



**HAL**  
open science

# Étude du procédé de méthanation en digesteur anaérobie à l'échelle pilote : impact du mélange et du transfert gaz-liquide sur les performances de production de biogaz

Aline Lebranchu

## ► To cite this version:

Aline Lebranchu. Étude du procédé de méthanation en digesteur anaérobie à l'échelle pilote : impact du mélange et du transfert gaz-liquide sur les performances de production de biogaz. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0336 . tel-01916424

**HAL Id: tel-01916424**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01916424>**

Submitted on 20 Dec 2019

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine (UL)

Ecole doctorale Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E)

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)

Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

---

Thèse de Doctorat présentée par

**Aline LEBRANCHU**

en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

Spécialité Procédés Biotechnologiques et Alimentaires

soutenue le 18 décembre 2017

---

**Etude du procédé de méthanation en digesteur anaérobie  
à l'échelle pilote. Impact du mélange et du transfert  
gaz-liquide sur les performances de production de biogaz.**

---

**Membres du jury**

Rapporteurs	M. Pierre Buffière Mme Claire Albasi	Professeur, INSA de Lyon Directrice de Recherches, Université de Toulouse
Examineurs	Mme Claire Dumas Mme Audrey Soric M. Michel Fick M. Eric Olmos M. Stéphane Delaunay	Chargée de Recherches, INSA de Toulouse Maître de conférences, Ecole centrale de Marseille Professeur, UL, LRGP (Directeur) Professeur, UL, LRGP (Co-Directeur) Professeur, UL, LRGP (Encadrant)
Invités	M. Fabrice Blanchard M. Stéphane Pacaud M. Salvatore Bertucci	Ingénieur CNRS, LRGP Ingénieur de Recherches, ENSAIA Chef de projet, Arcelor-Mittal



Ce manuscrit est le résultat d'un travail impliquant l'intervention de nombreuses personnes, rassemblant de multiples compétences, et n'aurait pu aboutir sans l'engagement de chacune de ces personnes, que je tiens à remercier.

Je remercie Arcelor Mittal et l'ADEME d'avoir financé ce projet.

Je remercie bien évidemment mes encadrants. Je remercie Michel Fick, directeur de cette thèse. Merci Eric pour ton encadrement au quotidien, pour toutes les connaissances scientifiques que tu as su me transmettre. Merci Stéphane pour le regard que tu as eu sur mes travaux. Merci à tous les 2 pour tous les conseils et les idées que vous m'avez apportées.

Je voudrais également adresser mes remerciements à Claire Albasi, Pierre Buffière, Claire Dumas et Audrey Soric pour avoir accepté d'évaluer mes travaux en participant à ce jury de thèse.

Evidemment, j'adresse un remerciement particulier à Fabrice sans qui rien de tout ça n'aurait abouti : merci pour toute l'énergie dépensée, parfois contre vents et marées, merci pour toute l'expertise technique que tu as pu me transmettre, merci pour ta disponibilité et merci pour ton enthousiasme !

Je remercie également Stéphane Pacaud d'avoir apporté un regard supplémentaire sur mes travaux. Merci de m'avoir fait entrer dans le monde du biogaz par la porte des congrès et merci encore pour ton enthousiasme devant ce travail.

Un grand merci également à Benjamin pour toutes les connaissances que tu m'as transmises, pour toute l'aide que tu m'as apportée pendant cette thèse, et particulièrement pendant la période de fonctionnement du réacteur.

Je remercie également toutes les personnes ayant travaillé, de près ou de loin à la construction du réacteur : Charly, Christian et leur équipe pour leur travail de conception à l'atelier, Franck pour son travail de câblage à la ferme, Gilles et Jean pour leur expertise dans l'installation du système d'injection de gaz, Raphaël pour son travail concernant l'électricité et Olivier pour son coup de main informatique. Un grand merci également à David pour ton implication dans l'installation du logiciel de pilotage, pour ta présence, ta disponibilité et ta réactivité tout au long du suivi du procédé.

Je remercie Philippe Marchal pour son aide concernant l'étude de rhéologie, et son enthousiasme

face à cette matière première peu appétissante. Je remercie également Mélody pour le coup de main qu'elle a pu m'apporter aux moments nécessaires. Merci beaucoup au LU pour son implication, sa disponibilité et sa motivation dans la touche finale de cette thèse.

Bien sûr, je remercie également ALARME, GAZ, FERME, BOUZULE de n'avoir pas sonné.

Je souhaite également remercier Latifa, Jérémy, Fred et Carole pour leur accueil dans la team TP GP, et avec qui j'ai pu découvrir le monde de l'enseignement.

Merci à toute l'équipe BioProMo pour votre accueil, pour les bons moments passés pendant ces trois ans.

Merci à l'équipe de thésards avec qui j'ai eu la chance de passer une partie de ces trois années : merci à Céline, Mengyao, Alice, Caroline et Julien, les unes pour les soirées widdance, les autres pour les séances à la salle de sport, ou simplement merci pour tous les bons moments qu'on a pu partager. Merci à vous et à Eric pour les parties de UNO et les soirées bières. Merci Amani pour tes avis toujours justes à propos.

Pour finir, je souhaite remercier deux personnes pour leur soutien inconditionnel, sans qui le chemin aurait été beaucoup plus difficile : merci beaucoup Léna pour ton soutien, merci d'avoir ri à mes blagues pourries, merci pour tous les délires qu'on a pu avoir, et les soirées canapé. J'ai vraiment apprécié partager mon bureau avec toi, partager tous les potins, les moments de doutes et d'espoir. Et je ne saurais que terminer par remercier Karim qui a été à mes côtés, pour tout, sans relâche pendant ces 3 ans.





*A mes parents,*



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>7</b>
<b>Table des figures</b>	<b>21</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>27</b>
<b>Introduction</b>	<b>31</b>
<b>1 Etude bibliographique</b>	<b>41</b>
1.1 Le procédé de méthanisation . . . . .	43
1.1.1 Généralités sur la méthanisation . . . . .	43
1.1.1.1 Principe de la méthanisation . . . . .	43
1.1.1.2 La production de biogaz . . . . .	43
1.1.1.3 Les principaux intérêts de la méthanisation . . . . .	45
1.1.2 Description du procédé de digestion anaérobie . . . . .	45
1.1.2.1 Les processus biologiques mis en oeuvre . . . . .	45
1.1.2.2 Les différents intrants . . . . .	48
1.2 Rhéologie des substrats de méthanisation . . . . .	49
1.3 Etude de l'hydrodynamique des digesteurs anaérobies . . . . .	52
1.3.1 Méthodes CFD utilisées pour l'étude de l'hydrodynamique des digesteurs anaérobies . . . . .	54
1.3.2 Absence d'agitation mécanique et pneumatique . . . . .	54
1.3.3 Simulation de digesteurs agités par recirculation du liquide . . . . .	56

1.3.3.1	Influence du taux de matière sèche sur l'homogénéisation des digesteurs . . . . .	56
1.3.3.2	Influence du design du réacteur sur l'homogénéité du fluide . . . . .	60
1.3.4	Simulation des digesteurs agités par recirculation gazeuse . . . . .	63
1.3.5	Agitation mécanique . . . . .	68
1.3.6	Synthèse . . . . .	72
1.4	Impact de l'hydrodynamique du digesteur sur la production de biogaz . . . . .	74
1.5	Diversité des populations microbiennes au sein d'un digesteur anaérobie . . . . .	76
1.5.1	Impact du substrat sur les populations microbiennes . . . . .	80
1.5.1.1	Cas des bactéries . . . . .	80
1.5.1.2	Cas des Archae . . . . .	82
1.5.2	Impact de la température du digesteur sur les populations microbiennes . . . . .	84
1.5.2.1	Impact de la température sur les populations bactériennes . . . . .	84
1.5.2.2	Impact de la température sur les populations Archae . . . . .	85
1.5.3	Répartition entre Archae acétotrophes et d'Archae hydrogénotrophes . . . . .	87
1.6	Intensification de la méthanisation par injection d'hydrogène . . . . .	89
1.6.1	Étude des performances de production de méthane en réacteurs agités . . . . .	89
1.6.1.1	Influence de la température sur la méthanation biologique . . . . .	89
1.6.1.2	Transfert d'hydrogène en digesteur anaérobie . . . . .	90
1.6.1.3	Proposition de design de réacteur permettant l'amélioration de l'efficacité de l'injection d'hydrogène . . . . .	93
1.6.1.4	Injection de gaz par perméation en bioréacteur . . . . .	96
1.6.1.5	Bilan . . . . .	99
1.6.2	Impact de l'injection d'hydrogène sur les populations microbiennes en digestion anaérobie . . . . .	100
1.6.2.1	Evolution de la population bactérienne . . . . .	100
1.6.2.2	Evolution de la population des Archae dans la phase liquide . . . . .	100
1.6.2.3	Evolution de la population des Archae au sein des biofilms . . . . .	101

1.6.2.4	Synthèse . . . . .	101
<b>2</b>	<b>Matériel et méthodes</b>	<b>105</b>
2.1	Etude rhéologique . . . . .	107
2.1.1	Matériel et matières premières utilisés . . . . .	107
2.1.2	Caractérisation du mélange de fluides complexes . . . . .	109
2.1.2.1	Détermination de la constante d’Otto-Metzner $k_S$ . . . . .	111
2.1.2.2	Détermination de la loi rhéologique des fluides étudiés . . . . .	112
2.1.2.3	Résumé de la méthodologie utilisée pour l’étude de rhéologie . . . . .	112
2.2	Etude de l’impact de l’agitation sur la vitesse de production du biogaz : description et caractérisation de méthaniseurs de 2 L. . . . .	113
2.2.1	Montage expérimental . . . . .	113
2.2.2	Conditions opératoires et critères de comparaison des agitateurs . . . . .	114
2.3	Injection d’H <sub>2</sub> par perméation membranaire . . . . .	115
2.3.1	Méthode expérimentale de mesure de la perméation de l’O <sub>2</sub> en réacteur de 2 L	116
2.3.2	Méthode expérimentale de mesure de perméation d’H <sub>2</sub> en réacteur de 100 L .	117
2.4	Simulation numérique de l’hydrodynamique et des transferts dans le digesteur . . . . .	119
2.4.1	Généralités et équations de transport . . . . .	119
2.4.2	Préparation de la simulation : géométrie et maillage . . . . .	120
2.4.3	Simulation de l’hydrodynamique sous ANSYS Fluent . . . . .	121
2.4.4	Post-traitement des résultats de simulations d’hydrodynamiques . . . . .	121
2.4.5	Simulation de l’injection d’hydrogène par une membrane . . . . .	124
2.4.6	Simulation de la transformation de l’hydrogène dissous en hydrogène gazeux	125
2.5	Suivi et analyses des performances de méthanisation en digesteur de 100 L . . . . .	126
2.5.1	Suivi de la matière entrante et du digestat soutiré . . . . .	126
2.5.2	Mesure du pouvoir tampon . . . . .	127
2.5.3	Mesure de la teneur en carbone, azote et hydrogène . . . . .	127
2.5.4	Dosage et caractérisation des acides gras volatils . . . . .	128
2.5.4.1	Extraction des AGV . . . . .	128

2.5.4.2	Dosage par chromatographie . . . . .	128
2.5.5	Détermination de la composition du biogaz . . . . .	128
2.5.6	Etude de la membrane et du biofilm par microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	130
2.5.6.1	Principe de l'observation en MEB . . . . .	130
2.5.6.2	Principe de la micro-analyse X en MEB . . . . .	130
2.5.6.3	Prétraitement des échantillons . . . . .	131
2.5.6.4	Matériel de microscopie électronique utilisé . . . . .	131

### **3 Impact de la contrainte de cisaillement et du design de l'agitateur sur la production de biogaz** **135**

3.1	Introduction . . . . .	140
3.2	Material and methods . . . . .	142
3.2.1	Biogas production . . . . .	142
3.2.2	Rheological study . . . . .	144
3.2.3	CFD simulations of digester hydrodynamics . . . . .	145
3.2.3.1	Transport equations . . . . .	146
3.2.3.2	Volume-averaged quantities . . . . .	147
3.2.3.3	Determination of mechanical power . . . . .	148
3.2.3.4	Mixing time . . . . .	148
3.2.3.5	Numerical solving parameters . . . . .	149
3.3	Results and discussion . . . . .	151
3.3.1	Biogas production . . . . .	151
3.3.2	Digester hydrodynamics characterization . . . . .	155
3.3.2.1	Rheological behavior of cattle manure digestate . . . . .	155
3.3.2.2	Numerical simulation of digester hydrodynamics . . . . .	156
3.3.3	Impact of hydromechanical stress on biogas production . . . . .	159

### **4 Conception et dimensionnement d'un pilote de méthanation biologique de 100 L167**

4.1	Etude préliminaire de la perméation membranaire en réacteur de 2 L . . . . .	172
4.1.1	Détermination de la perméabilité de la membrane à l'oxygène . . . . .	173
4.1.1.1	Théorie . . . . .	173
4.1.1.2	Résultats . . . . .	173
4.1.2	Etude du transfert gaz/liquide en réacteur de 2 L . . . . .	174
4.1.2.1	Mesures de $k_L a$ dans l'eau . . . . .	174
4.1.2.2	Calcul des débits de perméation dans l'eau . . . . .	180
4.1.2.3	Etude de la perméation de l'oxygène dans le digestat . . . . .	181
4.1.3	Design du support du tube membranaire . . . . .	186
4.1.3.1	Simulation de la distribution de l'hydrogène dissout et de son passage sous forme gazeux à saturation locale . . . . .	186
4.1.3.2	Étude expérimentale avec un support de grand diamètre . . . . .	191
4.2	Dimensionnement et conception du pilote de 100 L . . . . .	192
4.2.1	Caractéristiques de la cuve et de son instrumentation . . . . .	192
4.2.1.1	Dimensions de la cuve . . . . .	192
4.2.1.2	Agitation du réacteur . . . . .	195
4.2.1.3	Régulation de température - Dimensionnement de la double-enveloppe	196
4.2.1.4	Pompes d'alimentation et de soutirage . . . . .	201
4.2.1.5	Traitement du biogaz . . . . .	202
4.2.1.6	Autres éléments d'implantation . . . . .	203
4.2.2	Design et fonctionnement du système d'injection de gaz . . . . .	204
4.2.2.1	Dimensionnement de la membrane de perméation . . . . .	204
4.2.2.2	Systèmes d'injection de gaz en amont de la membrane . . . . .	207
4.2.2.3	Étude de perméation d'hydrogène en réacteur de 100 L - Théorie .	209
4.2.2.4	Étude de perméation d'hydrogène en réacteur de 100 L - Résultats	211
4.2.3	Organes de sécurité . . . . .	216
4.2.4	Système de pilotage . . . . .	218
4.2.4.1	Paramètres régulés . . . . .	218

