1991b.
- R. CRESSON,
Etude du démarrage de procédés intensifs de méthanisation : Impact des conditions hydrodynamiques et de la stratégie de montée en charge sur la formation et l'activité du biofilm,
Thèse de doctorat, Université Montpellier II, avril 2006.
- A. DALLA TORRE & G. STEPHANOPOULOS,
« Simulation study of anaerobic digestion control », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 28, n° 8, p. 1138–1153, 1986.
- L. DE BAERE,
« Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future ? »,
Dans *Proceedings of the 4th IWA Symposium on Anaerobic Digestion of Solide Waste*, vol. 1, p. 72–81,
Copenhagen, Denmark, IWA, August 31 - September 2 2005.
- C. F. DELALE, J. HRUBY & F. MARSIK,
« The classical theory of homogeneous bubble nucleation revisited »,
Dans *Fifth International Symposium on Cavitation*, Osaka, Japan, 1-4 November 2003.
- B. DEMIREL & O. YENIGÜ,
« Two-phase anaerobic digestion processes : a review », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, p. 743–755, 2002.
- P. DI MARCO, W. GRASSI & G. MEMOLI,
« Experimental study on rising velocity of nitrogen bubbles in fc-72 », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 42, p. 435–446, July 2003.
- G. DINOPOULOU, T. RUDD & J. LESTER,
« Anaerobic Acidogenesis of a Complex Wastewater : I. The Influence of Operational Parameters on Reactor Performance », *Biotechnology & Bioengineering*, vol. 31, n° 9, p. 958–968, 1987.
- D. DOCHAIN (coordinateur),
Automatique des bioprocédés,
vol. Systèmes Automatisés, Hermès Science, 2001.
- D. DOCHAIN, M. PERRIER & A. PAUSS,
« Adaptive control of hydrogen concentration in anaerobic digestion », *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 30, n° 1, p. 129–136, 1991.
- R. ESCUDIÉ, T. CONTE, J.-P. STEYER & J.-P. DELGENÈS,
« Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor », *Process Biochemistry*, vol. 40, p. 2311–2323, 2005.

- M. ESTABEN, M. POLIT & J.-P. STEYER,
« Fuzzy control for an anaerobic digester »,
Control Engineering Practice, vol. 5, n° 98, p. 1303–1310, 1997.
- J.-C. FRIGON & S. R. GUIOT,
« Impact of liquid-to-gas hydrogen mass transfer on substrate conversion efficiency of an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor »,
Enzyme and Microbial Technology, vol. 17, p. 1080–1086, 1995.
- H. FRUTEAU & Y. MEMBREZ,
« Réalisation d'un référentiel technico-economique des unités de méthanisation de produits organiques agricoles et non-agricoles à petite échelle en Europe. lots 1 et 2 »,
Rapport technique, ADEME, 2004.
- S. FUKUZAKI, N. NISHIO, M. SHOBAYASHI & S. NAGAI,
« Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate and propionate »,
Applied and Environmental Microbiology, vol. 56, n° 3, p. 719–723, 1990.
- R. V. GADRE,
« Removal of hydrogen sulfide from biogas by chemoautotrophic fixed-film bioreactor »,
Biotechnology and Bioengineering, vol. 34, n° 3, p. 410–414, 1989.
- H. N. GAVAL, I. ANGELIDAKI & B. H. AHRING,
Biomethanation I, vol. 81 de *Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology*, chap. Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process, p. 57–93,
Springer Berlin / Heidelberg, 2002.
- A. GENOVESI, J. HARMAND & J.-P. STEYER,
« A fuzzy logic based diagnosis system for the on-line supervision of an anaerobic digester plant »,
Biochemical Engineering Journal, vol. 3, p. 171–183, 1999.
- S. GHOSH,
« Improved sludge gasification by two-phase anaerobic digestion »,
Journal of environmental engineering, vol. 113, n° 6, p. 1265–1284, 1987.
- S. GHOSH,
« Anaerobic digestion for renewable energy and environmental restoration »,
Dans *Proceedings of the 8th IWA International Conference on Anaerobic Digestion*, vol. 1, p. 9–15,
25-29 May 1997.
- S. GHOSH & F. G. POHLAND,
« Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion »,
Water Pollution Control Federation, vol. 46, p. 748–759, 1974.

- H. GIJZEN,
« Anaerobic digestion for sustainable development : a natural approach »,
Water Science and Technology, vol. 45, n° 10, p. 321–328, 2002.
- P. H. GLEICK,
« Basic Water Requirements for Human Activities : Meeting Basic Needs »,
Water International, vol. 21, p. 83–92, 1996.
- J.-J. GODON, E. ZUMSTEIN, P. DABERT, F. HABOUZIT & R. MOLETTA,
« Molecular Microbial Diversity of an Anaerobic Digester as Determined by Small-Subunit rDNA
Sequence Analysis »,
Applied Environmental Microbiology, vol. 63, n° 7, p. 2802–2013, 1997.
- S. GOODWIN & J. ZEIKUS,
« Physiological Adaptations of Anaerobic Bacteria to Low pH : Metabolic Control of Proton Motive
Force in *Sarcina ventriculi* »,
Journal of Bacteriology, vol. 169, n° 5, p. 2150–2157, 1987.
- J.-L. GOUZÉ, A. RAPAPORT & M. HADJ-SADOK,
« Interval observers for uncertain biological systems »,
Ecological Modelling, vol. 133, p. 45–56, 2000.
- S. P. GRAEF & J. F. ANDREWS,
« Stability and control of anaerobic digestion »,
Journal WPCF, vol. 46, n° 4, p. 666–683, April 1974.
- S. P. GRAEF & J. F. ANDREWS,
« Mathematical modeling and control of anaerobic digestion »,
Dans *Water*, vol. 70 de *AIChE Symposium Series*, 1973.
- T. GUNNAR JANTSCH & B. MATTIASSON,
« An automated spectrophotometric system for monitoring buffer capacity in anaerobic digestion pro-
cesses »,
Water Research, vol. 38, p. 3645–3650, 2004.
- A. J. GUWY, F. R. HAWKES, S. J. WILCOX & D. J. HAWKES,
« Neural Network and On-Off Control of Bicarbonate Alkalinity in a Fluidised-Bed Anaerobic Diges-
ter »,
Water Research, vol. 31, n° 8, p. 2019–2025, 1997.
- E. R. HALL, L. W. HULSHOFF, G. LETTINGA, J. F. MALINA & J. F. G. POHLAND,
Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, vol. 7 de *Water
Quality Management Library*,
Technomic Publishing Company, 1992.

