

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

soutenue 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-Lafitte	Examineur
Juan Lema	Professeur à Universidade de Santiago de Compostella	Président du jury
Eric Latrille	Ingénieur de Recherche, LBE INRA	Examineur



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

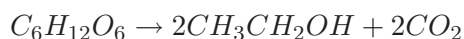
Le métabolisme énergétique cellulaire est lié à une succession de réactions d'oxydo-réduction couplées jusqu'à un accepteur final d'électrons. Les microorganismes disposent de deux voies pour produire de l'énergie ; soit par photosynthèse (organismes phototrophes), soit par une suite de réactions chimiques (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 publique.

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.

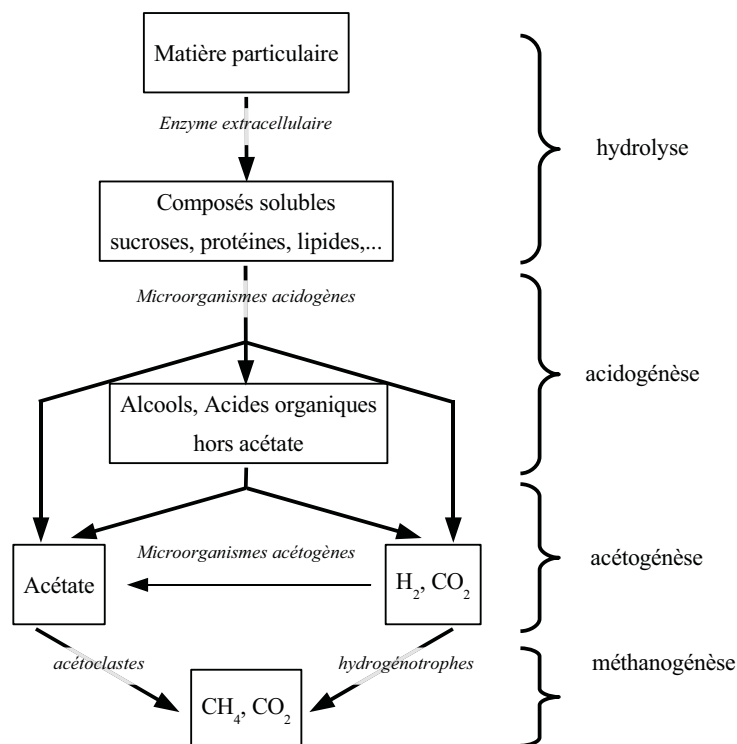


FIG. 1.1 – Schéma de la chaîne trophique des étapes de la fermentation (inspiré de Sinechal et al. (1979)).

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) incluent 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.

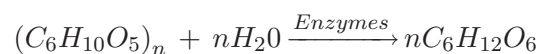
Ces quatre étapes principales sont présentées et détaillées dans la suite de ce chapitre.

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*.

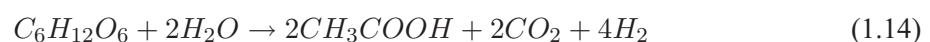
Acétogénèse non-syntrophes

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

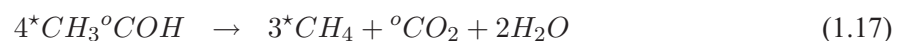
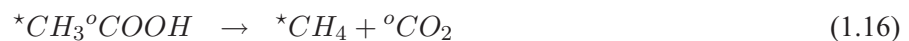
La méthanogénèse constitue l'étape de réduction finale du processus de méthanisation. Elle est considérée comme l'étape limitante dans le processus de dégradation des composés dissous² (Kaspar et Wuhrmann, 1978). La méthanogénèse est réalisée par une classe spécifique de bactéries anaérobies strictes, 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 hydrogénéotrophes, BSRA : bactéries sulfato-réductrices acétotrophes, BMH : bactéries méthanogènes hydrogénéotrophes, 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.