4.2.4.2	Interfaçage avec les organes de sécurité . . . . .	219
4.2.4.3	Alarmes liées au fonctionnement du procédé . . . . .	219
4.2.4.4	Affichage et enregistrement des données . . . . .	220

<b>5</b>	<b>Impact des conditions opératoires sur l'efficacité de la méthanation biologique en réacteur de 100 L</b>	<b>225</b>
5.1	Introduction . . . . .	227
5.2	Suivi de la composition chimique du digestat pendant l'ensemble des 152 jours de digestion . . . . .	230
5.3	Etude de la digestion sans ajout d'hydrogène . . . . .	235
5.3.1	Débits de biogaz produit sans ajout d'H <sub>2</sub> . . . . .	235
5.3.2	Composition du biogaz sans ajout d'H <sub>2</sub> . . . . .	238
5.4	Suivi de la digestion anaérobie avec injection d'hydrogène . . . . .	239
5.4.1	Cinétique de production de biogaz avec injection d'H <sub>2</sub> . . . . .	239
5.4.2	Évolution de la composition du biogaz . . . . .	241
5.4.2.1	Résultats . . . . .	241
5.4.2.2	Discussion . . . . .	244
5.4.2.3	Perspectives . . . . .	247
5.5	Impact de la fréquence d'agitation sur les performances du digesteur . . . . .	248
5.5.1	Impact de la fréquence d'agitation sur le débit de biogaz . . . . .	248
5.5.2	Impact de la fréquence d'agitation sur la composition du biogaz . . . . .	251
5.6	Impact de l'ajout de CO <sub>2</sub> combiné à l'ajout d'H <sub>2</sub> . . . . .	253
5.6.1	Impact de l'ajout de CO <sub>2</sub> sur le débit de biogaz . . . . .	254
5.6.2	Impact de l'injection d'un mélange H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur la composition du biogaz . . . . .	256
5.6.2.1	Apport de CO <sub>2</sub> à débit d'H <sub>2</sub> constant . . . . .	256
5.6.2.2	Effet de l'augmentation progressive du débit d'hydrogène à débit de CO <sub>2</sub> constant . . . . .	259
5.6.2.3	Discussion . . . . .	260
5.7	Effet de l'injection d'H <sub>2</sub> sur les cinétiques réactionnelles . . . . .	260

5.8	Étude du biofilm formé sur la membrane pendant les 152 jours de digestion . . . . .	264
5.8.1	Etude de la membrane . . . . .	264
5.8.2	Etude du biofilm . . . . .	265
5.8.2.1	Caractéristiques du biofilm déposé sur la partie haute . . . . .	266
5.8.2.2	Caractéristiques de la croute solide formée sur la partie basse . . .	267
5.8.2.3	Synthèse . . . . .	272
5.9	Conclusion . . . . .	273
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>277</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>287</b>



## Nomenclature

### *Variables*

$a$	Aire interfaciale	$(\text{m}^2 \text{ m}^{-3})$
$A$	Surface d'échange	$(\text{m}^2)$
$C$	Couple	$(\text{N.m})$
$C_{H_2, \text{dissous}}$	Concentration d'hydrogène en phase liquide	$(\text{kg m}^{-3})$
$C_{H_2, \text{sat}}$	Concentration d'hydrogène en phase liquide à saturation	$(\text{kg m}^{-3})$
$C_p$	Capacité thermique massique	$(\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$
$D$	Diamètre de l'agitateur	$(\text{m})$
$d$	Diamètre externe du ruban	$(\text{m})$
$D_{\text{cuve}}$	Diamètre de la cuve	$(\text{m})$
$\mathbf{D}$	Taux de déformation	$(\text{s}^{-1})$
$d_{\text{ext}}$	Diamètre externe du tube de perméation	$(\text{m})$
$\mathcal{D}$	Diffusivité du gaz dans la phase liquide	$(\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
$\Delta P$	Gradient de pression transmembranaire	$(\text{Pa})$
$e$	Epaisseur de la membrane	$(\text{m})$
$e_{de}$	Epaisseur de la double-enveloppe	$(\text{m})$
$E_{\text{homogeneity}}$	Energie nécessaire à l'homogénéisation	$(\text{J})$
$ef$	Entrefer	$(\text{m})$
$h_G$	Coefficient de transfert thermique global	$(\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1})$
$H$	Coefficient de Henry	$(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1})$
$H_{\text{adim}}$	Coefficient de Henry adimensionnel	$()$
$J$	Flux massique de diffusion	$(\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$
$K$	Indice de consistance	$()$
$k_G$	Coefficient de transfert en phase gaz	$(\text{m s}^{-1})$
$k_L$	Coefficient de transfert en phase liquide	$(\text{m s}^{-1})$
$k_m$	Coefficient de transfert membranaire	$(\text{m s}^{-1})$

*Variables suite*

$k_s$	Constante d'Otto Metzner	( $\text{}$ )
$K_G$	Coefficient de transfert global	( $\text{m s}^{-1}$ )
$K_P$	Constante de l'agitateur	( $\text{}$ )
$L$	Hauteur du réacteur	( $\text{m}$ )
$m$	Masse de liquide	( $\text{kg}$ )
$\dot{m}$	Débit massique de transfert gaz liquide	( $\text{kg s}^{-1}$ )
$MO$	Taux de matière organique	( $\text{}$ )
$n$	Indice d'écoulement	( $\text{}$ )
$n_{rub}$	Nombre de ruban	( $\text{}$ )
$\dot{n}_{gl}$	Débit molaire de transfert gaz liquide	( $\text{mol s}^{-1}$ )
$\dot{n}_{in}$	Débit molaire en entrée	( $\text{mol s}^{-1}$ )
$\dot{m}_{out}$	Débit massique en sortie	( $\text{kg s}^{-1}$ )
$\dot{n}_{out}$	Débit molaire de sortie	( $\text{mol s}^{-1}$ )
$N$	Fréquence d'agitation	( $\text{s}^{-1}$ )
$N_p$	Nombre de puissance	( $\text{}$ )
$N_t$	Temps caractéristique	( $\text{s}$ )
$[O_2]$	Concentration d'oxygène en phase liquide	( $\text{mol L}^{-1}$ )
$[O_2^*]$	Concentration d'oxygène en phase liquide à saturation	( $\text{mol L}^{-1}$ )
$p$	Pas de l'hélice	( $\text{m}$ )
$P_{CFD}$	Puissance obtenue par simulation numérique	( $\text{W}$ )
$P$	Puissance	( $\text{W}$ )
$Pr$	Nombre de Prandtl	( $\text{}$ )
$\wp$	Perméabilité	( $\text{m}^3 \text{ m s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ )
$q$	Transfert de chaleur	$\text{W}$
$Q$	Débit volumique	( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ )
$R$	Constante des gaz parfaits	( $\text{m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$R_{indice}$	Resistance au transfert de chaleur ou de matière	( $\text{K W}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) ou ( $\text{s m}^{-1}$ )

*Variables suite*

$Re$	Nombre de Reynolds	( )
$Re_a$	Nombre de Reynolds apparent	( )
$Sc$	Nombre de Schmidt	( )
$Sh$	Nombre de Sherwood	( )
$t_M$	Temps de mélange	(s)
$T$	Température	(K)
$(\Delta T)_{ml}$	Moyenne logarithmique des différences de température	(K)
$TS$	Taux de matière sèche	( )
$\mathbf{u}$	Vitesse du fluide	(m s <sup>-1</sup> )
$\langle u \rangle$	Vitesse moyenne dans l'espace	(m s <sup>-1</sup> )
$v_m$	Volume molaire des gaz	(m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$Y$	Fraction massique de traceur	( )

*Lettres grecques*

$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	(s <sup>-1</sup> )
$\dot{\lambda}$	Conductivité thermique	(W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\rho$	Masse volumique	(kg m <sup>-3</sup> )
$\mu$	Viscosité	(Pa s)
$\langle \mu \rangle$	Viscosité moyenne dans l'espace	(Pa s)
$\mu_a$	Viscosité apparente	(Pa s)
$\sigma$	Contrainte de cisaillement	(Pa)
$\tau$	Temps de démarrage	(h)
$\boldsymbol{\tau}$	Tenseur des contraintes visqueuses	(Pa)

*indice*

<i>calo</i>	côté caloporteur
<i>de</i>	double-enveloppe
<i>g</i>	gaz
<i>G</i>	global
<i>l</i>	liquide
<i>m</i>	membrane
<i>ml</i>	moyenne logarithmique
<i>p</i>	paroi
<i>pro</i>	côté procédé
<i>2L</i>	dans le réacteur de 2 L
<i>100L</i>	dans le réacteur de 100 L

## Acronymes

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'énergie
AGV	Acides Gras Volatils
CARPT	Computer automated radioactive particle tracking
CT	Computerized tomography
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFF	Custom Field Function
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
HFM	Hollow Fiber Membrane
MEB	Microscopie électronique à balayage
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PVDF	Fluorure de polyvinylidène
STEP	Station d'épuration
TAC	Titre alcalimétrique complet
UDM	User Define Memory
WDS	Wavelength dispersive X-ray spectrometry



# Table des figures

A	Répartition du gisement mobilisable (% tonne de matière brute). . . . .	33
B	Représentation de la problématique générale. . . . .	36
C	Démarche expérimentale globale de la thèse. . . . .	38
1.1	Schéma du principe de la méthanisation. . . . .	44
1.2	Etapes biologiques du procédé de méthanisation. . . . .	46
1.3	Pouvoir méthanogène de différents substrats (ADEME, 2006). . . . .	48
1.4	Les différents types de comportements rhéologiques des fluides (Wu, 2013). . . . .	50
1.5	Système de mesure de rhéologie de l'étude de Achkari-Begdouri and Goodrich (1992). . . . .	51
1.6	Évolution de la viscosité apparente de lisier bovin filtré pour différents TS (Chen, 1986). . . . .	51
1.7	Géométrie du réacteur ovoïde étudié par Wu (2010c). . . . .	56
1.8	Répartition des zones de vitesses (Wu and Chen, 2008). . . . .	57
1.9	Champs de vitesses obtenus à 600 rpm (Wu, 2010c). . . . .	59
1.10	Réacteurs étudiés par Karaeva et al. (2015) (Réacteur 1 à gauche; Réacteur 2 à droite). . . . .	61
1.11	Configuration des 4 réacteurs simulés par Martinez Mendoza et al. (2011). . . . .	63
1.12	Profils de vitesses des fluides ( Martinez Mendoza et al. (2011)). . . . .	64
1.13	Géométrie des réacteurs étudiés par Vesvikar and Al-Dahhan (2005). . . . .	66
1.14	Configurations des réacteurs étudiés par Wu (2014) . . . . .	67
1.15	Profils de vitesses obtenus dans les réacteurs simulés par Wu (2014). . . . .	68
1.16	Géométrie du réacteur étudié par Bridgeman (2012). . . . .	69
1.17	Profils de vitesses obtenus pour différents TS (Bridgeman (2012)). . . . .	70
1.18	Géométrie du réacteur étudié par Wu (2012b). . . . .	71

1.19 Profil de vitesses obtenu dans le réacteur de Wu (2012b). . . . .	71
1.20 Résultats de profils de vitesses (Wu (2012a)). . . . .	73
1.21 Impact de l'agitation sur la production de biogaz en réacteur de 100 L (Borole et al., 2006). . . . .	77
1.22 Voies métaboliques présentes chez les Archae méthanogènes (Guo et al., 2015). . . . .	78
1.23 Arbre phylogénétique des phylum responsables de la dégradation des polysaccharides. . . . .	80
1.24 Arbre phylogénétique des phylum de bactéries et Archae. . . . .	81
1.25 Principaux ordres/familles des Archae en digesteurs anaérobies (Karakashev et al., 2005). . . . .	82
1.26 Affectations taxonomiques des groupes présents en digesteurs de boues de STEP. . . . .	83
1.27 Communautés bactériennes présentes en digesteur de lisier bovin (Ziganshin et al., 2013) . . . . .	85
1.28 Evolution des populations microbiennes (Tian et al., 2015). . . . .	86
1.29 Diversité des Archae dans le lisier bovin (Ziganshin et al., 2013). . . . .	87
1.30 Répartition des Archea méthanogènes dans un digesteur de boues de STEP. . . . .	88
1.31 Variation de la quantité d'H <sub>2</sub> et de méthane au cours du temps (Luo et al., 2012a). . . . .	91
1.32 Quantité d'H <sub>2</sub> dissous pour les différentes phases de l'étude de Luo and Angelidaki (2012). . . . .	93
1.33 Réacteurs étudiés par Kougias et al. (2017) . . . . .	94
1.34 Relation entre le débit d'aération et le coefficient de transfert $k_{La}$ (Wyffels et al., 2004). . . . .	98
1.35 Evolution du $k_{La}$ selon les conditions hydrodynamiques (Beeton et al., 1991). . . . .	98
2.1 Montage utilisé pour l'étude de rhéologie. . . . .	109
2.2 Méthodologie de caractérisation rhéologique d'un fluide. . . . .	112
2.3 Schéma de principe d'introduction de cellulose. . . . .	115
2.4 Schéma de principe de mesure de perméation membranaire en réacteur de 2 L. . . . .	116
2.5 Ruban muni d'une vis d'archimède sur l'axe . . . . .	117
2.6 Schéma de principe de caractérisation du transfert de l'H <sub>2</sub> en réacteur de 100 L. . . . .	118
2.7 Schéma de principe de détermination du temps de mélange. . . . .	123
2.8 Réacteur à support de membrane de petit diamètre et de grand diamètre. . . . .	124
2.9 Système d'analyse du biogaz, premier module. . . . .	129
3.1 Experimental setup. . . . .	143
3.2 Experimental and numerical determination of power curves. . . . .	147