- M. HARASIMOWICZ, P. ORLUK, G. ZAKREZEWSKA-TRZNADEL & A. G. CHMIELEWSKI,
« Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment »,
Journal of Hazardous Materials, vol. 144, n° 3, p. 698–702, 2007.
- T. D. HAYES, H. R. ISAACSON, J. T. PFEFFER & Y. M. LIU,
« In situ methane enrichment in anaerobic digestion »,
Biotechnology and Bioengineering, vol. 35, p. 73–86, 1990.
- E. HEINZLE, I. DUNN & G. RYHUNER,
« Modelling and Control for Anaerobic Wastewater Treatment »,
Advances in Biochemical Engineering, vol. 48, p. 79–114, 1993.
- A. HENHAM & M. K. MAKKAR,
« Combustion of simulated biogas in a dual-fuel diesel engine »,
Energy Conversion and Management, vol. 39, n° 16-18, p. 2001–2009, 1998.
- J. HESS & O. BERNARD,
« Mechanistic $k_L a$ Modelling in an Up-flow Anaerobic Digester »,
Dans *Proceedings of the 5th Symposium on Mathematical Modelling*, Vienna, Austria, MATHMOD,
Taylor & Francis, February 8th – 10th 2006.
- J. HESS & O. BERNARD,
« Design and study of a risk management criterion for an unstable anaerobic wastewater treatment process »,
Journal of Process Control, vol. 18, n° 1, p. 71–79, 2008.
- J. HESS, O. BERNARD & M. DJURIC,
« Model-based approach to diagnose the management strategy of an unstable anaerobic digester »,
Dans *Proceedings of the STIC & Environnement Conference*, Narbonne, France, Conférence STIC &
Environnement, LBE-INRA, April 5th – 7th 2006.
- D. T. HILL & C. L. BARTH,
« A dynamic model for simulation of animal waste digestion »,
Journal WPCF, vol. 10, p. 2129–2143, October 1977.
- H. HIPPE, D. CASPARI, K. FIEBIG & G. GOTTSCHALK,
« Utilization of trimethylamine and other *N*-methyl compounds for growth and methane formation by
Methanosarcina barkeri »,
Proc. N. A. S., vol. 76, n° 1, p. 494–498, 1979.
- P. HOLUBAR, L. ZANI, M. HAGER, W. FRÖSCHL, Z. RADAK & R. BRAUN,
« Advanced controlling of anaerobic digestion by means of hierarchical neural networks »,
Water Research, vol. 36, p. 2582–2588, 2002.

- M. S. HORIKAWA, F. ROSSI, M. L. GIMENES, C. M. M. COSTA & M. G. C. DA SILVA,
« Chemical absorption of H_2S for biogas purification »,
Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 21, n° 3, p. 415–422, 2004.
- J. HUANG & R. J. CROOKES,
« Assessment of simulated biogas as a fuel for spark ignition engine »,
Fuel, vol. 77, n° 17, p. 1793–1801, 1998.
- IEA,
« Key World Energy Statistics »,
Rapport technique, IEA (International Energy Agency), 2007.
- ILLINOIS STATE WATER SURVEY DIVISION,
Anaerobic Fermentations,
State of Illinois, 1939.
- IWA (coordinateur),
The First International Workshop on the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), 2005.
- IWA TASK GROUP FOR MATHEMATICAL MODELLING OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESSES,
« Anaerobic digestion model no. 1 (adm1) »,
Rapport technique, IWA (International Water Association), February 2002.
- S. JAIN & B. MATTIASSON,
« Acclimatization of methanogenic consortia for low pH biomethanation process »,
Biotechnology Letters, vol. 20, n° 8, p. 771–775, 1998.
- H. JEONG, C. SUH, J. LIM, S. LEE & H. SHIN,
« Analysis and application of ADM1 for anaerobic methane production »,
Bioprocess and Biosystems Engineering, vol. 27, n° 2, p. 87–89, 2005.
- JORF,
« Arrêté du 10 juillet 2006 fixant les conditions de rachats de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz »,
Journal Officiel de la République Française, vol. Texte 22, 26 juillet 2006 2006.
- M. JUNGINGER, E. DE VISSER & K. HJORT-GREGERSEN AND JORIS KOORNNEEF AND ROB RAVEN
AND ANDRÉ FAAIJ AND WIM TURKENBURG,
« Technical learning in bioenergy systems »,
Energy Policy, vol. 34, p. 4024–4041, 2006.
- S. KALYUZHNYI, V. SKLYAR, I. KUCHERENKO, J. A. RUSSKOVA & N. DEGTYARYOVA,
« Methanogenic biodegradation of aromatic amines »,
Water Science and Technology, vol. 42, n° 5-6, p. 363–370, 2000a.

- S. V. KALYUZHNYI, M. A. GLADCHENKO, V. I. SKLYAR, Y. S. KIZIMENKO & S. S. SCHERBAKOV,
« Psychrophilic one- and two-step systems for pre-treatment of winery waste »,
Water Science and Technology, vol. 44, n° 4, p. 23–31, 2001a.
- S. KALYUZHNYI, V. FEDOROVICH, P. LENS, L. H. POL & G. LETTINGA,
« Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria »,
Biodegradation, vol. 9, p. 187–199, 1998.
- S. KALYUZHNYI, V. FEDOROVICH & P. LENS,
« Novel dispersed plug flow model for UASB reactors focusing and sludge dynamics »,
Dans 9th IWA World Congress Anaerobic Digestion, p. 123–128, Antwerp, Belgium, 3-6 September 2001b.
- S. V. KALYUZHNYI & V. V. FEDOROVICH,
« Mathematical modelling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors »,
Bioresource Technology, vol. 65, p. 227–242, 1998.
- S. V. KALYUZHNYI, M. A. GLADCHENKO, V. I. SKLYAR, O. V. KURAKOVA & S. S. SHCHERBAKOV,
« The UASB treatment of winery wastewater under submesophilic and psychrophilic conditions »,
Environmental Technology, vol. 21, p. 919–925, 2000b.
- S. S. KAPDI, V. K. VIJAY, S. K. RAJESH & R. PRASAD,
« Biogas scrubbing, compression and storage : perspective and prospectus in indian context »,
Renewable Energy, vol. 30, p. 1195–1202, 2005.
- D. KARAKASHEV, D. J. BATSTONE & I. ANGELIDAKI,
« Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactor »,
Applied and Environmental Microbiology, vol. 71, n° 1, p. 331–338, 2005.
- A. KARAMA, O. B. A. GENOVESI, D. DOCHAIN, A. BENHAMMOU & J.-P. STEYER,
« Hybrid modelling of anaerobic wastewater treatment processes »,
Water Science and Technology, vol. 43, n° 1, p. 43–50, 2001.
- H. F. KASPAR & K. WUHRMANN,
« Kinetics Parameters and Relative Turnovers of Some Important Catabolic Reactions in Digesting Sludge »,
Applied and Environmental Microbiology, vol. 36, n° 1, p. 1–7, 1978.
- E. KOUAKOU, T. SALMON, D. TOYE, P. MARCHOT & M. CRINE,
« Gas-liquid mass transfer in a circulating jet-loop nitrifying MBR »,
Chemical Engineering Science, vol. 60, p. 6346–6353, 2005.

- I. G. LALOV, M. A. KRYS TEVA & J.-L. PHELOUZAT,
« Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens », *Bioresource Technology*, vol. 79, p. 83–85, 2001.
- M. LANTZ, M. SVENSSON, L. BJÖRNSSON & P. BÖRJESSION,
« The prospects for an expansion of biogas systems in Sweden-Incentives, barriers and potentials », *Energy Policy*, vol. 35, p. 1830–1843, 2007.
- M. J. LEE & S. H. ZINDER,
« Hydrogen partial pressure in a thermophilic acetate-oxidizing methanogenic coculture », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 54, n° 6, p. 1457–1461, 1988.
- I. LEIFER & R. K. PATRO,
« The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the surface : A review and sensitivity study », *Continental Shelf Research*, vol. 22, p. 2409–2428, 2002.
- V. LEMESLE & J. GOUZÉ,
« Hybrid bounded error observers for uncertain bioreactor models », *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 27, p. 311–318, 2005.
- K. LI & W. K. TEO,
« Use of an internally staged permeator in the enrichment of methane from biogas », *Journal of membrane science (J. membr. sci.)*, vol. 78, n° 1-2, p. 181–190, 1993.
- G. LIGER-BELAIR,
La physique des bulles de champagne : Une première approche des processus physico-chimiques liés à l'effervescence des vins de Champagne, vol. 27 (4) de *Annales de Physique*, EDP Sciences, 2002.
- A. LINDBERG & S. RASMUSON,
« Selective desorption of carbon dioxide from sewage sludge for in situ methane enrichment - part i : Pilot-plant experiments », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 95, n° 5, p. 794–803, 2006.
- A. LINDBERG & S. RASMUSON,
« Selective desorption of carbon dioxide from sewage sludge for in situ methane enrichment - part ii : modelling and evaluation of experiments », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 97, n° 5, p. 1039–1052, 2007.
- J. LIU & B. MATTIASSON,
« Control of anaerobic reactor towards maximum production », *Water Science and Technology*, vol. 50, p. 189–198, 2004.