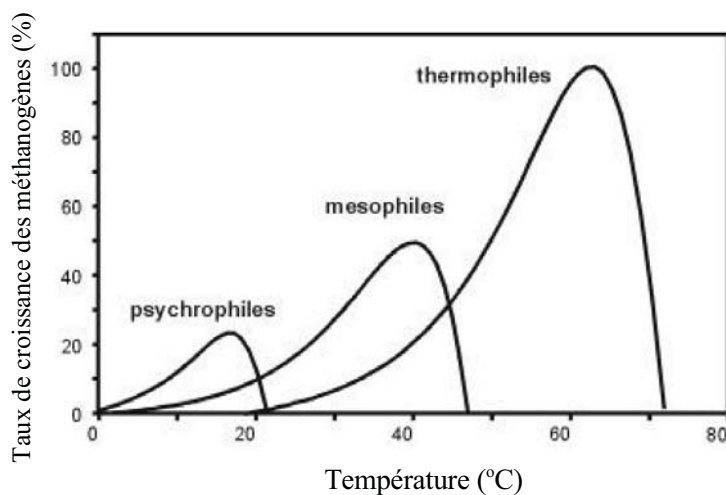


FIG. 1.2 – Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogènes (extrait de IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002).

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 déséquilibre 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 supplémentaires 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.

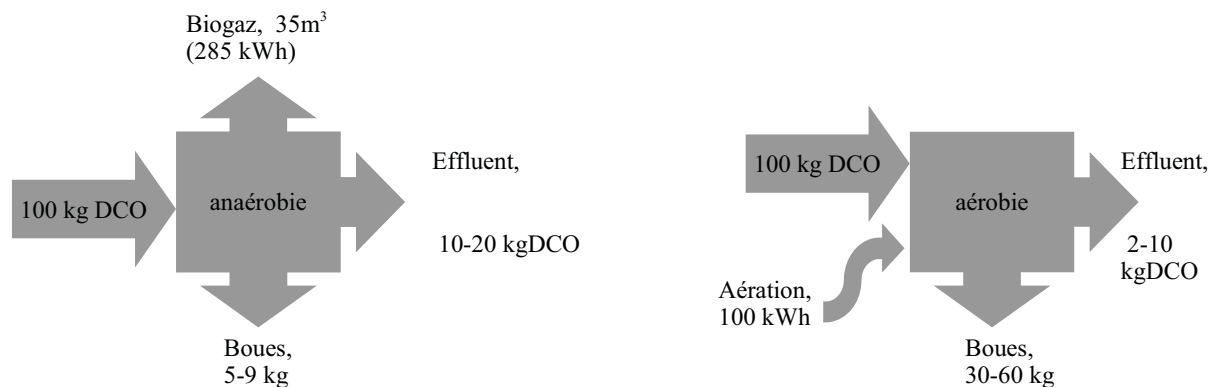


FIG. 1.3 – Comparatif des procédés anaérobie et à boues activées.

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.

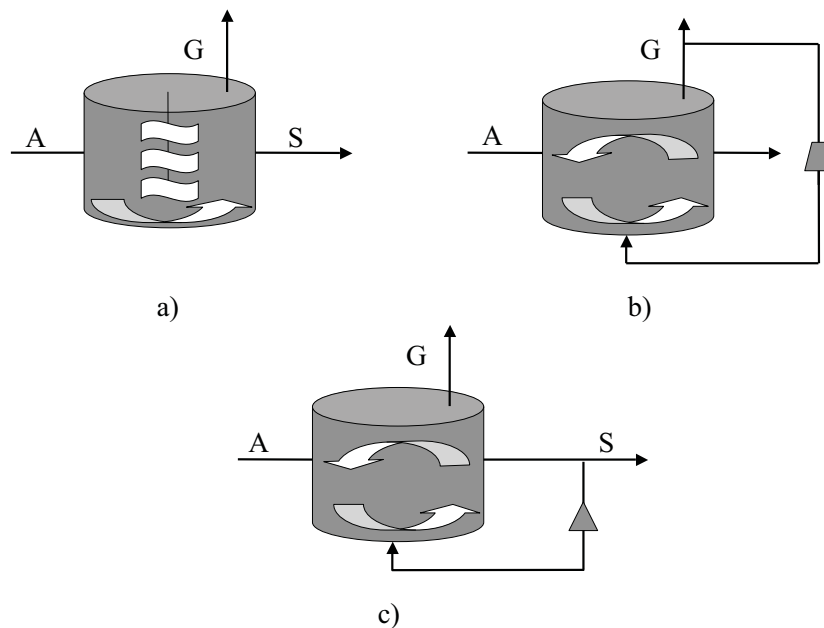


FIG. 1.4 – Schéma d'un digesteur infiniment mélangé : a) mécaniquement par pâles, b) par compression et recirculation du biogaz, c) par recirculation du milieu. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.