3.3	Temporal changes in biogas flowrate, agitation rate and pH. . . . .	152
3.4	Focus on pH and biogas flowrate time variations. . . . .	153
3.5	CFD simulations of the impact of agitation rate on the mean velocity and viscosity fields.	157
4.1	Contraintes à respecter pour la construction du pilote. . . . .	171
4.2	Coupe transversale de la membrane observée au MEB. . . . .	173
4.3	Suivi de la répartition de l'O <sub>2</sub> injecté dans l'eau. . . . .	177
4.4	Détermination du $k_La$ à 1,2 bars dans la membrane. . . . .	178
4.5	Comparaison des $k_La$ expérimentaux et théoriques dans l'eau. . . . .	179
4.6	Comparaison des débit d'O <sub>2</sub> dans l'eau. . . . .	182
4.7	Débits d'oxygène à l'entrée et en sortie pour différentes pressions membranaires. . . . .	183
4.8	Comparaison des débits de perméation entre air et digestat. . . . .	184
4.9	Membrane sur son support en sortie du réacteur. . . . .	185
4.10	Géométries des 2 configurations de réacteur. . . . .	187
4.11	Répartition de l'hydrogène en réacteur de 2 L. . . . .	188
4.12	Evolution des concentrations d'H <sub>2</sub> dissous et de fractions volumiques d'H <sub>2</sub> gazeux. . . . .	189
4.13	Répartition de la fraction volumique de gaz simulée par CFD pour les deux configurations.	190
4.14	Simulation CFD du débit d'hydrogène gazeux s'échappant du réacteur (kg/s). . . . .	191
4.15	Débits de perméation d'O <sub>2</sub> pour deux configurations de support utilisés. . . . .	192
4.16	Plans du réacteur dans son ensemble. . . . .	193
4.17	Vues et dimensions de la cuve. . . . .	194
4.18	Plans de l'agitateur . . . . .	196
4.19	Evolution du coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur de la cuve. . . . .	198
4.20	Plan de la chicane placée dans la double enveloppe. . . . .	199
4.21	Evolution du coefficient de transfert dans la double-enveloppe. . . . .	200
4.22	Evolution de la température au sein du réacteur avec les paramètres précédemment fixés.	201
4.23	Pompe d'alimentation avec système de filtration. . . . .	202
4.24	Equipements ajoutés à la cuve de 100 L. . . . .	204
4.25	Membrane et son support dans le réacteur de 100 L. . . . .	206

4.26	Photo de l'installation d'arrivée de gaz. . . . .	208
4.27	Schéma de l'installation du contrôle d'arrivée de gaz. . . . .	209
4.28	Perméation de l'hydrogène dans différents milieux. . . . .	211
4.29	Transfert de gaz à travers une membrane. . . . .	212
4.30	Évolution de la solubilisation de l'hydrogène en réacteur de 100 L. . . . .	214
4.31	Evolution du coefficient de transfert $k_L a$ suivant la pression transmembranaire. . . . .	215
4.32	Détecteurs de gaz placés dans la hotte. . . . .	217
4.33	Synoptique du logiciel de contrôle/commande du réacteur. . . . .	218
4.34	Vue générale du réacteur pilote de 100 L et son instrumentation. . . . .	222
5.1	Récapitulatif des différentes étapes pour l'étude de la méthanation biologique. . . . .	229
5.2	Evolution de la concentration en acide acétique dans le digestat. . . . .	231
5.3	Composition en C, H, N et rapport C/N. . . . .	232
5.4	Rapport AGV/TAC sur l'ensemble des 152 jours de digestion. . . . .	233
5.5	Pouvoirs méthanogènes du digestat et du lisier d'alimentation. . . . .	234
5.6	Évolution du débit de biogaz sur 4 jours sans injection d'hydrogène . . . . .	236
5.7	Débits de biogaz moyennés sur une journée. . . . .	237
5.8	Évolution du pH pendant la période de stabilisation de la digestion . . . . .	238
5.9	Composition du biogaz pendant la phase initiale de l'expérimentation (sans ajout d'H) . . . . .	239
5.10	Évolution du débit de biogaz lors des différentes injections d'hydrogène. . . . .	240
5.11	Impact de l'ajout d'H <sub>2</sub> sur l'évolution du pH. . . . .	241
5.12	Impact du débit d'H <sub>2</sub> sur la composition du biogaz en CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> . . . . .	242
5.13	Évolution des compositions du biogaz pour les différents débits d'hydrogène injectés. . . . .	243
5.14	Taux de H <sub>2</sub> dans le biogaz pour des débits d'injection. . . . .	244
5.15	Impact de la fréquence d'agitation sur la production de biogaz. . . . .	250
5.16	Impact de la fréquence d'agitation sur les variations de pH. . . . .	250
5.17	Impact de la fréquence d'agitation sur la composition du biogaz. . . . .	252
5.18	Impact de la fréquence d'agitation sur le taux d'H <sub>2</sub> dans le biogaz. . . . .	252
5.19	Impact des variations de la fréquence d'agitation sur les débits en CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> . . . . .	253

5.20 Impact de l'injection d'un mélange H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur le débit de biogaz. . . . .	255
5.21 Impact de l'injection du mélange H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur le pH. . . . .	256
5.22 Impact de l'injection de mélanges H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur la composition du biogaz. . . . .	258
5.23 Impact de l'injection de mélanges H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur la teneur en H <sub>2</sub> du biogaz. . . . .	258
5.24 Évolution du débit de biogaz avec et sans ajout d'hydrogène. . . . .	261
5.25 Évolution du pH lors de la coupure et de la remise de l'injection d'hydrogène . . . . .	261
5.26 Evolution de la composition du biogaz en CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> avec et sans injection d'hydrogène.	263
5.27 Évolution de l'hydrogène présent dans le biogaz avec et sans ajout extérieur d'hydrogène	263
5.28 Photos au MEB de la membrane de perméation en silicone. . . . .	265
5.29 Ensemble du module membranaire colonisé par le biofilm et photo du biofilm solidifié. .	266
5.30 Photos au MEB du biofilm liquide déposé sur le haut de la membrane. . . . .	267
5.31 Photos au MEB du solide formé sur le bas de la membrane après 152 jours de digestion.	268
5.32 Observation macroscopique de la croute. . . . .	269
5.33 Analyse de la composition chimique de la croute par spectrométrie de rayons X. . . . .	270
5.34 Analyse de la composition chimique de la croute par spectrométrie de rayons X. . . . .	271



# Liste des tableaux

1.1	Conditions de culture optimales pour les microorganismes. . . . .	47
1.2	Tableau récapitulatif des modèles de simulation de digesteurs utilisés dans la littérature. . . . .	55
1.3	Impact de la puissance d'injection et du TS sur les vitesses du fluide (Wu and Chen, 2008). . . . .	58
1.4	Différentes géométries d'injection de liquide recirculé (Lopez-Jimenez et al. (2015)). . . . .	62
1.5	Voies métaboliques préférentielles des principales Archae. . . . .	79
1.6	Travaux constatant la présence majoritaire de phylum hydrogénotrophes . . . . .	88
1.7	Influence de la température sur la composition du gaz de sortie (Bassani et al., 2015). . . . .	90
1.8	Performance d'un réacteur thermophile (Luo and Angelidaki, 2012). . . . .	92
1.9	Influence de l'injecteur d'H <sub>2</sub> sur la composition du biogaz (Luo and Angelidaki, 2013a). . . . .	92
1.10	Bilan des conséquences de l'apport d'H <sub>2</sub> sur la composition du biogaz produit. . . . .	99
2.1	Fréquences d'agitation et puissances mécaniques associées. . . . .	114
3.1	A-Synthesis of experimental results. . . . .	150
4.1	Limites de déclenchement de la centrale Oldham. . . . .	217
5.1	Récapitulatif des résultats des tests BMP . . . . .	235
5.2	Dosage des AGV dans le lisier d'alimentation (g/L) . . . . .	236
5.3	Comparaison des performances de l'enrichissement du biogaz par méthanation biologique. . . . .	245
5.4	Composition du gaz de cokerie . . . . .	254







# Introduction générale



La méthanisation, appelée également digestion anaérobie, est un processus biologique naturel transformant la matière organique en biogaz, constitué principalement de méthane (60 % environ) et de dioxyde de carbone (40 % environ). Ce processus de production d'énergie est aujourd'hui une voie de production d'énergies vertes, permettant simultanément la valorisation des déchets organiques. Même si la majorité du gisement provient de déjections animales (Figure A), les déchets méthanisables sont très divers (effluents d'élevages, déchets de cultures, boues de station d'épuration, etc) et présents en grande quantité. Ainsi, l'estimation de l'ADEME à propos des ressources mobilisables pour 2030 s'élève à 130 millions de tonnes de matière brute, correspondant à la production de 56 TWh, soit 4,8 MTep d'énergie primaire, ce gisement étant composé à 90 % de matières agricoles (Bastide, 2013). Cette étude estime que le gisement mobilisable en 2030 représente 30 % du gisement total disponible, ce qui amène à 185 TWh le potentiel de production de biogaz. La méthanisation est donc une voie très prometteuse, ce qui a conduit, ces dernières années, les gouvernements à établir des plans de développement de la filière en France. Le biogaz formé peut être utilisé de différentes façons. La voie la plus utilisée actuellement est la cogénération, c'est-à-dire la combustion du méthane pour former de l'électricité, revendue à EDF et de la chaleur. La seconde voie, moins développée, mais en pleine expansion, est l'injection du biogaz dans le réseau de gaz naturel.

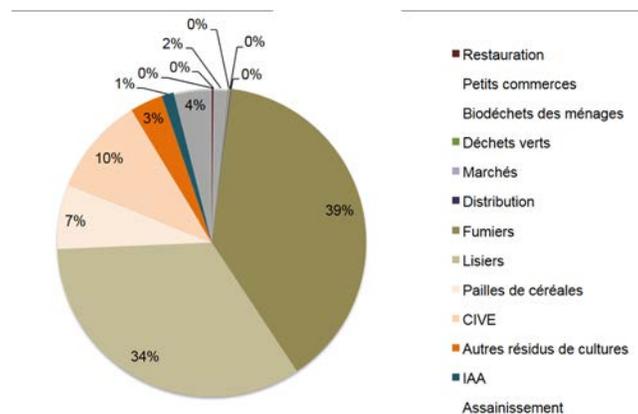


FIGURE A – Répartition du gisement mobilisable (% tonne de matière brute).

Le processus de digestion anaérobie est réalisé par un consortium microbien constitué de très nombreuses espèces. Ces microorganismes forment une chaîne trophique, les produits des uns ser-

vant de substrats pour les autres. On peut les classer selon leurs activités : les bactéries hydrolytiques hydrolysent la matière brute complexe tels que les polysaccharides, en monomères tels que le glucose. Les bactéries acidogènes utilisent les monomères pour former des acides et des alcools ; ces molécules sont ensuite métabolisées par les Archae acétogènes productrices d'hydrogène, de dioxyde de carbone et d'acétate. Enfin, ces éléments sont consommés par les Archae méthanogènes pour former du méthane et du dioxyde de carbone. Deux grands types d'Archae méthanogènes co-existent principalement : les Archae méthanogènes hydrogénotrophes, utilisant l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour former du méthane et de l'eau et les Archae méthanogènes acétotrophes, utilisant l'acétate pour former du méthane et du dioxyde de carbone. Le seul gaz utilisable dans le biogaz étant le méthane, la production naturelle d'environ 40 % de CO<sub>2</sub> est inutile dans le cas de la cogénération et pose un problème dans le cas de l'injection dans le réseau de gaz. Dans ce second cas, un post-traitement du gaz est nécessaire. C'est pourquoi les études permettant d'augmenter le taux de méthane dans le biogaz sont de plus en plus nombreuses et de grand intérêt.

Pour cela, une des possibilités est l'injection d'hydrogène dans les digesteurs. En effet, la production naturelle d'hydrogène transformée en méthane par les Archae méthanogènes hydrogénotrophes est limitante. Ainsi, en injectant de l'hydrogène exogène, les Archae méthanogènes hydrogénotrophes pourraient consommer d'avantage de CO<sub>2</sub> produit naturellement dans le réacteur, et ainsi augmenter le taux de méthane dans le biogaz. Ceci caractérise la méthanation biologique *in-situ* (Rittmann, 2015), qui est à distinguer de la méthanation biologique *ex-situ* consistant à injecter simultanément de l'H<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> exogène dans un digesteur (Lecker et al., 2017). La méthanation est une voie en plein développement, s'inscrivant dans la logique du « Power to gas », un concept de conversion de l'électricité en gaz pour la valorisation de l'électricité excédentaire. En effet, le développement des énergies renouvelables fluctuantes (éolien, photovoltaïque, etc) implique, ponctuellement, l'apparition de périodes de production d'électricité supérieure à la demande. Cette surproduction pouvant dépasser les capacités de stockage du système électrique, des moyens de convertir l'électricité en gaz sont en plein développement, le surplus de gaz pouvant être stocké dans le réseau de gaz naturel. Une de ces voies consiste à transformer l'électricité en hydrogène par électrolyse de l'eau. L'hydrogène ne peut cependant pas être injecté à plus de 2 % dans le réseau. Le gaz naturel étant

principalement constitué de méthane, la conversion de l'hydrogène en méthane pour un stockage massif semble envisageable. La méthanation biologique s'inscrit au final dans cette logique.