- J. LIU, G. OLSSON & B. MATTIASSON,
« Monitoring and control of an anaerobic upflow fixed-bed reactor for high-loading-rate operation and rejection of disturbances », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 87, n° 1, p. 44–55, 2004.
- J. LIU, G. OLSSON & B. MATTIASSON,
« Extremum-seeking with variable gain control for intensifying biogas production in anaerobic fermentation », *Water Science and Technology*, vol. 53, n° 4, p. 35–44, 2006.
- Y. LIU, D. L. BALKWILL, H. C. ALDRICH, C. R. DRAKE & D. R. BOONE,
« Characterization of the anaerobic propionate degrading syntrophs *Smithella propionica* gen. nov., sp. nov. and *Syntrophobacter wolinii* », *International Journal of Systematic Bacteriology*, vol. 49, p. 545–556, 1999.
- C. R. LOVELL & Y. HUI,
« Design and Testing of a Functional Group-Specific DNA Probe for the Study of Natural Populations of Acetogenic Bacteria », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 57, n° 9, p. 2602–2609, 1991.
- D. R. LOVLEY,
« Minimum Threshold for Hydrogen Metabolism in Methanogenic Bacteria », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 49, n° 6, p. 1530–1531, 1985.
- D. R. LOVLEY, D. F. DWYER & M. J. KLUG,
« Kinetics Analysis of Competition Between Sulfate Reducers and Methanogens for Hydrogen in Sediments », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 43, n° 6, p. 1373–1379, 1982.
- P. D. LUSK,
« Methane recovery from animal manures. the current opportunities casebook », Rapport technique, National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- R. I. MACKIE & M. P. BRYANT,
« Metabolic Activity of Fatty Acid-Oxidizing Bacteria and the Contribution of Acetate, Propionate, Butyrate and CO₂ to Methanogenesis in Cattle Waste at 40 and 60°C », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 41, n° 6, p. 1363–1373, 1981.
- L. MAILLERET,
Stabilisation Globale de Systèmes Dynamiques Positifs Mal Connus. Applications en Biologie, Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, mai 2004.
- L. MAILLERET, O. BERNARD & J.-P. STEYER,
« Robust regulation of anaerobic digestion process »,

Water Science and Technology, vol. 48, n° 6, p. 87–94, 2003.

P. MALLARD, D. ROGEAU, B. GABRIELLE, M. VIGNOLES, C. SABLAYROLLES, V. LE CORFF, M. CARRERE, S. RENOU, E. VIAL, O. MUELLER, N. PIERRE & Y. COPPIN,
« Impacts Environnementaux de la gestion biologique des déchets - Bilan des connaissances »,
Rapport technique, Cemagref - INRA - ENSIACET - CReeD - Anjour Recherche - Ecobilan/PriceWaterhouseCoopers - Orval - ADEME, 2005.

V. MARTIN & J.-L. BAL,

« Contributions au débat national sur les énergies : Quelles perspectives pour les énergies renouvelables en France pour 2010 et au-delà ? »,
Rapport technique, ADEME, 2003.

P. L. MCCARTY,

« Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. Part Two : Environmental Requirements and Control »,
Public Works, vol. 95, n° 10, p. 123–126, October 1964.

P. L. MCCARTY & F. E. MOSEY,

« Modelling of anaerobic digestion processes (a discussion of concepts) »,
Water Science and Technology, vol. 24, n° 8, p. 17–33, 1991.

M. J. MCINERNEY, M. P. BRYANT, R. B. HESPELL & J. W. COSTERTON,

« *Syntrophomonas wolfei* gen. nov. sp. nov., an Anaerobic, Syntrophic, Fatty Acid-Oxidizing Bacterium »,
Applied and Environmental Microbiology, vol. 41, n° 4, p. 1029–1039, 1981.

W. MERKEL & K. KRAUTH,

« Mass Transfer of Carbon Dioxide in Anaerobic Reactors under Dynamic Substrate Loading Conditions »,
Water Research, vol. 33, n° 9, p. 2011–2020, 1999.

B. MEYER & E. HEINZLE,

« Dynamic determination of anaerobic acetate kinetics using membrane mass spectrometry »,
Biotechnology and Bioengineering, vol. 57, n° 2, p. 127–135, January 1998.

P. MEYNELL,

Methane : Planning a Digester,
Prism Press, 1976.

S. MICHAUD, N. BERNET, P. BUFFIÈRE, M. ROUSTAN & R. MOLETTA,

« Methane yield as a monitoring parameter for the start-up of anaerobic fixed film reactors »,
Water Research, vol. 36, p. 1385–1391, 2002.

M. MOISAN, O. BERNARD & J.-L. GOUZÉ,

- « Near optimal interval observers bundle for uncertain bioreactors », *Automatica*, vol. Submitted, 2007.
- R. MOLETTA,
« Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion », *Water Science and Technology*, vol. 51, n° 1, p. 137–144, 2005.
- J. MONOD,
Recherches sur la croissance des cultures bactériennes,
Hermann & cie, 1942.
- F. E. MOSEY,
« Mathematical modelling of the anaerobic digestion process : regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose », *Water Science and Technology*, vol. 15, p. 209–232, 1983.
- V. MÜLLER,
« Energy conservation in acetogenic bacteria », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 69, n° 11, p. 6345–6353, 2003.
- J. D. MURPHY & E. MCKEOGH,
« Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste », *Renewable Energy*, vol. 29, p. 1043–1057, 2004.
- P. A. MURRAY & S. ZINDER,
« Nutritional Requirements of *Methanosarcina* sp. Strain TM-1 », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 50, n° 1, p. 49–55, 1985.
- L. NEVES, R. RIBEIRO, R. OLIVEIRA & M. M. ALVES,
« Enhancement of methane production from barley waste », *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, p. 599–603, 2006.
- C. NICOLELLA, M. C. M. VAN LOOSDRECHT & S. J. HEIJNEN,
« Particle-based biofilm reactor technology », *Trends in Biotechnology*, vol. 18, n° 7, p. 312–320, July 2000.
- N. NISHIO, TAPAN KUMAR MAZUMDER & S. NAGAI,
« Methane Production from Formate, Methanol and Acetate in Chemostat Cultures », *Journal of Fermentation Technology*, vol. 62, n° 5, p. 487–491, 1984.
- L. NOLLET, D. DEMEYER & W. VERSTRAETE,
« Effect of 2-Bromoethanesulfonic Acid and *Peptostreptococcus productus* ATCC 35244 Addition on Stimulation of Reductive Acetogenesis in the Ruminant Ecosystem by Selective Inhibition of Methanogenesis », *Applied and Environmental Sciences*, vol. 63, n° 1, p. 194–200, 1997.

OBSERV'ER,

« 6^e Bilan. Etat des Energies Renouvelables en Europe »,
Rapport technique, EurObserv'ER, 2006.

OBSERV'ER,

« Biogaz Barometer »,
Rapport technique, EurObserv'ER, 2005.

D. M. O'KEEFE, R. L. BRIGMON & D. P. CHYNOWETH,

« Influence of methane enrichment by aeration of recirculated supernatant on microbial activities during anaerobic digestion »,
Bioresource Technology, vol. 71, n^o 3, p. 217–224, 2000.

N. S. PANIKOV,

Microbial Growth Kinetics,
Chapman & Hall, 1984.