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.

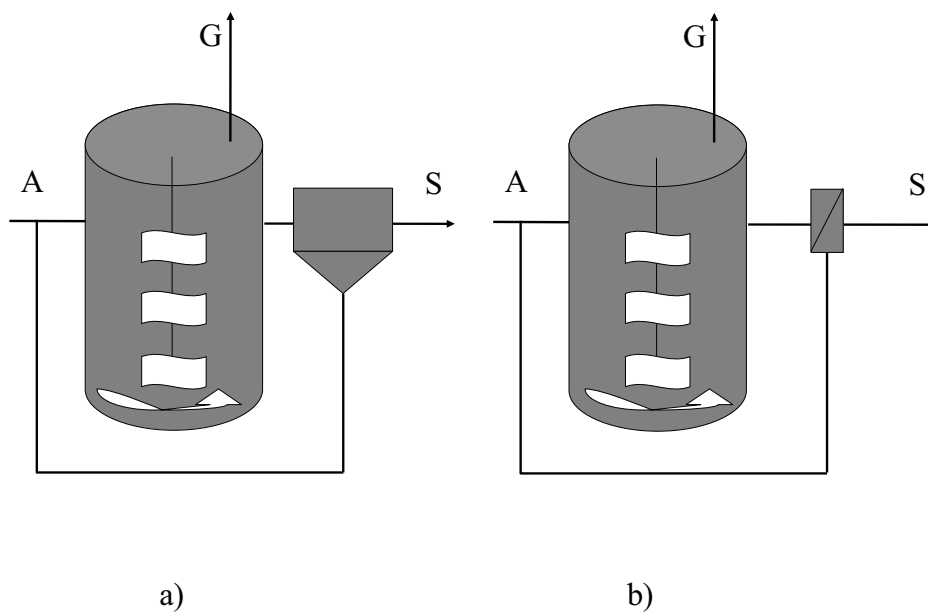


FIG. 1.5 – Schéma d'un digesteur à contact où la rétention est assurée par a) décanteur, b) membrane. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.

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.

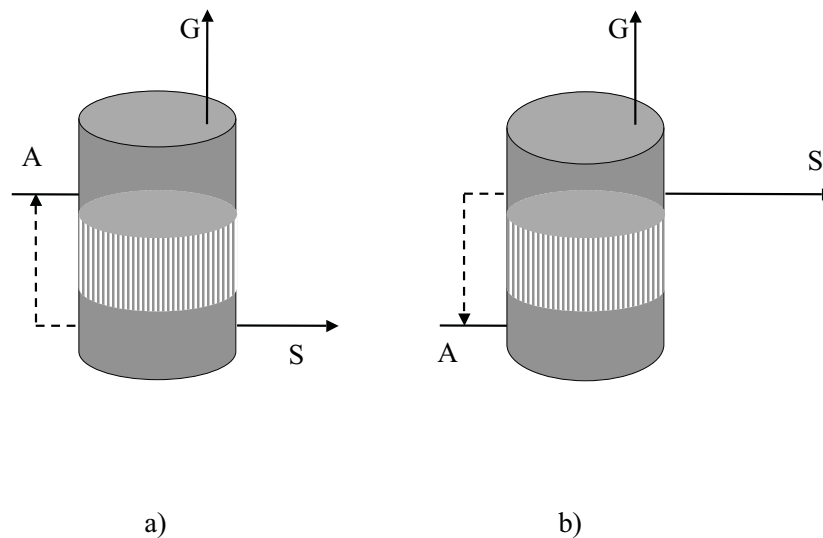


FIG. 1.6 – Schéma d'un digesteur à lit fixe : a) à flux descendant, b) à flux ascendant. A : alimentation, S : sortie, G : biogaz.

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 (Nicolella 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).