Afin d'assurer un apport d'hydrogène tout en valorisant des déchets industriels, les fumées de cokeries, dont celles produites par les usines du groupe Arcelor Mittal, présentent un intérêt potentiel indéniable. En effet, celles-ci contiennent principalement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, auxquels viennent s'ajouter des éléments en plus faibles quantités tels que du benzène, du toluène et du xylène. Ces déchets sont aujourd'hui peu valorisés et les rejets, notamment de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, à proscrire. Des processus de valorisation de ces déchets sont donc recherchés. C'est l'enjeu principal du projet VALORCO porté par l'ADEME et ARCELOR MITTAL (Valorisation et réduction des émissions de CO<sub>2</sub> en industrie), dans lequel s'inscrit cette thèse. Ce projet a pour objectif global de comparer les performances de plusieurs techniques de valorisation de ces fumées pour sélectionner la plus intéressante. Les voies envisagées sont la séparation et purification, la carbonatation minérale, la thermochimie, l'électrochimie, la fermentation, et, la voie étudiée dans cette thèse : la valorisation par intensification de méthanisation.

L'objectif de ce sujet de thèse est d'étudier la faisabilité de l'injection de gaz de cokerie dans un digesteur anaérobie et de déterminer dans quelle mesure cette injection permettrait une augmentation du taux de méthane dans le biogaz produit. En effet, l'hydrogène et le CO<sub>2</sub> sont théoriquement consommables par les bactéries présentes dans les digesteurs. Ainsi, l'injection de ces gaz pourraient augmenter le taux de méthane du biogaz par méthanation biologique (Figure B).

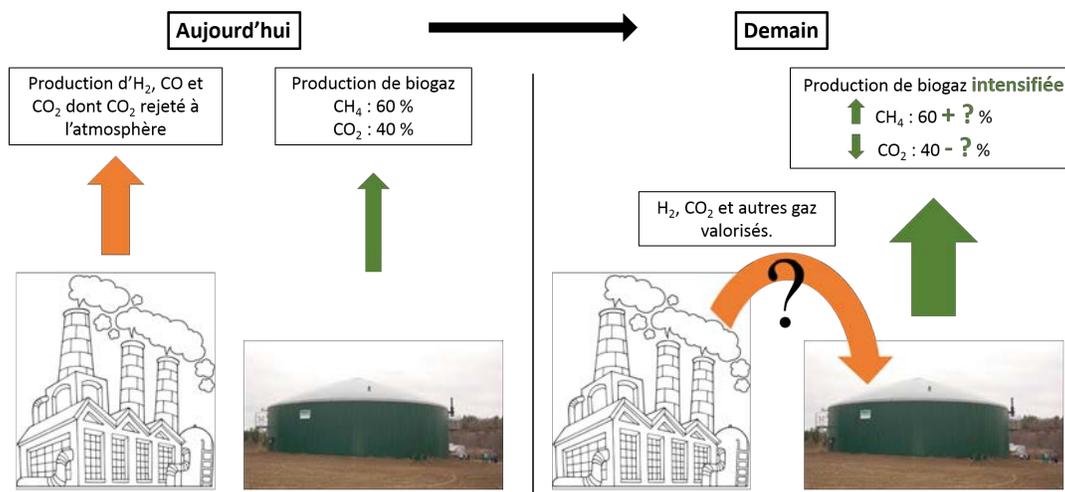


FIGURE B – Représentation de la problématique générale.

Les études concernant l'efficacité et la mise en œuvre de la méthanation biologique *in-situ* à l'échelle laboratoire se sont multipliées ces dernières années, mettant en évidence la possibilité de la conversion de l'hydrogène exogène en méthane. Ces études ont été réalisées dans de faibles volumes, et sur différents types de substrats, permettant une augmentation nette du taux de méthane dans le biogaz.

Le choix fait pour cette thèse est de mettre en œuvre la méthanation biologique dans un réacteur pilote de 100 L, alimenté exclusivement par du lisier bovin. La mise en place d'un réacteur de méthanation biologique soulève différentes contraintes, bien spécifiques, liées notamment à la complexité du milieu utilisé et à l'injection de gaz dans ce milieu complexe. Il a été mis en évidence dans la littérature que la méthanation biologique est limitée par le transfert gaz/liquide de l'hydrogène injecté (Luo et al., 2012a; Luo and Angelidaki, 2012, 2013a; Kougias et al., 2017). Ce transfert gaz/liquide est dépendant de plusieurs facteurs, principalement du système d'injection de gaz et du mélange dans la cuve. Ainsi, pour concevoir au mieux le réacteur de 100 L, il a été nécessaire de préalablement réfléchir à la nature de l'agitateur et à celle de l'injecteur de gaz. L'ensemble de la démarche est présenté dans la figure C.

- La première partie de l'étude, destinée au choix de l'agitateur, a été réalisée dans des réacteurs de 2 L et a consisté à étudier la production de biogaz dans des digesteurs agités par différents systèmes. L'étude expérimentale a été complétée par la mise en œuvre de

simulations numériques CFD afin de caractériser les capacités de mélange de digesteurs comparés par la caractérisation de leur hydrodynamique. *Cette partie a donc pour objectif de mesurer l'impact de l'agitation sur la production de biogaz en digesteur anaérobie.*

- La seconde étape a été le dimensionnement du réacteur pilote. Ce dimensionnement a été réalisé en deux temps. Dans une première partie, réalisée en réacteur de 2 L, le système d'injection de gaz a été designé. Le but était d'éviter la présence d'hydrogène dans le biogaz produit. Cette étude expérimentale a été complétée par la simulation numérique de la répartition du gaz dans la cuve. La deuxième étape a consisté à dimensionner la cuve et l'ensemble des équipements nécessaires. Le pilote de méthanisation fonctionnant en continu, au travail de dimensionnement général (double enveloppe pour la régulation de température, pompes d'alimentation et de soutirage, etc) s'est ajouté un travail de conception plus général du laboratoire accueillant le pilote, en particulier lié au respect des conditions ATEX imposées par l'utilisation de l' $H_2$  et la présence de biogaz. Ce dimensionnement a constitué une partie importante du travail de cette thèse.
- Enfin, la première expérimentation conduite dans le pilote a consisté à mettre en place une méthanisation classique, sans ajout d'hydrogène, donnant ainsi une base de comparaison pour les essais de méthanation biologique qui ont suivis. Les premières injections ont été réalisées avec de l'hydrogène pur, à différents débits, puis a été ajouté un débit de  $CO_2$  afin de simuler un mélange simplifié des gaz de cokerie. *L'objectif de cette dernière partie de la thèse est de déterminer l'impact des conditions d'apport de l'hydrogène en digesteur anaérobie sur l'évolution du débit et de la composition du biogaz à l'échelle pilote.*

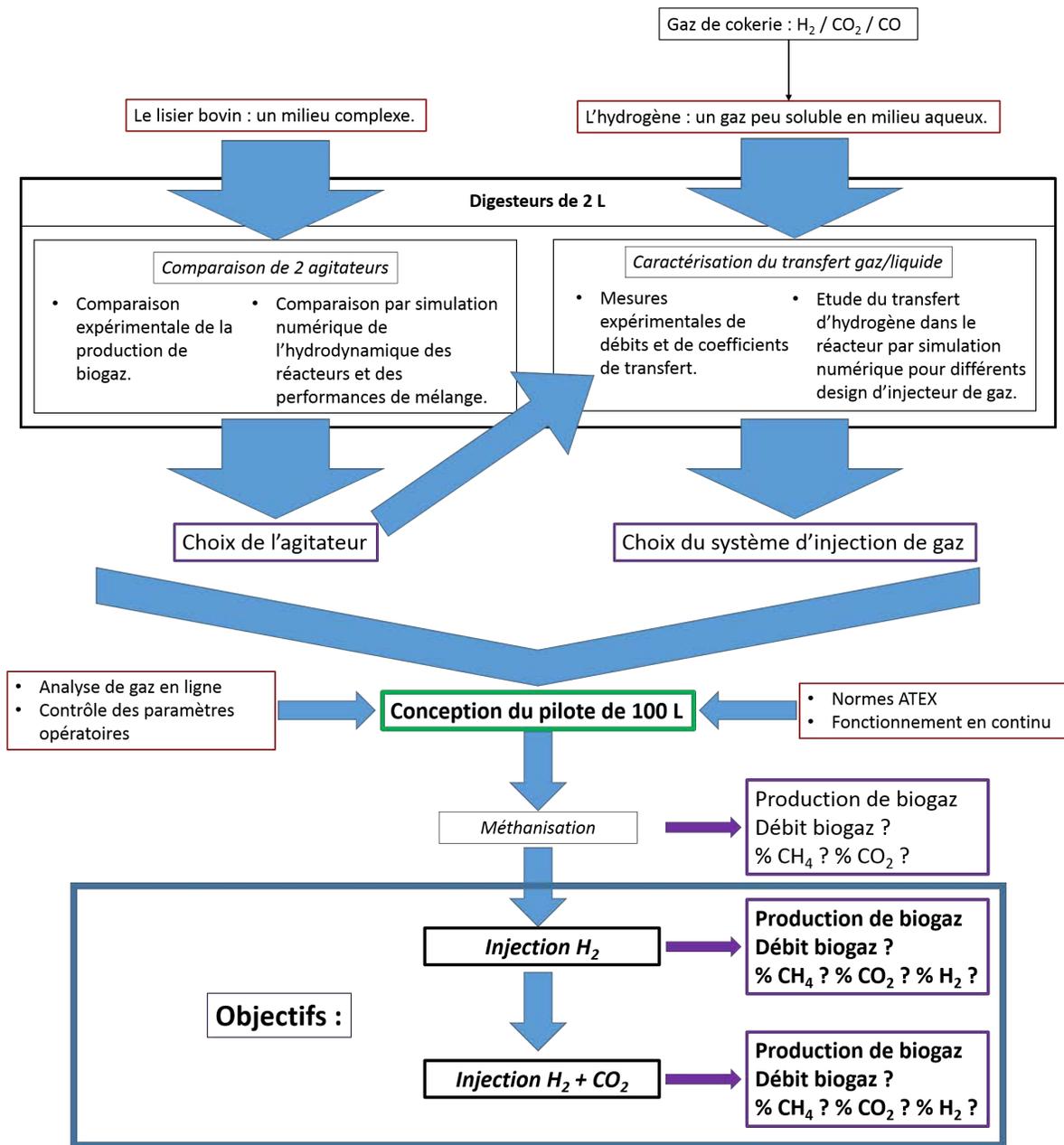


FIGURE C – Démarche expérimentale globale de la thèse.





# Chapitre 1

## Etude bibliographique



## 1.1 Le procédé de méthanisation

### 1.1.1 Généralités sur la méthanisation

#### 1.1.1.1 Principe de la méthanisation

La méthanisation, autrement appelée digestion anaérobie, est un processus naturel qui a lieu dans tous les milieux stagnants anaérobies tels que les rizières ou les marécages (Moletta, 2008). Etant donné la raréfaction des ressources naturelles et l'incitation à la production d'énergies vertes, il est apparu intéressant de s'inspirer de ce phénomène naturel pour produire du méthane vert à partir de déchets. Ce procédé est alors basé sur la dégradation par des micro-organismes de la matière organique, en conditions contrôlées et en l'absence d'oxygène (Bastide, 2015). Ce processus est une voie de valorisation des déchets pouvant être de différents types. Il peut s'agir :

- de déchets agricoles de type lisier/fumier,
- de déchets agro-alimentaires,
- de déchets végétaux tels que des résidus de cultures,
- de boues de station d'épuration,
- de déchets ménagers, etc.

Il conduit d'une part à la production de biogaz, constitué principalement de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  et d'autre part à l'obtention d'un produit liquide riche en matières organiques appelé digestat (figure 1.1).

#### 1.1.1.2 La production de biogaz

Deux principaux modes d'utilisation du biogaz coexistent aujourd'hui :

- soit il est brûlé dans un moteur de cogénération pour former de l'électricité revendue à EDF ainsi que de la chaleur utilisée notamment pour chauffer le réacteur de méthanisation,
- soit il est épuré, odorisé puis injecté dans le réseau de gaz naturel.

Certaines installations utilisent également le biogaz directement pour produire de l'eau chaude. En juillet 2013, 242 installations de méthanisation existaient en France, tous secteurs confondus, pour une production totale d'énergie de 148 MW (Chapron, 2014). En 2017 seuls 28 sites injectent leur

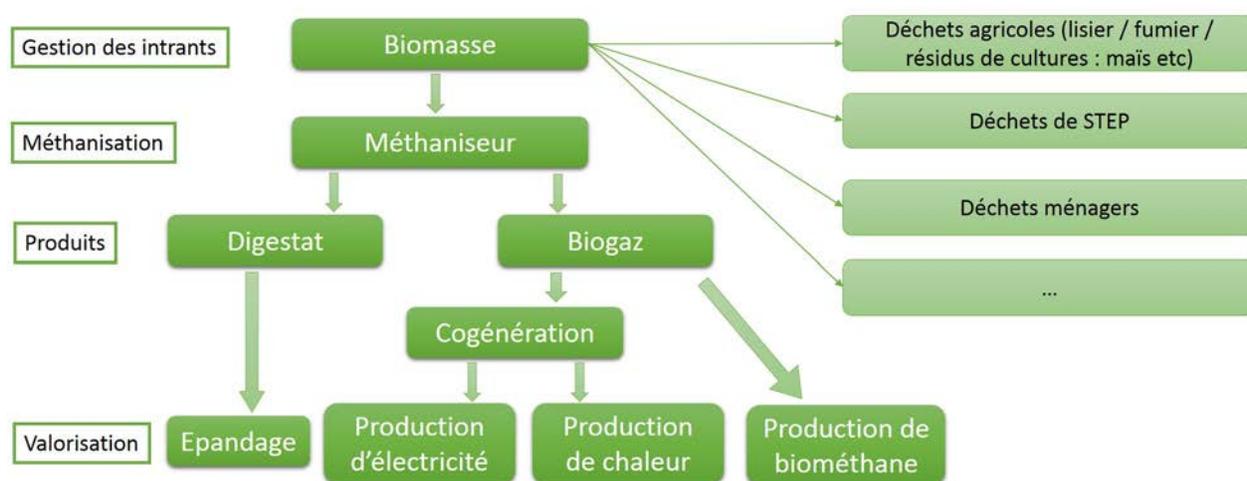


FIGURE 1.1 – Schéma du principe de la méthanisation (Battistel (2014))

gaz dans le réseau GRDF pour une production de 376 GWh/an tandis que les autres brûlent leur gaz en cogénération (GRDF, 2017).