W. PARAWIRA, M. MURTO, J. S. READ & B. MATTIASSON,

« Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste »,
Process Biochemistry, vol. 40, n^o 9, p. 3412–3418, November 2005.

W. J. PARKER,

« Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion »,
Bioresource Technology, vol. 96, n^o 16, p. 1832–1842, 2005.

PARLEMENT EUROPÉEN ET LE CONSEIL DE L'UNION EUROPÉENNE,

« Directive 2003/30/CE visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports »,
Journal Officiel des Communautés européennes, 2003.

PARLEMENT EUROPÉEN ET LE CONSEIL DE L'UNION EUROPÉENNE,

« Directive 2001/77/CE relative à la promotion de l'électricité produite à partir de sources d'énergies renouvelables sur le marché intérieur de l'électricité »,
Journal Officiel des Communautés européennes, 2001.

A. PAUSS, G. A. M. PERRIER & S. R. GUIOT,

« Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes : Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process »,
Applied Environmental Microbiology, vol. 56, p. 1636–1644, June 1990.

A. PAUSS, S. G. ANS MICHEL PERRIER & D. DOCHAIN,

« Hydrogen as a key-parameter for the monitoring and control of methane producing processes »,

Dans *Proceedings FAB '93 Workshop on Modelling, Monitoring and Control of Wastewater Treatment Processes.*, Gent, Belgium, September 1993.

M. PERSSON, O. JÖNSSON & A. WELLINGER,

Biogas upgrading to vehicul fuel standards and grid injection,

Dans *Task 37 : Energy from Biogas and Landfill Gas*, IEA-Bioenergy, 2007.

P. F. PIND, I. ANGELIDAKI & B. K. AHRING,

« Dynamics of the anaerobic process : Effects of the volatile fatty acids »,

Biotechnology and Bioengineering, vol. 82, n° 7, p. 791–801, June 2003.

M. F. PODRUZNY & L. VAN DEN BERG,

« Development of a Computer Control System for Anaerobic Methane-Producing Reactors »,

Biotechnolog and Bioengineering, vol. 26, p. 392–393, 1984.

M. POLIT, M. ESTABEN & P. LABAT,

« A fuzzy model for an anaerobic digester, comparison with experimental data »,

Engineering Applications of Artificial Intelligence, vol. 15, n° 5, p. 385–390, 2002.

E. PORPATHAM, A. RAMESH & B. NAGALINGAM,

« Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as fuel for spark ignition engine »,

Fuel, vol. in Press, 2007.

G. E. POWELL & D. B. ARCHER,

« In-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters »,

Biotechnology & Bioengineering, vol. 33, n° 5, p. 570–577, 1989.

P. PULLAMMANAPALLIL, S. SVORONOS, D. CHYNOWETH & G. LYBERATOS,

« Expert System for Control of Anaerobic Digesters »,

Biotechnology and Bioengineering, vol. 53, n° 1, p. 13–22, 1998.

P. PULLAMMANAPPALLIL, J. HARMON, D. P. CHYNOWETH, G. LYBERATOS & S. A. SVORONOS,

« Avoiding Digester Imbalance Through Real-Time Expert System Control of Dilution Rate »,

Applie Biochemistry and Biotechnology, vol. 28-29, p. 33–42, 1991.

A. PUÑAL, E. ROCA & J. LEMA,

« An expert system for monitoring and diagnosis of anaerobic wastewater treatment plants »,

Water Research, vol. 36, p. 2656–2666, 2002.

A. PUÑAL, L. PALAZZOTTO, J.-C. BOUVIER, T. CONTE & J.-P. STEYER,

« Automatic control of volatile fatty acids in anaerobic digestion using a fuzzy logic based approach »,

Water Science and Technology, vol. 48, n° 6, p. 103–110, 2003.

- L. RASKIN, B. E. RITTMANN & D. A. STAHL,
« Competition and Coexistence of Sulfate-Reducing Bacteria and Methanogenic Populations in Anaerobic Biofilms »,
Applied and Environmental Microbiology, vol. 62, n° 10, p. 3847–3857, 1996.
- P. RENARD, D. DOCHAIN, G. BASTIN, H. NAVEAU & E. NYNS,
« Adaptative control of anaerobic digestion processes-a pilot-scale application »,
Biotechnology and Bioengineering, vol. 31, n° 4, p. 287–294, 1988.
- P. RENARD, V. VAN BREUSEGEM, M.-T. NGUYEN, H. NAVEAU & E.-J. NYNS,
« Implementation of an Adaptative Controller for the Startup and Steady-State Running of a Biome-
thanation Process Operated in the CSTR »,
Biotechnology and Bioengineering, vol. 38, n° 8, p. 805–812, 1991.
- R. ROBERTS, W. J. DAVIES & C. F. FORSTER,
« Two-stage, thermophilic-mesophilic anaerobic digestion of sewage sludge »,
Trans IChemE, vol. 77, B, p. 93–97, March 1999.
- J. A. ROBINSON & J. M. TIEDJE,
« Kinetics of Hydrogen Consumption by Rumen Fluid, Anaerobic Digester Sludge, and Sediment »,
Applied and Environmental Microbiology, vol. 44, n° 6, p. 1374–1384, 1982.
- J. R. RODRIGUEZ,
Modelling Anaerobic Mixed Culture Fermentations,
Thèse de doctorat, Universidade de Santiago de Compostela, 2006.
- C. ROSEN, D. VRECKO, K. V. GERNAEY, M. N. PONS & U. JEPSSON,
« Implementing adm1 for plant-wide benchmark simulations in matlab/simulink. »,
Water Science and Technology, vol. 54, n° 4, p. 11–9, 2006.
- M. RUZICKA,
« An extension of the Mosey model »,
Water Research, vol. 10, p. 2440–2446, 1996.
- J. VON SACHS, U. MEYER, P. RYS & H. FEITKENHUER,
« New approach to control the methanogenic reactor of a two-phase anaerobic digestion system »,
Water Research, vol. 30, p. 973–982, 2003.
- J. E. SCHMIDT & B. K. AHRING,
« Effects of Hydrogen and Formate on the Degradation of Propionate and Butyrate in Thermophilic
Granules from an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor »,
Applied and Environmental Microbiology, vol. 59, n° 8, p. 2546–2551, 1993.
- J. SCHUBERT, R. SIMUTIS, M. DORS, I. HAVLIK & A. LÜBBERT,

- « Bioprocess optimization and control : Application of hybrid modelling », *Journal of Biotechnology*, vol. 35, p. 51–68, 1994.
- P. SHAH, G. M. CAMPBELL, S. L. MCKEE & C. D. RIELLY,
« Proving of bread dough : modelling the growth of individual bubbles », *Trans IChemE*, vol. 76, C, p. 73–79, June 1998.
- I. SIEGERT & C. BANKS,
« The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors », *Process Biochemistry*, vol. 40, n° 11, p. 3412–3418, November 2005.
- I. SIMEONOV & I. QUEINNEC,
« Linearizing control of the anaerobic digestion with addition of acetate (control of the anaerobic digestion) », *Control Engineering Practice*, vol. 14, n° 7, p. 799–810, 2005.
- X. J. SINECHAL, M. J. INSTALLE & E.-J. NYNS,
« Differentiation between acetate and higher volatile acids in the modeling of the anaerobic biomethanation process », *Biotechnology Letters*, vol. 1, n° 8, p. 309–314, 1979.
- S. SINHA, P. BOSE, M. JAWED, S. JOHN & V. TARE,
« Application of Neural Network for Simulation of Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor », *Biotechnology & Bioengineering*, vol. 77, n° 7, p. 807–814, 2002.
- H. L. SMITH,
Monotone Dynamical Systems : an introduction to the theory of competitive and cooperative systems, vol. 41 de *Mathematical Surveys and Monographs*, American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1995.
- P. H. SMITH & R. A. MAH,
« Kinetics of acetate metabolism during sludge digestion », *Applied Microbiology*, vol. 14, n° 3, p. 368–371, 1966.
- SOLAGRO,
« La méthanisation "à la ferme" », Rapport technique, 2005.
- H. SPANJERS, P. VANROLLEGHEM, G. OLSSON & P. DOLD,
Respirometry in Control of the Activated Sludge Process, IWA Publishing, 2002.