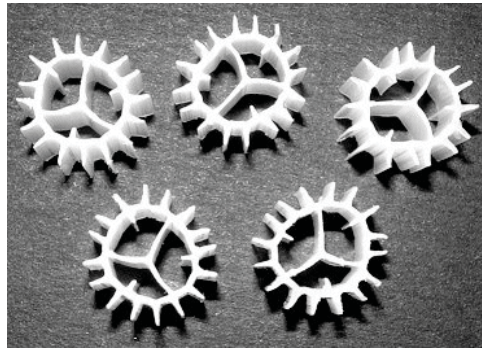


FIG. 1.7 – Exemple de support mobile ; le Bioflow™.

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.

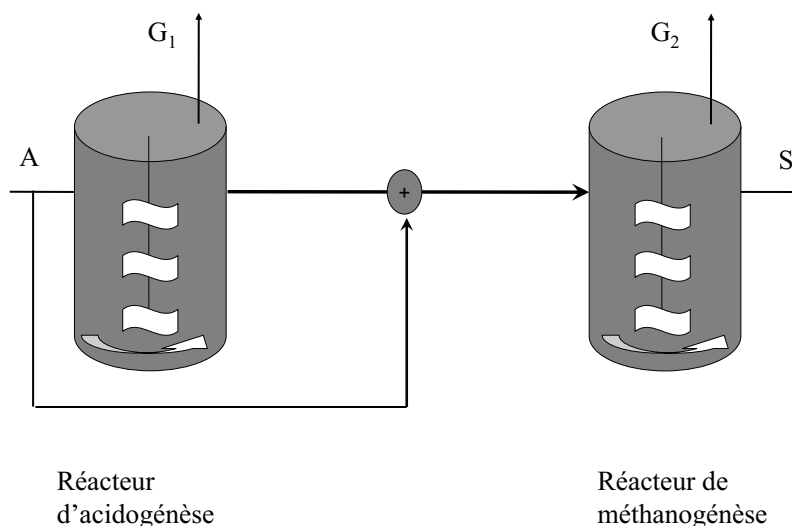


FIG. 1.8 – Schéma d'un digesteur à deux étages. A : alimentation, S : sortie, G_i : composés gazeux.

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 $12,67 \text{ kWh.m}^{-3}$, et pour un biogaz contenant 70% de CH_4 il sera donc de $8,87 \text{ kWh.m}^{-3}$, soit 32 MJ.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).

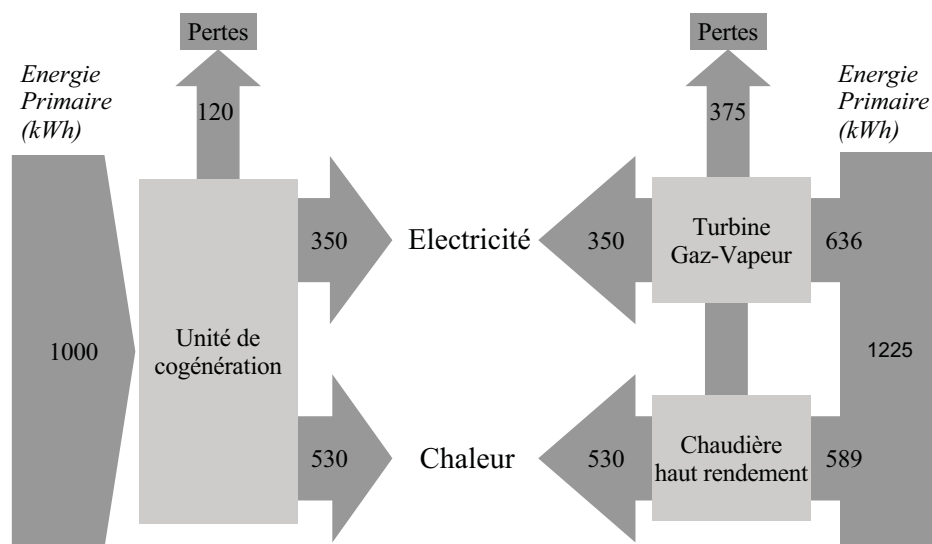


FIG. 1.9 – Economie potentielle d'énergie primaire en cogénération

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.