Le potentiel de développement en France est estimé à 56 TWh mobilisable en 2030, soit environ la consommation énergétique de 3 millions de foyers. Sur l'ensemble du gisement, 90 % sera issu du secteur agricole (ATEE, 2015).

Les objectifs du gouvernement pour 2020 d'amener à 1000 le nombre de méthaniseurs à la ferme, contre 90 fin 2012 et ceux fixés par la loi de transition énergétique pour 2030 sont très ambitieux. Plusieurs retours d'expériences montrent des difficultés techniques et opérationnelles (non-adaptation des équipements aux incorporations multi-intrants, problème de panne de la cogénération par manque de fiabilité du matériel), impactant négativement la production de biogaz, et freinant le développement de la filière (ATEE, 2015). Afin d'atteindre les objectifs fixés, il est donc indispensable de développer des équipements adaptés en résolvant les problèmes rencontrés jusqu'à présent.

Notons que, même si l'Allemagne est un des pays pionniers de la méthanisation en Europe, les stratégies d'utilisation des intrants dédiés à la méthanisation ne sont pas les mêmes qu'en France. Utilisant des cultures dédiées comme intrants, il ne s'agit effectivement plus de valorisation des déchets, mais d'un mode de production de biogaz à part entière. De nombreux méthaniseurs ont alors pu s'implanter, montant à 7900 le nombre d'installations en zone rurale en Allemagne, en

2014, avec une moyenne de 440 kW par installation. Ces méthaniseurs sont plus performants que les méthaniseurs français dont la puissance moyenne à la ferme était de 217 kW en juillet 2013 (Chapron, 2014).

### 1.1.1.3 Les principaux intérêts de la méthanisation

Les avantages de ce procédé sont multiples (Bastide, 2015) :

- Double valorisation de la matière organique et de l'énergie.
- Diminution de la quantité de déchets organiques à traiter par les autres filières.
- Diminution des émissions de gaz à effet de serre par substitution à l'usage d'énergies fossiles ou d'engrais chimiques.
- Traitement possible des déchets organiques gras ou très humides, non compostables en l'état.
- Limitation des émissions d'odeurs grâce à l'utilisation de systèmes hermétiques.

## 1.1.2 Description du procédé de digestion anaérobie

### 1.1.2.1 Les processus biologiques mis en oeuvre

Le processus de méthanisation se déroule en quatre étapes successives : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse, qui se succèdent dans la chaîne de digestion comme schématisé sur la figure 1.2.

- L'hydrolyse consiste en la dégradation des molécules organiques complexes (polysaccharides, lipides, etc.) en sucres simples (monosaccharides, acides gras, acides aminés).
- L'acidogénèse transforme les sucres simples en molécules tels que les AGV (acide acétique, propionique, butyrique, valérique), alcools et acides organiques.  $H_2$  et  $CO_2$  sont également formés à cette étape.
- L'acétogénèse transforme les composés formés pendant la phase précédente en précurseurs directs du méthane :  $H_2$ ,  $CO_2$  et acétate.

— La méthanogénèse est ensuite divisée en 2 grandes voies : La voie des hydrogénotrophes qui consomme  $H_2$  et  $CO_2$  pour former du  $CH_4$ ; et la voie des acétotrophes qui transforme l'acétate en méthane et  $CO_2$ . D'autres voies sont envisageables telles que celle des méthylotrophes. Parmi un ensemble de réactions possibles, on trouve les 3 suivantes :

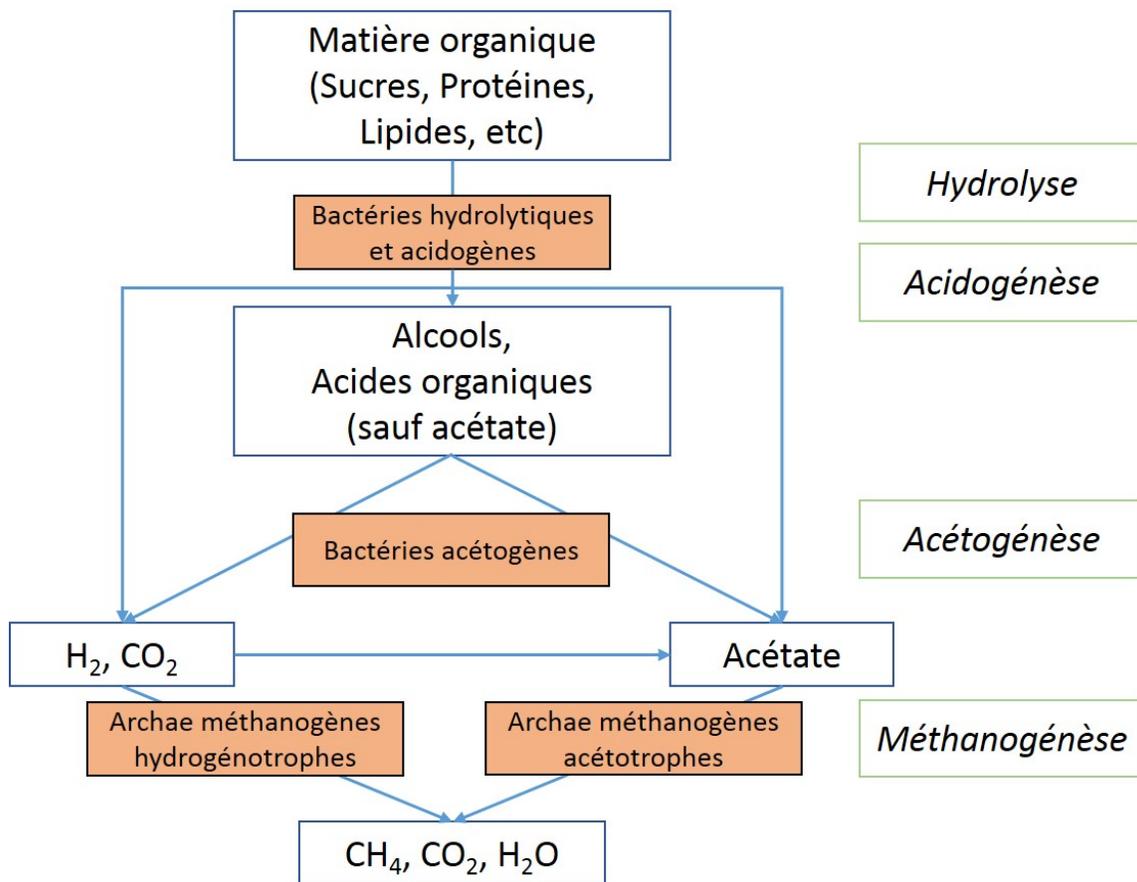
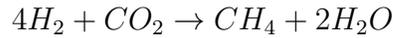


FIGURE 1.2 – Etapes biologiques du procédé de méthanisation.

Chaque étape est réalisée par un type de microorganismes dont les conditions optimales de croissance diffèrent légèrement les unes des autres (cf Tableau 1.1) (Delfosse, 2010). Les conditions optimales de croissance des bactéries hydrolytiques et acidogènes sont relativement proches (gamme de pH commune, reproduction rapide), alors qu'elles diffèrent de celles des acétogènes

TABLE 1.1 – Conditions de culture optimales pour les microorganismes présents dans la chaîne de la digestion anaérobie.

Population micro-bienne	Caractéristiques	Gamme de pH optimale	Temps de division	Sensibilité
Bactéries Hydrolytiques	Bactéries relativement résistantes, tolérantes à l'O <sub>2</sub> , production d'exo-enzymes	4,5-6,3	quelques heures (reproduction rapide)	lignine (pas dégradable, ralentit la réaction)
Bactéries Acidogènes	Bactéries sensibles à l'O <sub>2</sub> , participent en général également à l'hydrolyse	4,5-6,3	quelques heures (reproduction rapide)	H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , antibiotiques
Bactéries Acétogènes	Bactéries relativement fragiles, sensibles à l'O <sub>2</sub> , production d'H <sub>2</sub>	6,8-7,5	quelques jours (1-4 jours ; reproduction lente)	H <sub>2</sub> en excès, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , antibiotiques, variations de température
Archae Méthanogènes	Archaeobactéries très fragiles, très sensibles à l'O <sub>2</sub> , besoin de Ni, plusieurs substrats possibles	6,8-7,5	quelques jours (5-15 jours ; reproduction lente)	O <sub>2</sub> , variations de pH et température, Cu

et méthanogènes qui ont un pH optimal plus élevé (6,8-7,5) et un temps de reproduction plus long. L'ensemble de ces bactéries évoluant dans le même espace, les conditions ne sont a priori pas optimales pour l'ensemble des familles. Le réacteur est maintenu en anaérobiose et le pH est surveillé. Sauf cas particulier de laboratoire, aucune régulation de pH n'est effectuée, excepté en cas d'acidose (chute du pH due à une accumulation d'acides gras provoquant une interruption de la production de biogaz). Il se situe naturellement autour de 7-7,5.

Le détail des différentes espèces de microorganismes opérant dans ce processus est encore mal connu même si certaines d'entre elles ont déjà été identifiées. La connaissance des différentes espèces est un travail très complexe du fait du nombre d'espèces présentes. Des travaux de métagénomique, de plus en plus nombreux, ont pour objectif de les identifier et de comprendre leur rôle. En effet, la connaissance des espèces permettrait une compréhension des mécanismes impliqués et ainsi un meilleur contrôle du processus dans sa globalité (St-Pierre and Wright, 2014; Lu et al., 2013; Schluter et al., 2008).

### 1.1.2.2 Les différents intrants

Les substrats utilisés peuvent provenir de différents types de déchets présentant chacun leur pouvoir méthanogène propre (Figure 1.3). Les lisiers et fumiers bovins présentent les pouvoirs méthanogènes les plus faibles. Etant cependant présents en grande quantité, beaucoup d'agriculteurs les utilisent en leur ajoutant des co-substrats tels que l'ensilage de maïs ou tout autre déchet méthanisable présent localement afin d'optimiser la production de biogaz.

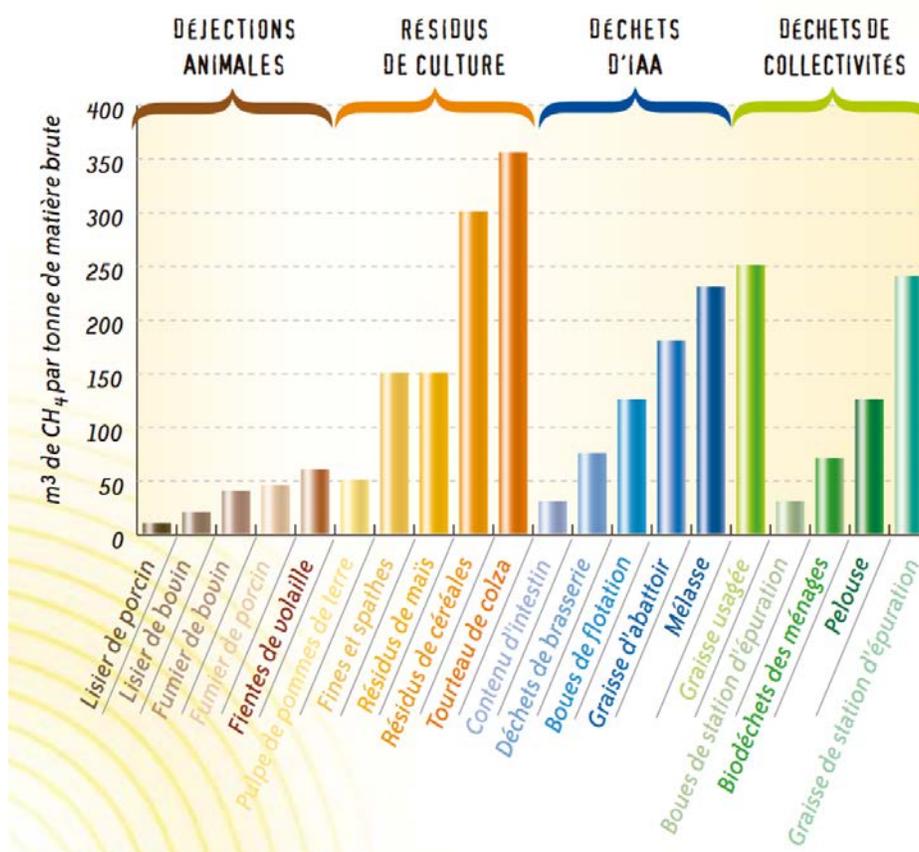


FIGURE 1.3 – Pouvoir méthanogène de différents substrats (ADEME, 2006).

Dans ce travail, le substrat utilisé est du lisier bovin seul, prélevé à la ferme expérimentale de l'ENSAIA (La Bouzule, Laneuvelotte, France). La bibliographie se focalisera donc par la suite sur le procédé de méthanisation mettant en œuvre ce substrat particulier.

## 1.2 Rhéologie des substrats de méthanisation

Le comportement rhéologique des fluides mis en jeu joue un rôle très important dans la conduite du procédé. En effet, la rhéologie de la matière première conditionne l'efficacité du mélange et des transferts en réacteur. Ainsi, il est primordial de s'intéresser au comportement rhéologique des fluides utilisés.

Les fluides rencontrés peuvent avoir des comportements rhéologiques différents. Certains fluides comme l'eau ont un comportement rhéologique simple, leur viscosité est une constante quelles que soient les conditions de cisaillement ; ces fluides sont qualifiés de newtoniens. D'autres peuvent avoir des comportements complexes, ils sont alors qualifiés de non-newtoniens : leur viscosité devient une fonction plus ou moins complexe du cisaillement appliqué. Les différents comportements pouvant être rencontrés sont présentés sur la figure 1.4.