- T. C. STADTMAN & H. A. BARKER,
« Studies on The Methane Fermentation IX. The Origin of Methane In The Acetate and Methanol Fermentations by *Methanosarcina* »,
Journal of Bacteriology, vol. 61, n° 1, p. 81–85, 1951.
- J.-P. STEYER, J. C. BOUVIER, T. CONTE, P. GRAS, J. HARMAND & J.-P. DELGENES,
« On-line measurements of cod, toc, vfa, total and partial alkalinity in anaerobic digestion processes using infra-red spectrometry »,
Water Science and Technology, vol. 45, n° 10, p. 133–138, 2002a.
- J.-P. STEYER, J. C. BOUVIER, T. CONTE, P. GRAS & P. SOUSBIE,
« Evaluation of a four year experience with a fully instrumented anaerobic digestion process »,
Water Science and Technology, vol. 45, n° 4-5, p. 495–502, 2002b.
- J.-P. STEYER, P. BUFFIÈRE, D. ROLLAND & R. MOLETTA,
« Advanced control of anaerobic digestion processes through disturbances monitoring »,
Water Research, vol. 33, n° 9, p. 2059–2068, 1999.
- J.-P. STEYER, C. ACEVES, I. RAMIREZ, A. ELIAS, J. HESS, O. BERNARD, H. B. NIELSEN, K. BOE & I. ANGELIDAKI,
« Optimizing biogas production from anaerobic digestion »,
Dans *Proceedings of WEFTEC.06*, Dallas, US, 2006.
- K. A. STREVETT, R. F. VIETH & D. GRASSO,
« Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment : mechanism and kinetics »,
The Chemical Engineering Journal, vol. 58, p. 71–79, 1995.
- STS & NCSA,
« Biogas as a road transport fuel »,
Rapport technique, National Society for Clean Air and Environmental Protection, Brighton, UK, 10th of July 2006.
- M. SYED, G. SOREANU, P. FALLETTA & M. BÉLAND,
« Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - a review »,
Canadian Biosystems Engineering, vol. 48, n° 2, p. 1–14, 2006.
- D. TARVIN & A. M. BUSWELL,
« The Methane Fermentation of Organic Acids and Carbohydrates »,
Journal of American Chemical Society, vol. 56, p. 1751–1755, August 1934.
- P. M. TCHOUATE HETEU & L. BOLLE,
« Economie d'énergie en trigénération »,
International Journal of Thermal Sciences, vol. 41, p. 1151–1159, 2002.

- J. THAVEESRI, D. DAFFONCHIO, B. LIESSENS, P. VANDERMEREN & W. VERSTRAETE,
« Granulation and Sludge Bed Stability in Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactors in Relation to Surface Thermodynamics », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 61, n° 10, p. 3681–3686, 1995.
- J. H. THIELE, M. CHARTAIN & J. G. ZEIKUS,
« Control of Interspecies Electron Flow during Anaerobic Digestion : Role of Floc Formation in Syntrophic Methanogenesis », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 54, n° 1, p. 10–19, 1988.
- A. TIEHM, K. NICKEL & U. NEIS,
« The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge », *Water Science*, vol. 36, n° 11, p. 121–128, 1997.
- L. TRAVIESO, E. SÁNCHEZ, F. BENITEZ, & J. CONDE,
« *Arthospira* sp. intensive cultures for food and biogas purification », *Biotechnology Letters*, vol. 15, n° 10, p. 1091–1094, October 1993.
- USGS WORLD ENERGY ASSESSMENT TEAM,
« World Petroleum Assessment », Rapport technique, U.S. Department of the Interior U.S Geological Survey, 2000.
- V. VAN BREUSEGEM, J. F. BETAU, M. C. TOMEI, A. ROZZI, A. CHERUY & G. BASTIN,
« Bicarbonate control strategies for anaerobic digestion processes », Dans *Proceedings 11th IFAC World Congress*, vol. 11, p. 286–290, Tallinn, Estonia., August 1990.
- P. VANROLLEGHEM & D. LEE,
« On-line monitoring equipment for wastewater treatment process : state of the art », *Water Science and Technology*, vol. 47, n° 2, p. 1–34, 2003.
- V. B. VASILIEV, V. A. VAVILIN, S. V. RYTOW & A. V. PONOMAREV,
« Simulation model of anaerobic digestion of organic matter by a microorganism consortium : Basic equations », *Water Resource*, vol. 20, p. 633–643, 1993.
- A. VEEKEN, S. KALYUZHNYI, H. SCHARFF & B. HAMELERS,
« Effect of pH and VFA on Hydrolysis of Organic Solid Waste », *Journal of Environmental Engineering*, vol. 126, n° 12, p. 1076–1081, 2000.
- V. VENKATASUBRAMANIAN, R. RENGASWAMY, S. N. KAVURI & K. TIN,
« A review of process fault detection and diagnosis PART III : Process history based methods », *Computers and Chemical Engineering*, vol. 27, p. 327–346, 2003a.
- V. VENKATASUBRAMANIAN, R. RENGASWAMY, K. TIN & S. N. KAVURI,

- « A review of process fault detection and diagnosis PART I : Quantitative model-based methods », *Computers and Chemical Engineering*, vol. 27, p. 293–311, 2003b.
- A. VISSER, L. W. H. POL & G. LETTINGA,
« Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria », *Water Science and Technology*, vol. 33, n° 3, p. 99–110, 1996.
- E. I. P. VOLCKE, K. V. G. D. VRECKO, U. JEPPSSON, M. C. M. VAN LOOSDRECHT & P. A. VAN-ROLLEGHEM,
« Plant-wide (bsm2) evaluation of reject water treatment with a sharon-anammox process », *Water Science and Technology*, vol. 54, n° 8, p. 93–100, 2006.
- J. WALSH, C. ROSS, M. SMITH & S. HARPER,
« Utilisation of Biogas », *Biomass*, vol. 20, p. 277–290, 1989.
- J. WEIJMA, L. W. HULSHOFF, A. J. M. STAMS, P. LENS & G. LETTINGA,
« Competition for H_2 between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor », *Water Science and Technology*, vol. 45, n° 10, p. 75–80, 2002.
- P. WESTERMANN, B. K. AHRING & R. A. MAH,
« Threshold Acetate Concentration for Acetate Catabolism by Aceticlastic Methanogenic Bacteria », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 55, n° 2, p. 514–515, 1989.
- P. WHEELER, T. JAATINEN, A. LINDBERG, J. B. HOLM-NIELSEN, A. WELLINGER & A. PETTIGREW,
Biogas upgrading and utilisation,
Dans *Task 24 : Energy from biological conversion of organic waste*, IEA-BIOENERGY (coordinateur), IEA-Bioenergy, 2000.
- WORKING GROUP I TO THE FOURTH ASSESSMENT REPORT OF THE IPCC,
« Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Summary for Policymakers »,
Rapport technique, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- S. YADVIKA, T. R. SREEKRISHNAN, S. KOHLI & V. RANA,
« Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques-a review », *Bioresource Technology*, vol. 95, p. 1–10, 2004.
- Y. YU, J. A. RAMSAY & B. A. RAMSAY,
« On-line estimation of dissolved methane concentration during methanotrophic fermentations », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 95, n° 5, p. 788–793, december 2006.
- U. ZAHER, J. C. BOUVIER, J.-P. STEYER & P. A. VANROLLEGHEM,
« Titrimetric Monitoring of Anaerobic Digestion : VFA, Alkalinities and More »,

Dans *Proceedings of the 10th Congress on Anaerobic Digestion*, vol. 1, p. 330–336, Montreal, Canada, August-September 2004.