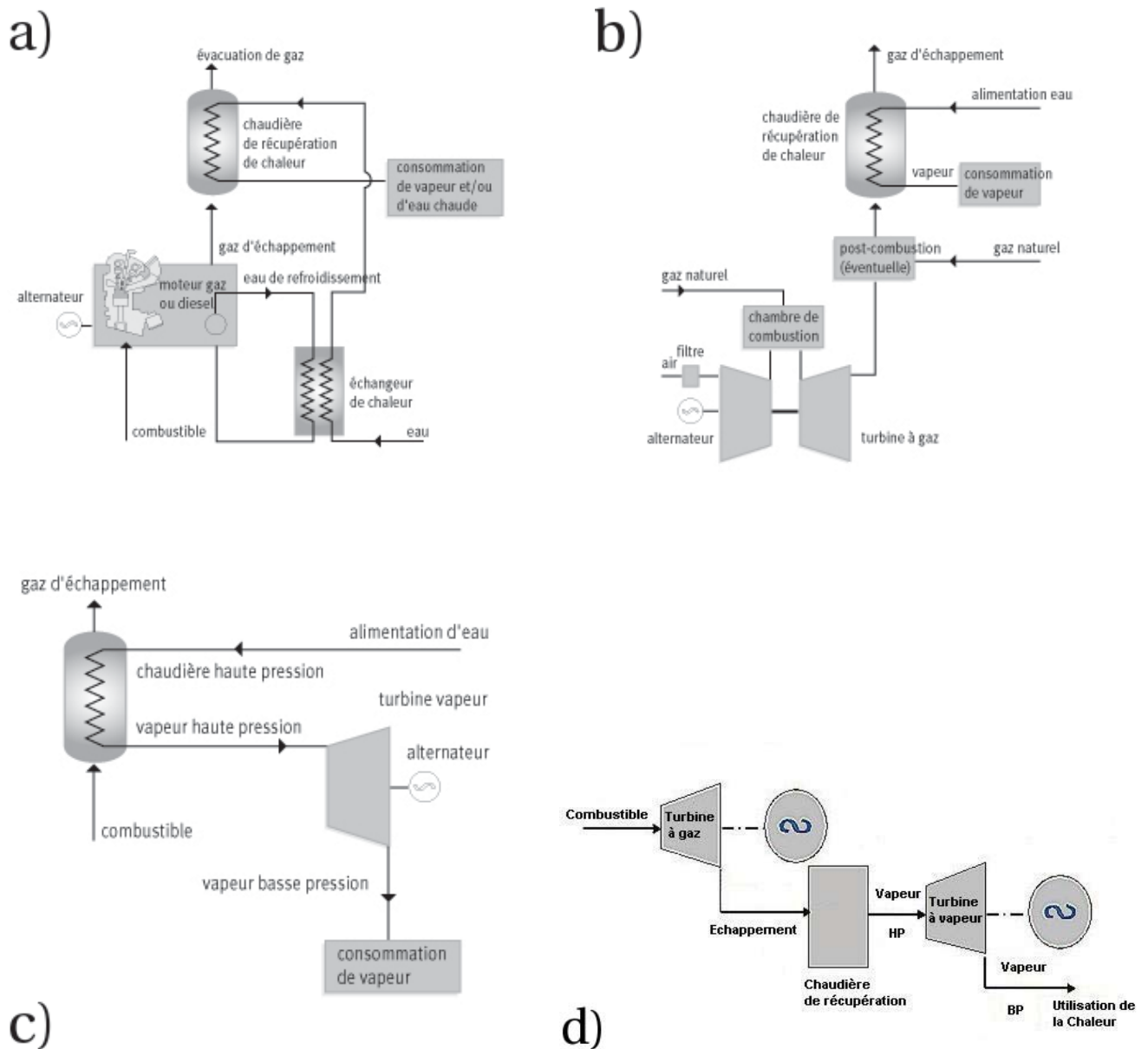


FIG. 1.10 – Installations en cogénération : a) moteur alternatif, b) turbine à gaz, c) turbine à vapeur, d) cycle-combiné.

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 généreraient 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. Hirasimowicz 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 Élimination 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 part 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, Harasimowicz 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.