- Les fluides de Bingham et ceux répondant à la loi d'Hershel-Bulkley sont des fluides à seuil, c'est-à-dire qui ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte appelée contrainte seuil.
- Les fluides rhéofluidifiants (shear-thinning) sont des fluides dont la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement.
- Les fluides rhéoépaississants (shear-thickening) sont des fluides dont la viscosité augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement.

Le lisier bovin est un fluide fréquemment rencontré en méthanisation, particulièrement dans le cas d'installations à la ferme. Ce fluide a un comportement rhéologique complexe qui a été étudié dans un certain nombre de publications telles que celles de Chen (1986); El-Mashad et al. (2005); Achkari-Begdouri and Goodrich (1992) qui ont montré que le lisier de vache présente un comportement non-newtonien rhéofluidifiant. Pour cela, Chen (1986) et Achkari-Begdouri and Goodrich (1992) ont utilisé un viscosimètre muni d'un système cuve/cylindre d'agitation coaxial (voir figure 1.5) et déterminé la loi rhéologique modélisant au mieux ce substrat. Leurs travaux ont concerné la modélisation du comportement rhéologique du lisier bovin tamisé en fonction de la température et du taux de matière sèche (TS). Pour atteindre les TS voulus, des dilutions des échantillons ont été effectuées. Chen (1986) a travaillé sur un échantillon de 65 mL et a montré que pour un TS < 2,8 %, le lisier bovin a un comportement newtonien ; pour un TS compris entre

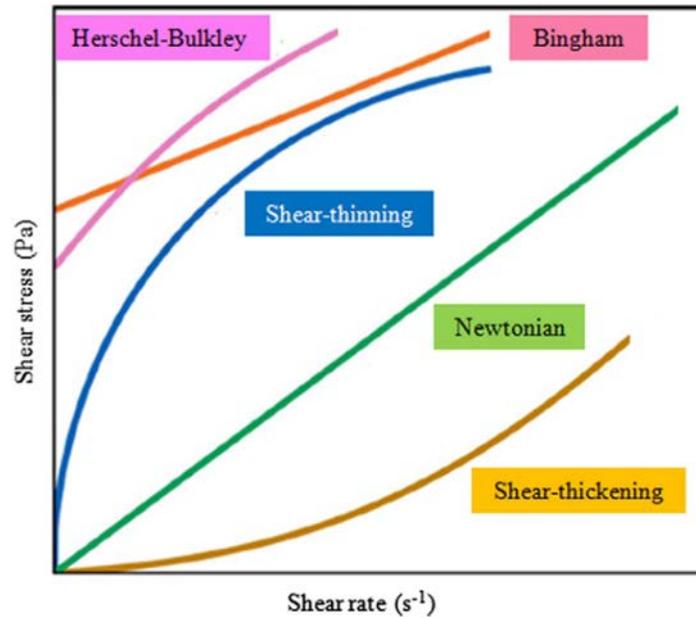


FIGURE 1.4 – Les différents types de comportements rhéologiques des fluides (Wu, 2013).

2,8 % et 4,5 %, la rhéologie du lisier bovin peut être modélisé par une loi puissance (équation 1.1 avec  $0,008 < K < 0,03 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$  et  $0,59 < n < 0,75$  suivant le TS et pour des températures entre 20 et 64 °C). Au-dessus de 4,5 % le lisier bovin a un comportement illustré sur la figure 1.6 et peut être décrit par l'équation 1.2 avec  $0,096 < K' < 7,78$  et  $0,22 < n' < 0,43$  pour  $4,5 < TS < 19,3$  %.

$$\mu = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.1)$$

$$\mu = \mu_0 \cdot \dot{\gamma} + K' \cdot \dot{\gamma}^{n'} \quad (1.2)$$

Avec  $\mu$  la viscosité (Pa.s),  $\mu_0$  la viscosité à cisaillement nul (Pa.s),  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ ),  $K$  et  $K'$  les indices de consistance ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$  et  $\text{Pa}\cdot\text{s}^{n'}$ ) et  $n$  et  $n'$  les indices d'écoulement (-).

Il est à noter que les viscosités obtenues sont alors sensiblement plus élevées que celles de l'eau.

Par ailleurs, Chen (1986) a montré que, pour un TS > 4 %,  $n$  ne variait ni avec TS ni avec la température alors que  $K$  augmentait avec TS et diminuait quand la température augmentait.

Achkari-Begdouri and Goodrich (1992) ont travaillé sur des échantillons de 120 mL ou 80 mL et une loi puissance a été appliquée dans tous les cas (équation 1.1). D'après leurs travaux,  $K$  augmente avec TS, alors que  $n$  diminue. L'explication proposée tient au fait que plus TS est grande, plus il y a d'interactions entre les particules, ces interactions sont des forces cohésives qui

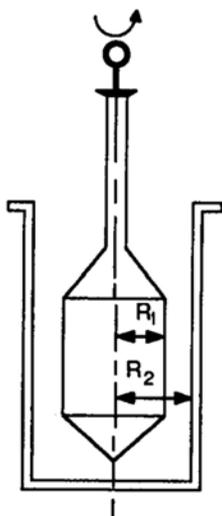


FIGURE 1.5 – Système de mesure utilisé pour les mesures rhéologiques de l'étude de Achkari-Begdouri and Goodrich (1992).

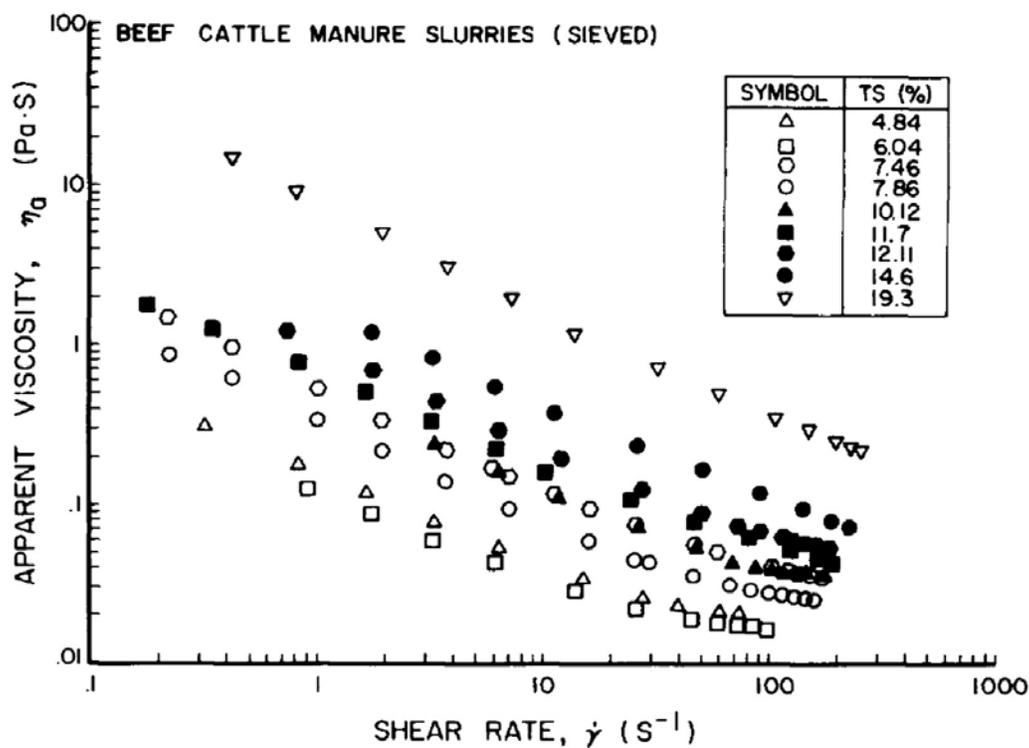


FIGURE 1.6 – Évolution de la viscosité apparente de lisier bovin filtré en fonction du taux de cisaillement en coordonnées logarithmiques pour différents TS (Chen, 1986).

renforcent la non-linéarité de la viscosité du fluide. Concernant l'effet de la température sur les paramètres,  $K$  diminue et  $n$  augmente lorsque la température augmente. L'explication peut être la même que pour l'influence du TS. Achkari-Begdouri and Goodrich (1992) ont proposé deux corrélations pour calculer  $K$  et  $n$  en fonction de TS et de la température (équations 1.3 et 1.4). Compte-tenu du nombre élevé de paramètres ajustés, ces corrélations doivent être prudemment utilisées.

$$K = (8,722 \cdot \exp(4830/T + 0,58319 \cdot TS)) \cdot 10^{-10} \quad (1.3)$$

$$n = 0,6894 + 0,0046831 \cdot (T - 293) - 0,042813 \cdot TS \quad (1.4)$$

El-Mashad et al. (2005) ont caractérisé le comportement rhéologique du lisier de vache non tamisé avec un viscosimètre de Haake. Leurs résultats sont en accord avec ceux de Chen (1986) concernant l'évolution de  $n$  avec la température. Ils ont également montré que la viscosité évolue selon une loi d'Arrhénius (équation 1.5).

$$\mu = A \cdot \exp [E_a / (R \cdot T_{abs})] \quad (1.5)$$

Avec  $A$  (Pa.s) le facteur pré-exponentiel et  $E_a$  (J/mol) l'énergie d'activation.

Pour compléter cette étude, Landry et al. (2004) ont établi une corrélation permettant de connaître la masse volumique du lisier bovin en fonction du TS (équation 1.6).

$$\rho = 0.0367 \cdot (TS)^3 - 2.38 \cdot (TS)^2 + 14.6 \cdot (TS) + 1000 \quad (1.6)$$

Le substrat utilisé dans ce travail de thèse présentera donc, a priori, des propriétés visqueuses rhéofluidifiantes. Ce type de fluide est propice à la présence de nombreux gradients (concentrations, température, etc.) s'il est agité de manière non optimale. L'injection d'un gaz dans un tel système nécessite donc une étude préalable pour concevoir un réacteur dont l'hydrodynamique permette la limitation des gradients et une bonne distribution du gaz injecté au sein du réacteur.

### 1.3 Etude de l'hydrodynamique des digesteurs anaérobies

Le mélange et l'hydrodynamique en réacteur anaérobie ont été étudiés depuis de nombreuses années, initialement par des mesures de traceurs en réacteurs. Les travaux de Verhoff et al. (1974)

parmi les précurseurs dans ce domaine, ont eu pour objectif de mesurer la proportion de volume de réacteur agité en injectant des fluorures comme traceurs, la concentration étant mesurée par une électrode ionique spécifique (Orion). Ces travaux ont été menés dans un réacteur de laboratoire et un réacteur pilote agités par injection de gaz. Cette technique continue à être utilisée dans certaines publications plus récentes telles que celle de Elnekave et al. (2006), qui a montré une absence de réelle zone morte, mais une mauvaise efficacité du mélange, réalisé par injection de gaz. Grâce à un système de traceurs, Monteith and Stephenson (1981) ont également montré qu'une mauvaise agitation appliquée dans un réacteur anaérobie pouvait diminuer le volume actif de 70 % par rapport au volume total, ce qui peut réduire considérablement le temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur et ainsi diminuer ses performances.

Keshtkar et al. (2003) ont réalisé une des premières études démontrant, par l'établissement d'un modèle mathématique, que lorsque le mélange réel s'éloigne d'un mélange idéal, les performances du méthaniseur diminuent. Ce modèle mathématique est constitué d'un modèle de cinétiques microbiennes incluant des étapes d'hydrolyse enzymatique combinées à des effets d'inhibition par le substrat, du pH et de considérations thermodynamiques. Ainsi, il a été montré que le rendement en méthane augmentait avec le degré de mélange du réacteur et qu'un réacteur parfaitement agité nécessitait un temps de séjour plus court qu'un réacteur contenant des zones mortes, pour un même rendement en méthane obtenu.

Avec l'évolution des puissances de calcul de ces dernières années, les études actuelles se sont progressivement tournées vers la simulation numérique des écoulements (CFD) pour étudier l'hydrodynamique de ces réacteurs, et plus généralement dans des réacteurs mettant en oeuvre des fluides non-newtoniens. Les publications concernées présentent des travaux avec différents types de mélange : absence de mélange (cas des lagunes) et des mélanges par recirculation de liquide, par recirculation de gaz, ou par agitation mécanique.

### 1.3.1 Méthodes CFD utilisées pour l'étude de l'hydrodynamique des digesteurs anaérobies

Les différentes publications scientifiques traitant du mélange des digesteurs par CFD n'utilisent pas toutes les mêmes modèles de simulation. Certains ont simulé un fluide newtonien, d'autres non-newtonien, certains ont travaillé en monophasique, d'autres en biphasique. Lors de l'approche multiphasique, plusieurs modèles peuvent être utilisés (modèle Euler-Euler, ou modèle Euler-Lagrange). Dans la majorité des cas, les écoulements sont considérés comme turbulents, et différents modèles de turbulences peuvent être appliqués. Il existe deux modes de simulation possible : le mode MRF (Multiple Reference Frame) ou SM (Sliding mesh), considérant un maillage glissant. Enfin, plusieurs codes CFD peuvent être utilisés. Pour les différents modes d'agitation, le modèle de turbulence le plus souvent rencontré est le modèle RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) et le logiciel de simulation le plus fréquemment utilisé est ANSYS-Fluent. Le tableau 1.2 récapitulent les méthodes de mélange étudiés, le type de fluide et les modèles de simulations utilisés pour les différents études dont les résultats seront présentées dans les sections suivantes.

### 1.3.2 Absence d'agitation mécanique et pneumatique

Fleming (2002) a été un des premiers à simuler l'hydrodynamique d'un réacteur anaérobie, à savoir une lagune couverte, par un logiciel de CFD (LagoonSim3D). Le modèle développé inclut un modèle de mouvement de fluide, de sédimentation, de production de bulles, d'entraînement des sédiments et du fluide par les bulles, de réactions biologiques et de transferts de chaleur à la fois interne à la lagune et avec l'environnement extérieur. Il permet, entre autres, de prévoir l'évolution des températures du milieu et la production mensuelle de gaz. Il établit également le lien entre la vitesse du vent et le transfert de chaleur externe. Il a permis de montrer que le volume du digesteur étudié est 2 fois supérieur au volume optimal. Ce modèle pourrait être utilisé pour prédire l'effet d'une modification du design d'un digesteur existant ou pour concevoir une nouvelle installation.