J. G. ZEIKUS,

« The Biology of Methanogenic bacteria »,

Journal of Bacteriology, vol. 41, n° 2, p. 514–541, 1977.

J. G. ZEIKUS,

« Chemical and fuel production by anaerobic bacteria »,

Annual Review in Microbiology, vol. 34, p. 423–464, 1980.

S. H. ZINDER & A. F. ELIAS,

« Growth Substrate Effects on Acetate and Methanol Catabolism in *Methanosarcina* sp. Strain TM-1 »,

Journal of Bacteriology, vol. 163, n° 1, p. 317–323, 1985.

Annexes

Définitions mathématiques

On considère un système différentiel sous la forme générique suivante :

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x, t) \\ x(t_0) = x_0 \end{cases} \quad (15)$$

où $x(t) \in \mathbb{R}^n$ et $f : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^n$ est une fonction continue.

Un équilibre x^* du système (15) est solution de :

$$0 = f(x^*, t) \quad \forall t \geq t_0$$

Définition 4 (Stabilité asymptotique locale) *L'équilibre x^* est dit localement asymptotiquement stable si pour tout $\epsilon > 0$, il existe $\delta > 0$ et il existe T tel que*

$$|x_0 - x^*| < \delta \Rightarrow |x(x_0, t) - x^*| < \epsilon \quad \forall t \geq T + t_0$$

Définition 5 (Stabilité asymptotique globale) *L'équilibre x^* est dit globalement asymptotiquement stable si pour tout $\epsilon > 0$ et pour tout $\delta > 0$, il existe T tel que*

$$|x_0 - x^*| < \delta \Rightarrow |x(x_0, t) - x^*| < \epsilon \quad \forall t \geq T + t_0$$

Définition 6 (Stabilité exponentielle locale) *L'équilibre x^* est dit localement exponentiellement stable si il existe $\delta > 0$ et il existe des constantes non-négatives γ_1 et γ_2 , telles que pour tout $t_0 > 0$*

$$|x_0 - x^*| < \delta \Rightarrow |x(x_0, t) - x^*| < \gamma_1 |x_0| e^{-\gamma_2(t-t_0)} \quad \forall t \geq t_0$$

Définition 7 (Stabilité exponentielle globale) *L'équilibre x^* est dit globalement exponentiellement stable si pour tout $\delta > 0$ et il existe des constantes non-négatives γ_1 et γ_2 , telles que pour tout $t_0 > 0$*

$$|x_0 - x^*| < \delta \Rightarrow |x(x_0, t) - x^*| < \gamma_1 |x_0| e^{-\gamma_2(t-t_0)} \quad \forall t \geq t_0$$

Nomenclature des modèles AM2 et AM2G

Paramètres	Definition	Unités
α	pourcentage de la biomasse dans la phase liquide	
C	concentration totale en carbone inorganique	mmol.L ⁻¹
C_{in}	concentration entrante en carbone inorganique	mmol.L ⁻¹
D	taux de dilution (jours ⁻¹)	
k_1	rendement de la dégradation du substrat	g.g ⁻¹ de biomasse acidogène
k_2	rendement de production des AGV	mmol.g ⁻¹ de biomasse acidogène
k_3	rendement de dégradation des AGV	mmol.g ⁻¹ de biomasse méthanogène
k_4	rendement de production de CO ₂	
k_5	rendement de production de CO ₂	
k_6	rendement de production de CH ₄	
K_H	constante de Henry	mmol.L ⁻¹ .atm ⁻¹
k_{La}	coefficient de transfert volumique gaz/liquide dans AM2	L.jours ⁻¹ .L ⁻¹ de réacteur
K_{I2}	constante d'inhibition	mmol.L ⁻¹
K_{S1}	constante de demi-saturation	g.L ⁻¹
K_{S2}	constante de demi-saturation	mmol.L ⁻¹
P_C	pression partielle de CO ₂	atm
P_T	pression totale	atm
q_C	débit volumique de CO ₂	mmol.jours ⁻¹ .L ⁻¹ de réacteur
q_M	débit volumique de CH ₄	mmol.jours ⁻¹ .L ⁻¹ de réacteur
S_1	concentration en substrat dans le réacteur	g.L ⁻¹
S_{1in}	concentration entrante en substrat	g.L ⁻¹
S_2	concentration en AGV dans le réacteur	mmol.L ⁻¹
S_{2in}	concentration entrante en AGV	g.L ⁻¹
X_1	concentration de la population acidogène	g.L ⁻¹
X_2	concentration de la population méthanogène	g.L ⁻¹
Z	alcalinité total dans le réacteur	mmol.L ⁻¹
Z_{in}	alcalinité entrante dans le réacteur	mmol.L ⁻¹
μ_1	taux de croissance de la population acidogène	jours ⁻¹
$\bar{\mu}_1$	taux de croissance maximal de la population acidogène	jours ⁻¹
μ_2	taux de croissance de la population méthanogène	jours ⁻¹
$\bar{\mu}_2$	taux de croissance maximal de la population méthanogène	jours ⁻¹
K_b	constante d'acidité des bicarbonates	
γ	paramètre sans dimension (modèle AM2G)	

Valeurs des coefficients des modèles AM2 et AM2G pour les séries 1 et 2

Paramètre	Données	Série 1		Série 2	
		AM2	AM2G	AM2	AM2G
α		0,37		0,51	
k_1		42,1		42,1	
k_2		116,5		116,5	
k_3		268		268	
k_4		100	50,6	100	
k_5		375	350	300	
k_6		453		302	
k_{La}		9,8		12	
K_H		27		27	
K_{S1}		1,02		0,41	
K_{S2}		12,76		8,42	
K_{I2}		132,56		247	
$\bar{\mu}_1$		1,25		1,25	
$\bar{\mu}_2$		0,74		0,74	
K_b		$6,5 \cdot 10^{-7}$		$6,5 \cdot 10^{-7}$	
γ			0,025		0,025

Nomenclature du modèle détaillé d'échanges gazeux

Paramètres	Définition	Unités	Ordre de grandeur
$CO_{2,d}$	dioxyde de carbone dissous en phase liquide	mol.m^{-3}	[1-10]
F_B	force d'adhésion à la paroi du digesteur	N	$5,15.10^{-13}$
H	hauteur du digesteur	m	3,5
K_{HCO_2}	CO_2 constante de Henry	$\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$	$2,7.10^{-4}$ (de Paus et al. (1990))
k_{L0}	vitesse de transfert du CO_2	m.s^{-1}	1.10^{-4} (de Paus et al. (1990))
g	accélération de la pesanteur	m.s^{-2}	9,81
μ_L	viscosité dynamique	Pa.s	$0,727.10^{-3}$ (valeur pour l'eau à 35°C)
$P_{CH_4}^*$	tension de vapeur du CH_4	Pa	$1,45.10^5$
R	constante des gaz parfait	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	8,3145
ρ_G	densité du gaz dans une bulle	kg.m^{-3}	[0,5-0,9]
ρ_L	densité du liquide	kg.m^{-3}	1100
σ	tension de surface	N.m^{-2}	2,3
T	température de la phase liquide	K	308
V_R	volume du digesteur	m^3	0,948
z_0	altitude du fond de la colonne	m	0