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif des modèles de simulation de digesteurs utilisés dans la littérature.

Auteurs	Propriétés du fluide	Type d'agitation	Nb de phases	Approche multiphase	Modèle de turbulence	Mode de simulation	Code CFD
Vesvikar and Al-Dabhan (2005)	Newtonien	Gaz	2	Euler-Euler	RANS (SKE)		CFX
Karim et al. (2007)	Non-Newtonien	Pompage liquide + gaz	1				COMSOL 3.2
Wu and Chen (2008)	Non-Newtonien	Pompage liquide	1		RANS (SKE)		Fluent
Meroney and Colorado (2009)	Newtonien	Pompage liquide	1		RANS (SKE)		Fluent
Latha et al. (2009)	Non-Newtonien	Bullage de gaz	2	Euler-Lagrange			Fluent
Terashima et al. (2009)	Non-Newtonien	Pompage liquide	1				CFX
Wu (2009)	Non-Newtonien	Agitation mécanique + pompage liquide	1		RANS (SKE)	MRF	Fluent
Wu (2010a)	Non-Newtonien	Agitation mécanique + pompage liquide	1		RANS (SKE)	MRF	Fluent
Wu (2010c)	Non-Newtonien	Pompage liquide	1		RANS (SKE)	MRF	Fluent
Wu (2010d)	Non-Newtonien	Pompage liquide	1		RANS (12 modèles)		Fluent
Martinez Mendoza et al. (2011)	Newtonien	Jet de liquide	1		RANS (SKE)		STAR-CCM+
Wu (2011)	Non-Newtonien	Agitation mécanique	1		RANS (6 modèles)	MRF/SM	Fluent
Wu (2012b)	Non-newtonien	Agitation mécanique	1		LES	SM	Fluent
Wu (2012a)	Newtonien	Agitation mécanique	1		RANS (k-epsilon)		Fluent
Bridgeman (2012)	Non-newtonien	Agitation mécanique	1		RANS (5 modèles)	MRF/SM	Fluent
Wu (2014)	Non-newtonien	Gaz	2	Euler-Euler			Fluent
Lopez-Jimenez et al. (2015)	Non-newtonien	Pompage liquide	1		RANS		CCM+
Karaeva et al. (2015)	Newtonien	Pompage liquide	1				COMSOL Multiphysics 3.5
Sajjadi et al. (2016)	Non-newtonien	Jet de liquide	1				Fluent

### 1.3.3 Simulation de digesteurs agités par recirculation du liquide

#### 1.3.3.1 Influence du taux de matière sèche sur l'homogénéisation des digesteurs

Certaines études telles que celles de Wu and Chen (2008), Wu (2010c), Sajjadi et al. (2016) et Terashima et al. (2009) se sont particulièrement intéressées à l'impact du TS sur l'homogénéité des réacteurs. Wu and Chen (2008) ont travaillé avec du lisier bovin (rhéologie modélisée par une loi puissance) dont l'agitation est assurée par une recirculation du liquide, le lisier étant prélevé latéralement dans la partie haute du réacteur cylindrique et réinjecté par le fond au milieu, tandis que Wu (2010c) a étudié le mélange dans un réacteur de forme ovoïde, agité par une recirculation interne créée par un tube dans lequel est placée une turbine (Figure 1.7). Le réacteur de forme ovoïde est également celui choisi par Terashima et al. (2009), qui ont établi les performances de mélange par mesure du temps de mélange et de l'indice d'uniformité dans un réacteur de forme ovoïde, contenant des boues diluées à plusieurs concentrations, par une mesure de la dispersion d'un traceur (solution de chlorure de lithium), d'une part, et par CFD, d'autre part.

Dans l'étude réalisée par Wu and Chen (2008), les champs de vitesses ont été simulés en faisant varier le diamètre du tube de ré-injection et la puissance injectée en modifiant la vitesse d'injection du liquide recirculé. Le réacteur a été décomposé en zones de plages de vitesses similaires. Ils ont

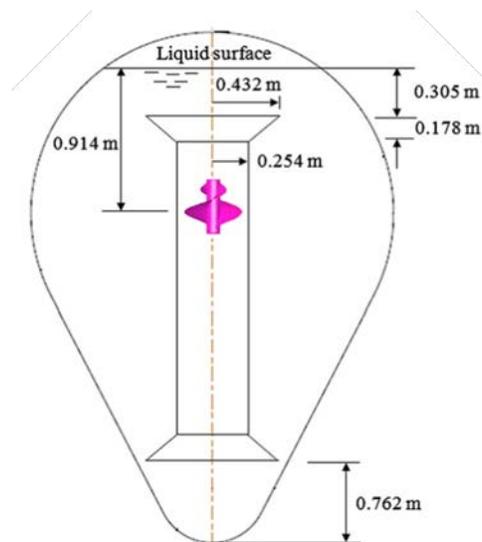


FIGURE 1.7 – Géométrie du réacteur ovoïde étudié par Wu (2010c).

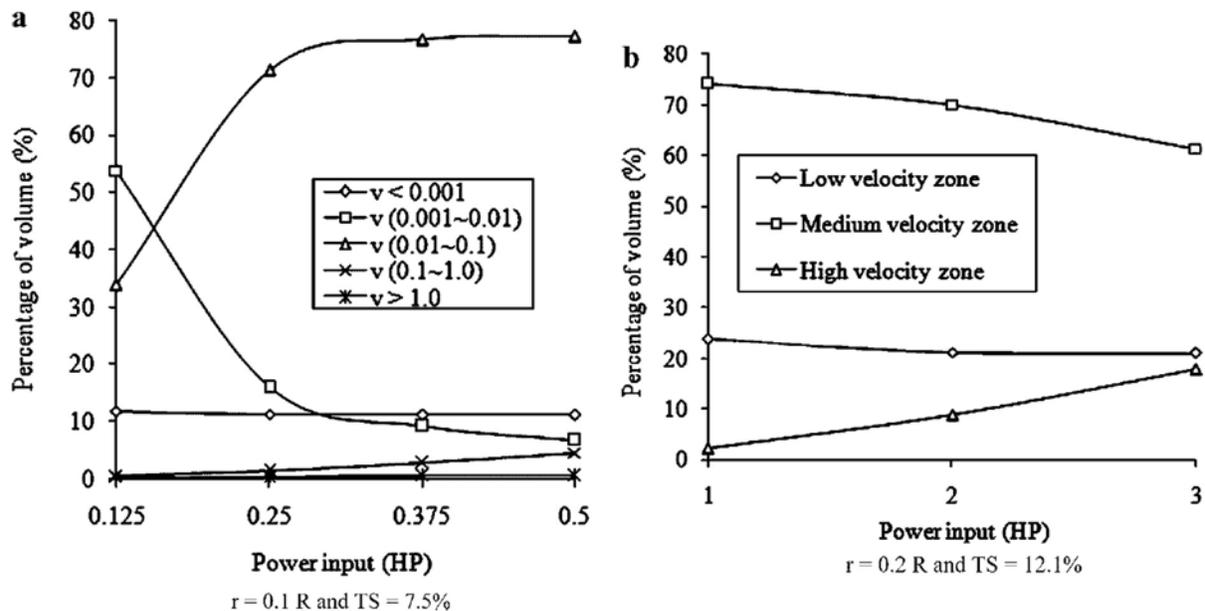


FIGURE 1.8 – Répartition des zones de vitesses en fonction de la puissance dissipée (Wu and Chen, 2008).  $r$  : rayon du tube de réinjection du liquide ;  $R$  : rayon du réacteur cylindrique. a)  $r = 0,1 \cdot R$  et  $TS=7,5 \%$  ; b)  $r = 0,2 \cdot R$  et  $TS=12,1 \%$

considéré comme zones mortes les zones où la vitesse était inférieure à  $0,001 \text{ m/s}$  ; comme zones à faibles vitesses celles dont les vitesses étaient comprises entre  $0,001 \text{ m/s}$  et  $0,01 \text{ m/s}$  ; comme zones à vitesses moyennes celles dont les vitesses étaient comprises entre  $0,01 \text{ m/s}$  et  $1 \text{ m/s}$  ; et comme zones de fortes vitesses celles présentant des valeurs de vitesses supérieures à  $1 \text{ m/s}$ . Leurs résultats (Figure 1.8) ont montré que quelle que soit la puissance dissipée, les vitesses moyennes étaient prédominantes et que la zone de faibles vitesses représente plus de  $20 \%$  du volume total du réacteur. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse d'entrée a conduit à une augmentation de la vitesse dans la zone bien mélangée, mais n'a pas permis pas la diminution du volume de la zone morte. Ils ont également montré que, pour un diamètre d'injecteur supérieur ou égal à  $0,2$  fois le diamètre du réacteur, le TS avait un impact non négligeable sur la répartition des différentes zones dans le réacteur, la proportion de la zone présentant des vitesses supérieures à  $1 \text{ m/s}$  pouvant passer de  $8,8 \%$  à  $17,0 \%$  pour une même puissance injectée, suivant le TS (Table 1.3).

La figure 1.9 présente les résultats obtenus par Wu (2010c). En accord avec les résultats de Wu and Chen (2008), il apparaît que le TS a un impact très important sur les performances de mélange. En effet, l'agitation de ce type de réacteur est efficace à faible TS, mais dès que le TS

TABLE 1.3 – Impact de la puissance d’injection et du TS sur les vitesses du fluide, pour un diamètre du tube d’injection représentant 0,2 fois le diamètre total du réacteur (Wu and Chen, 2008).

Plage de vitesses (m/s)		<0,001	0,001-0,01	0,01-0,1	0,1-1,0	>1,0
Puissance apportée = 1 HP and $v_{in} = 1.9$ m/s	TS = 0	20,8	0,5	43,1	33,1	2,5
	TS = 2,5 %	20,8	0,5	43,4	32,8	2,5
Volume (%)	TS = 7,5 %	20,8	1,1	42,9	32,8	2,4
	TS = 12,1 %	20,8	2,9	41,2	32,8	2,3
Puissance apportée = 2 HP and $v_{in} = 3.8$ m/s	TS = 0	20,8	0	1,2	61,0	17,0
	TS = 2,5 %	20,8	0	1,7	61,0	16,5
Volume (%)	TS = 7,5 %	20,8	0,1	2,4	62,0	14,7
	TS = 12,1 %	20,8	0,4	5,9	64,1	8,8
Puissance apportée = 3 HP and $v_{in} = 5.7$ m/s	TS = 0	20,8	0	0,1	50,3	28,8
	TS = 2,5 %	20,8	0	0,2	50,5	28,5
Volume (%)	TS = 7,5 %	20,8	0	1,6	51,1	26,5
	TS = 12,1 %	20,8	0,2	4,0	57,3	17,7

HP : Horse Power ;  $v_{in}$  : vitesse d’injection (m/s)

augmente au-delà de 10 %, l’agitation n’est plus efficace.

En accord avec les deux publications précédentes, Terashima et al. (2009) ont montré, sur des boues de STEP, que le TS a une importance sur l’homogénéité des réacteurs en établissant des corrélations entre le rapport temps d’homogénéisation / temps de recirculation et la concentration en boue. Ce rapport est apparu d’autant plus élevé que la concentration en boue est importante, ce qui est à corrélérer à la viscosité du fluide qui augmente lorsque la concentration en boue augmente.

Sajjadi et al. (2016) ont, quant à eux, étudié non pas la zone morte, mais la caverne (c’est-à-dire la zone agitée) formée par la recirculation dans un réacteur cylindrique. Ils ont mimé le comportement non-newtonien de boues de STEP par des solutions de xanthane à 0,3 % et 0,4 % w/w, les deux concentrations permettant l’obtention de TS différents. L’agitation a été réalisée par une injection liquide au centre d’un réacteur cylindrique par un tube vertical.

Pour étudier les performances de mélange, ces auteurs ont couplé une étude expérimentale et une étude de CFD. La présence d’une caverne bien agitée au milieu d’un fluide stagnant a été mise en évidence et la taille de la caverne créée par la recirculation a été déterminée. La rhéologie de la solution a été préalablement déterminée avec l’utilisation d’une loi puissance. L’étude expérimentale a été faite grâce à un colorant fluorescent injecté via l’alimentation ; la décoloration a été suivie par une caméra. Le mélange a été caractérisé par  $N_t$ , temps caractéristique défini comme

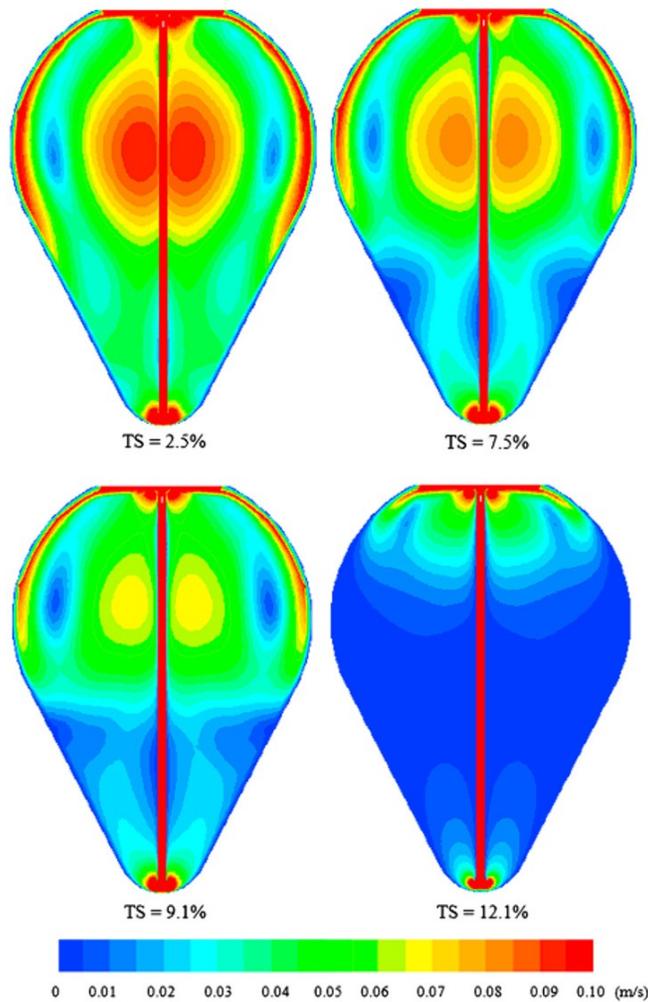


FIGURE 1.9 – Champs de vitesses obtenus par CFD à une fréquence d’agitation de la turbine de 600 rpm (Wu, 2010c).