Variables	Définition	Unités
N_B	nombre de moles dans une bulle	mol
N_{CO_2}	nombre de moles de CO_2 dans une bulle	mol
N_{CH_4}	nombre de moles de CH_4 dans une bulle	mol
P_B	pression interne d'une bulle	Pa
P_{CO_2}	pression partielle de CO_2	Pa
V_B	volume d'une bulle	m^3
ν_b	vitesse d'ascension d'une bulle	m.s^{-1}
P_L	pression dans la colonne d'eau	Pa
r_B	rayon d'une bulle	m
z	élévation d'une bulle	m

Traitement des données brutes et estimation des données manquantes

Correction des débits de gaz

Le débitmètre utilisé délivre une mesure de débit massique Q_m . Le débit volumique total - Q_v - se calcule à partir de la densité des différents gaz selon la formule :

$$\begin{cases} f_\rho &= (\rho_{air} \cdot P_t) / \sqrt{\sum_i \rho_{gaz_i} \cdot P_{gaz_i}} \\ Q_v &= f_\rho Q_m \end{cases}$$

où, P_t est la pression dans le dôme, P_{gaz_i} la pression partielle du gaz_i au sein du mélange gazeux, et ρ_{gaz_i} sa densité.

Correction de la mesure *en-ligne* des acides gras volatils

Le titrimètre Anasense® fournit une mesure de la concentration massique des AGV en "équivalent acétate", AGV_{titri} . Ces données ont été re-étalonnées à partir des différentes mesures *hors-ligne*, en estimant un facteur de correction $f_{chromato/titri}$ à partir de la concentration des différents AGV mesurée par CPG :

$$AGV_{cor} = f_{chromato/titri} \times AGV_{titri}$$

Le facteur varie en fonction des séries d'expériences.

Données	Facteur de correction $f_{chromato/titri}$
Série 1	0,75
Série 2	1,09

Estimation de l'alcalinité et du carbone inorganique d'entrée

Un des problèmes majeurs des expériences menées sur le digesteur pilote réside dans la connaissance trop partielle des entrées, et plus spécifiquement de l'alcalinité d'entrée et du carbone inorganique dissous dans l'alimentation (Z_{in} , C_{in}), aucune mesure n'ayant été effectuée au cours des expériences.

L'alcalinité d'entrée a été estimée en partant du principe que l'on devait retrouver en sortie du réacteur tout ce qui avait été apporté par l'alimentation. La dynamique de l'alcalinité est triviale, puisqu'elle se comporte comme un traceur :

$$\dot{Z}_{mesures} = D (Z_{in} - Z_{mesures}) .$$

A partir de la mesure d'alcalinité dans l'effluent de sortie du réacteur, il est possible d'estimer simplement une alcalinité d'entrée \hat{Z}_{in} (équation 16).

$$\hat{Z}_{in} = \frac{\dot{Z}_{mesures}}{D} + Z_{mesures} \quad (16)$$

Estimation d'une mesure continue de la DCO de sortie

Un spectromètre infra-rouge présenté dans l'article de Steyer et al. (2002b) permet de mesurer en continu la DCO en sortie du réacteur. Au moment de nos expériences cet appareil n'était plus en fonctionnement, et seule une analyse des prélèvements effectués quotidiennement permettait d'avoir accès à cette mesure. Nous avons cherché à déterminer une mesure continue de la DCO à partir de la mesure *en-ligne* du carbone organique total (COT).

Le rapport COT/DCO, qui traduit l'état d'oxydation, est relativement constant pour un effluent donné. Les mesures de DCO effectuées *hors-ligne* ont servi à déterminer, à partir d'une régression linéaire, un rapport de conversion du COT en DCO pour chaque série d'expérience.

Nous avons évalué ce rapport à 3,4 pour la série 1. Pour la série 2 il n'a pas été possible de déterminer un rapport unique en raison d'une défaillance de l'appareil délivrant une mesure du COT ; un manque des réactifs nécessaire à la mesure a conduit à une sous-estimation du COT. Il est cependant possible d'isoler les mesures correspondant à cette panne, et de calculer deux rapports différents, l'un pour la période de la panne (rapport valant 5,3) et l'autre pour les plages de temps avant et après la défaillance (rapport valant 3,4).

Etude de la stabilité du modèle AM2G

On rappelle le système différentiel associé au modèle AM2G :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X}_1 = (\mu_1(S_1) - \alpha D) X_1 \\ \dot{S}_1 = D(S_{1in} - S_1) - k_1 \mu_1(S_1) X_1 \\ \dot{X}_2 = (\mu_2(S_2) - \alpha D) X_2 \\ \dot{S}_2 = D(S_{2in} - S_2) + k_2 \mu_1(S_1) X_1 - k_3 \mu_2(S_2) X_2 \\ \dot{Z} = D(Z_{in} - Z) \\ \dot{C} = D(C_{in} - C) - q_c(\xi) + k_4 \mu_1(S_1) X_1 + k_5 \mu_2(S_2) X_2 \end{array} \right. \quad (17)$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} Bic = Z - S_2 \\ CO_2 = C - Z + S_2 \\ \mu_1(S_1) = \bar{\mu}_1 \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} \quad (\text{Monod}) \\ \mu_2(S_2) = \bar{\mu}_2 \frac{S_2}{S_2 + K_{S2} + \frac{S_2^2}{K_{I2}}} \quad (\text{Haldane}) \\ q_M(\xi) = k_6 \mu_2(S_2) X_2 \\ q_C(\xi) = \frac{RT\gamma CO_2}{P_T + RT\gamma(K_H P_T - CO_2)} q_M \\ pH(\xi) = -\log_{10} \left(K_b \frac{C - Z + S_2}{Z - S_2} \right) \end{array} \right.$

La phase biologique, et l'équation pour l'alcalinité Z , étant identiques dans les modèles AM2G et AM2 nous limitons notre étude des équilibres et de leur stabilité à l'équation du carbone inorganique.

Equilibre du carbone inorganique dissous

Les équilibres pour le carbone inorganique dissous sont solutions du système suivant² :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = D(C_{in} - C) - q_C + k_4 \alpha D X_1 + k_5 \alpha D X_2 \\ q_C = \frac{\tau CO_2}{P_T + \tau(K_H P_T - CO_2)} q_M \\ CO_2 = C - Z + S_2 \end{array} \right. \quad (18)$$

Résoudre (18) revient à trouver les solutions de l'équation du second degré (19).

$$0 = \tau C^{*2} - C^* \{P_T + \tau(K_H P_T + Z^* - S_2^* + C_{in} + k_4 \alpha X_1^* + k_5 \alpha X_2^* + k_6 \alpha X_2^*)\} + (C_{in} + k_4 \alpha X_1^* + k_5 \alpha X_2^*) (P_T + \tau(K_H P_T + Z^* - S_2^*)) + \tau(Z^* - S_2^*) k_6 \alpha X_2^* \quad (19)$$

On réécrit (19) sous forme générique pour faciliter son étude :

$$0 = \Pi(C^*) = aC^{*2} - bC^* + d \quad \text{où } a, b, d \text{ sont des coefficients positifs.}$$

²ici on a posé $\tau = RT\gamma$

Compte tenu du signe des coefficients du polynôme Π , la somme et le produit des racines sont positifs et il est évident que les deux équilibres, C_1^* et C_2^* , sont à partie réelle positive :

$$C_i^* = \frac{b + (-1)^i \sqrt{\Delta}}{2a}.$$

Pour montrer l'existence de solutions réelles, on étudie la fonction réelle Π :

$$\Pi : \begin{cases} \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \\ C \longmapsto \Pi(C) = aC^2 - bC + d \end{cases}$$

On montre facilement que cette fonction vérifie $\left. \begin{array}{l} \Pi(0) > 0 \\ \lim_{C \rightarrow +\infty} \Pi(C) = +\infty \end{array} \right\}$.

De plus pour que le débit de CO_2 à l'équilibre, q_C^* , soit positif il faut que C^* vérifie la condition suivante :

$$q_C^* = \frac{\tau(C^* - Z^* + S_2^*)}{P_T + \tau(K_H P_T - C^* + Z^* - S_2^*)} q_M > 0 \Rightarrow C^* < \boxed{\frac{P_T + \tau(K_H P_T + Z^* - S_2^*)}{\tau} = C_M}$$

Or si l'on calcule la valeur du polynôme $\Pi(C)$ en C_M on trouve que $\Pi(C_M) < 0$:

$$\begin{aligned} \Pi(C_M) &= \tau \left\{ \frac{P_T + \tau(K_H P_T + Z^* - S_2^*)}{\tau} \right\}^2 \\ &\quad - \frac{P_T + \tau(K_H P_T + Z^* - S_2^*)}{\tau} \{ P_T + \tau(K_H P_T + Z^* - S_2^*) + \tau(C_{in} + k_4 \alpha X_1^* + k_5 \alpha X_2^* \\ &\quad + \tau k_6 \alpha X_2^*) \} + (C_{in} + k_4 \alpha X_1^* + k_5 \alpha X_2^*) (P_T + \tau(K_H P_T + Z^* - S_2^*)) + \tau(Z^* - S_2^*) k_6 \alpha X_2^* \\ &\Rightarrow \underline{\Pi(C_M) = -(P_T + \tau K_H P_T) k_6 \alpha X_2^* < 0} \end{aligned} \quad (20)$$

Le polynôme change donc de signe sur \mathbb{R} ; il possède deux racines réelles, et étant du signe de $-a$ entre les racines on en déduit que $C_1^* < C_M < C_2^*$, c'est à dire que C_1^* est l'unique racine **physiquement admissible**. On parlera dans ce cas de point de fonctionnement normal.

Stabilité de l'équilibre

Afin de déterminer le comportement global du système (17) on étudie la jacobienne de ce système au point d'équilibre $(\xi_6^{1*}) = \begin{pmatrix} \xi_5^{1*} \\ C_1^* \end{pmatrix}$, où $\xi_5^{1*} = (X_1^*, S_1^*, X_2^*, S_2^*, Z^*)$ est l'équilibre du point de fonctionnement normal pour le modèle AM2. Cette partie de l'équilibre forme un sous-système localement exponentiellement stable (*l.e.s*) : les valeurs propres de la jacobienne \mathcal{J}_5 sont négatives (pour plus de détail voir Hess et Bernard (2008)).

On note $f = (f_{x1}, f_{s1}, f_{x2}, f_{s2}, f_z, f_c)'$, la fonction telle que le système différentiel autonome (17) s'écrit :

$$\dot{\xi}_6 = f(\xi_6) \quad (21)$$

L'étude de la jacobienne du système (21) montre que l'équilibre complet ξ_6^{1*} est également *l.e.s.*

$$\mathcal{J}_6(\xi_6^{1*}) = \begin{pmatrix} \boxed{\mathcal{J}_5(\xi_5^{1*})} & 0 \\ & \vdots \\ & 0 \\ \frac{\partial f}{\partial X_1}(\xi_6^{1*}) & \dots & \frac{\partial f}{\partial Z}(\xi_6^{1*}) & \frac{\partial f}{\partial C}(\xi_6^{1*}) \end{pmatrix} \quad (22)$$

En effet avec $f_c(\xi_6) = D(C_{in} - C) - q_c + k_4\mu_1(S_1)X_1 + k_5\mu_2(S_2)X_2$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial C}(\xi_6) = \frac{\partial f_c}{\partial C}(\xi_6) &= -D - \frac{\partial q_c}{\partial C}(\xi_6) \\ &= -D - \frac{\tau(P_T + \tau(K_H P_T + Z - S_2))}{(P_T + \tau(K_H P_T - C + Z - S_2))^2} k_6 \mu_2(S_2) X_2 \end{aligned}$$

Donc $\frac{\partial f_6}{\partial C}(\xi_6) < 0$, et ceci est en particulier vrai au point d'équilibre ξ_6^{1*} .

Compte tenu de la forme de la matrice \mathcal{J}_6 , on en déduit facilement que les valeurs propres pour le système complet sont strictement négatives. L'équilibre de fonctionnement normal, ξ_6^{1*} est donc *l.e.s.*

MODÉLISATION DE LA QUALITÉ DU BIOGAZ PRODUIT PAR UN FERMENTEUR MÉTHANOGENÈ ET STRATÉGIE DE RÉGULATION EN VUE DE SA VALORISATION

La digestion anaérobie implique un écosystème complexe qui dégrade progressivement la matière organique et la transforme en dioxyde de carbone et en (bio)méthane. Ce biogaz est une source d'énergie renouvelable dont l'utilisation s'inscrit dans une optique de développement durable. Le potentiel biogaz reste néanmoins sous-exploité à cause d'un manque d'outils adaptés pour garantir la pérennité des installations et mieux maîtriser la qualité du biogaz. Nous proposons des stratégies pour mieux valoriser les résidus organiques liquides, à travers deux approches. L'une propose des méthodes pour identifier un risque de déstabilisation et prévenir un mauvais fonctionnement du procédé, l'autre repose sur la régulation de la qualité du biogaz. Ces méthodes nécessitent des modèles dynamiques pour décrire avec précision l'évolution des variables du système. Nous proposons une modélisation fine des transferts liquide-gaz, qui conduit à un modèle où le coefficient de transfert (k_La) dépend du débit total de biogaz. Ce lien implique une relation linéaire entre la qualité du biogaz et la concentration en CO_2 dissous, qui sert à améliorer les modèles existants. Un indice de risque de déstabilisation du procédé est construit à partir d'une analyse de stabilité d'un modèle simplifié. Cette procédure, appliquée à un procédé pilote, peut détecter une éventuelle déstabilisation du fermenteur plus tôt que les indicateurs usuels (pH, acides gras volatils). Enfin, nous introduisons une nouvelle stratégie de contrôle de la qualité du biogaz basée sur la régulation de l'alcalinité dans le digesteur. Différentes lois de commande sont proposées et validées expérimentalement sur un réacteur pilote.

Mots-clé : biogaz, contrôle, digestion anaérobie, modélisation, surveillance.

MODELLING AND CONTROL OF BIOMETHANIZATION FOR ENERGY PRODUCTION

Anaerobic digestion involves a complex ecosystem that progressively degrades the organic matter into carbon dioxide and (bio)methane. The biomethane is an highly energetic environmental friendly biofuel which can replace natural gas in the perspective of sustainable development. However biogas is still valorised below its potential. This is mainly due to a lack of dedicated methods that would ensure the anaerobic plant durability and the stability of the biogas composition. Two approaches are considered to improve liquid waste valorisation. On the one hand we develop methods to monitor anaerobic plants instabilities and prevent dysfunctions, and on the other hand we propose to control the biogas quality. These methods require accurate models to predict the process evolution. We propose a fine modeling of the liquid-gas exchange, and we show that the seeming transfer coefficient k_La depends on the biogas flow-rate. This leads to a linear relation between the dissolved CO_2 and the biogas quality, which is used to improve an existing model for anaerobic digestion. A risk index based on a stability analysis of a simple model is introduced. This approach is applied on a real anaerobic plant and we show that the criterion allows to detect a potential destabilisation, earlier than the usual monitored parameters (pH, VFA). Eventually we present a control strategy of the biogas quality based on the regulation of the digester alkalinity. Several control laws are experimentally validated on a pilot plant.

Keywords : anaerobic digestion, biogas, control, modelling, monitoring.