$N_t = \frac{Q}{V}$  avec  $Q$  le débit d’injection liquide et  $V$  le volume total du réacteur. Trois régimes ont alors été mis en évidence :

- Régime 1 : Une caverne sphérique est formée autour de laquelle le fluide n’est pas agité de manière satisfaisante pour  $N_t \leq 0,8$  et  $N_t \leq 1$  pour les solutions de xanthane à 0,3 % et 0,4 %, respectivement.
- Régime 2 : Pour des valeurs de  $N_t$  intermédiaires, l’extension de la caverne se fait de manière horizontale.
- Régime 3 : L’extension de la caverne se fait de manière verticale pour  $N_t > 16,1$  et  $N_t > 20,4$  pour les solutions à 0,3 % et 0,4 %, respectivement.

Par ailleurs, le volume de la zone inactive dépend de la rhéologie du milieu. En effet, il a été

montré que, plus la viscosité du liquide augmentait, plus la transition entre les 3 régimes se faisait à grand  $N_t$ . En régime 1 et 2, les zones non actives sont deux fois plus grandes à 0,4 % qu'à 0,3 %, ce qui rejoint les résultats des publications précédemment citées concernant l'impact du TS sur l'hydrodynamique des réacteurs. Il a aussi été montré que l'augmentation de la puissance apportée par l'injection de liquide (2 à 8 W/m<sup>3</sup>) n'induisait pas forcément une diminution du volume de la zone inactive. En effet, la puissance maximale était apportée par le plus fort débit d'injection étudié, soit 2,6 L/min, alors que le volume de zone inactive minimal était obtenu pour un débit de liquide injecté de 1,3 L/min. La raison serait liée à la différence de régime d'écoulement générée par les différents débits d'injection, les transitions entre les 3 régimes précédemment cités se faisant à différents  $N_t$ .

L'ensemble de ces travaux s'accordent sur le fait que le TS a une importance capitale sur l'homogénéisation du réacteur, quelle que soit la forme du réacteur.

### 1.3.3.2 Influence du design du réacteur sur l'homogénéité du fluide

D'autres études se sont, quant à elles, concentrées sur le nombre, la place et l'angle des ré-injections de liquide. Karaeva et al. (2015) ont en effet travaillé sur l'impact de la place et du nombre des ré-injections dans le réacteur. Leurs travaux ont été réalisés avec du lisier porcin à un TS de 6 %. Deux configurations de réacteurs de 3 m<sup>3</sup> fonctionnant dans des conditions thermophiles, agités par recirculation liquide ont été comparés. Comme il est indiqué sur la figure 1.10, pour le premier réacteur, l'injection et le soutirage se font par le côté du réacteur, respectivement dans la partie inférieure, et dans la partie supérieure; le deuxième réacteur a le même système d'injection et de soutirage par le côté mais une autre injection a été ajoutée par le dessus du réacteur, au centre. Ils ont montré que, dans le cas d'un système diphasique, les particules se concentrent près des parois pour le réacteur 1 et au fond du réacteur 2. Les auteurs ont également comparé les temps de mélange des 2 configurations. Ils ont constaté que le temps de mélange du réacteur 1 était de 83 min alors qu'il n'était que de 42 min avec le réacteur 2 dans les conditions optimales. Le temps de mélange du réacteur 2 dépend aussi de la proportion hauteur/diamètre du réacteur, avec un optimum pour un ratio entre 0,7 et 1. Le nombre de ré-injections a donc une grande importance

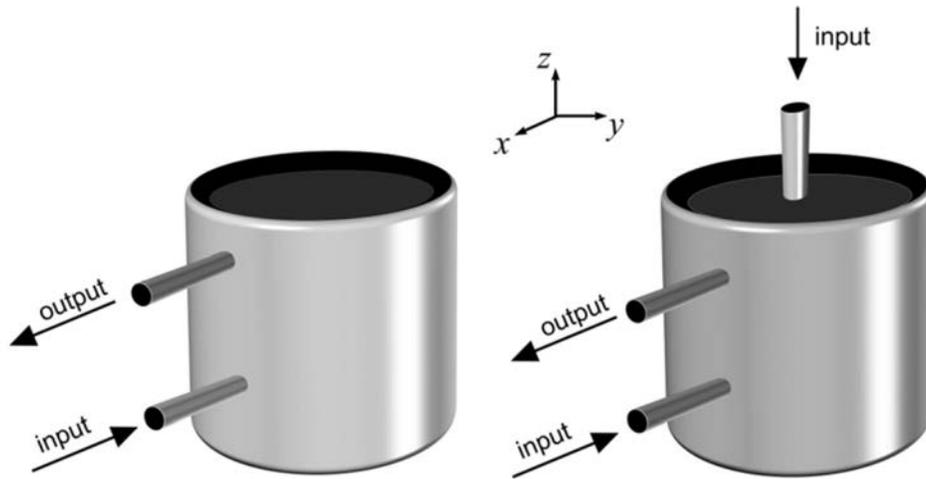


FIGURE 1.10 – Réacteurs étudiés par Karaeva et al. (2015) (Réacteur 1 à gauche; Réacteur 2 à droite).

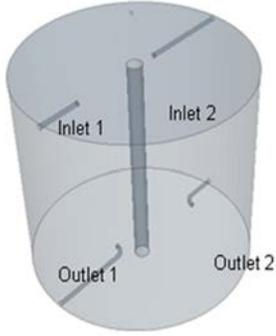
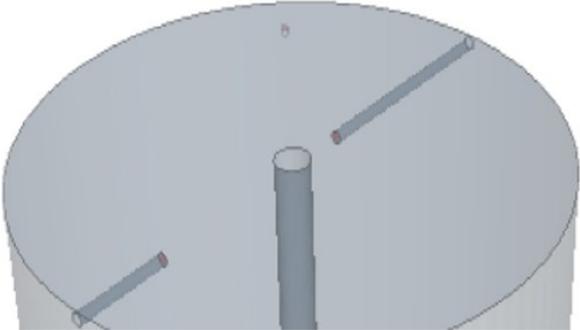
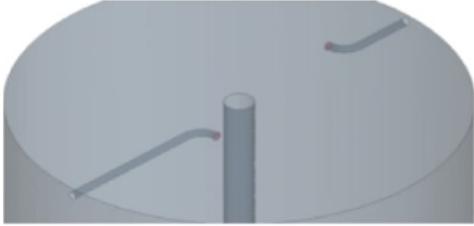
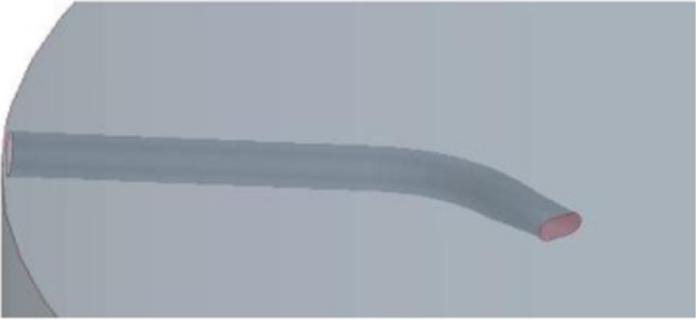
sur les performances de mélange.

Lopez-Jimenez et al. (2015) et Martinez Mendoza et al. (2011) ont étudié non pas le nombre de ré-injections, mais l'impact de la direction d'injection des recirculations sur les performances de mélange. Lopez-Jimenez et al. (2015) ont travaillé sur la simulation de l'agitation d'un réacteur anaérobie contenant des boues de STEP et dont les recirculations sont étudiées, avec deux soutirages au fond du réacteur et deux injecteurs en hauteur. Plusieurs simulations ont été réalisées avec différentes directions d'injections (radiales et tangentielles) et différentes vitesses d'injection comme présenté dans le tableau 1.4. Ces auteurs ont eux aussi divisé leur réacteur en zones selon les valeurs de vitesses du fluide et ont étudié l'étendue des zones mortes. Martinez Mendoza et al. (2011) ont quant à eux étudié les performances d'un réacteur industriel agité par réinjection de liquide, plus précisément l'effet de l'angle avec lequel l'injection est réalisée sur les profils de vitesses dans le réacteur (Figure 1.11).

Lopez-Jimenez et al. (2015) ont pu montrer que plus l'injection de liquide était tangentielle, plus la taille du volume mort diminuait. Martinez Mendoza et al. (2011) ont, eux, montré que le profil de vitesses variait effectivement avec l'angle d'injection et que la taille de la zone morte (en blanc sur la figure 1.12) devenait significative dans les cas d'injections non favorables. Dans tous les cas, les vitesses ne sont pas homogènes dans l'ensemble du réacteur.

Ces deux publications complètent celle de Karaeva et al. (2015) et s'accordent sur le fait que

TABLE 1.4 – Différentes géométries d’injection de liquide recirculé (Lopez-Jimenez et al. (2015)).

Cas	Caractéristiques	
	<p>Vue globale du réacteur Injections radiales ; soutirages tangentiels</p>	
Cas 1	Injections radiales	
Cas 2.1	Injections tangentiellees forcées	
Cas 2.2	Injection tangentiellees forcées avec différents angles et embouts pour accélérer la vitesse d’injection	
Cas 2.3	Géométrie initiale avec une augmentation du débit de 20 %	
Cas 2.4	Géométrie initiale avec une diminution du débit de 20 %	

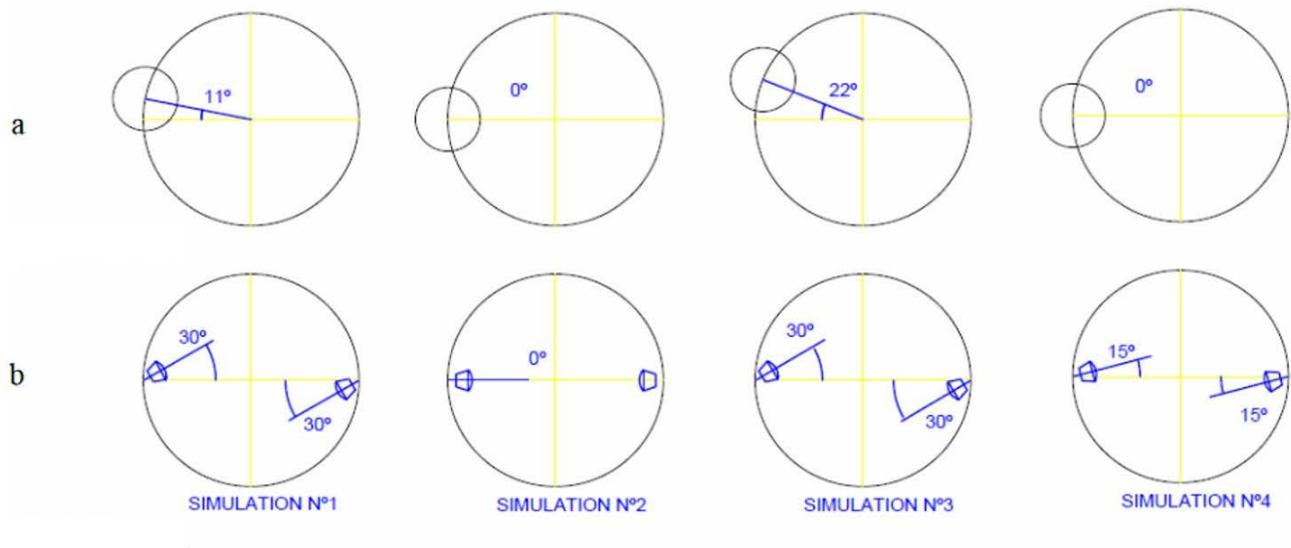


FIGURE 1.11 – Configuration des 4 réacteurs simulés par Martinez Mendoza et al. (2011). a) Vue côté droit ; b) Vue de dessus.

l'angle d'injection est un paramètre très important pour l'homogénéisation des digesteurs.

### 1.3.4 Simulation des digesteurs agités par recirculation gazeuse

L'agitation par recirculation gazeuse est un autre système de mélange étudié dans la littérature. La plupart des travaux utilisant ce type d'agitation ont étudié l'effet du mode d'injection de gaz sur les vitesses du fluide dans les réacteurs ainsi que l'étendue des zones mortes.

Hormis Latha et al. (2009) dont les travaux ont été réalisés avec une colonne à bulles, la plupart des autres travaux (Varma and Al-Dahhan, 2007; Vesvikar and Al-Dahhan, 2005; Karim et al., 2004, 2007; Wu, 2010a) ont utilisé une injection de gaz par un tube de recirculation à l'intérieur du réacteur.

Latha et al. (2009) ont en effet injecté le gaz par un injecteur situé en fond d'une colonne à bulles et comparé les vitesses en fluide newtoniens ou non-newtoniens (boues de STEP). Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent était autour de 9-10 s en fluide non-newtonien alors qu'il n'était que de 3 s en fluide newtonien. Ils ont ainsi montré que le volume des zones mortes devenait important au-delà d'une viscosité de 0,1 Pa.s.

Karim et al. (2004) et Varma and Al-Dahhan (2007) ont étudié l'hydrodynamique de leurs réacteurs à l'aide des mêmes techniques, à savoir le suivi automatisé de particules radioactives

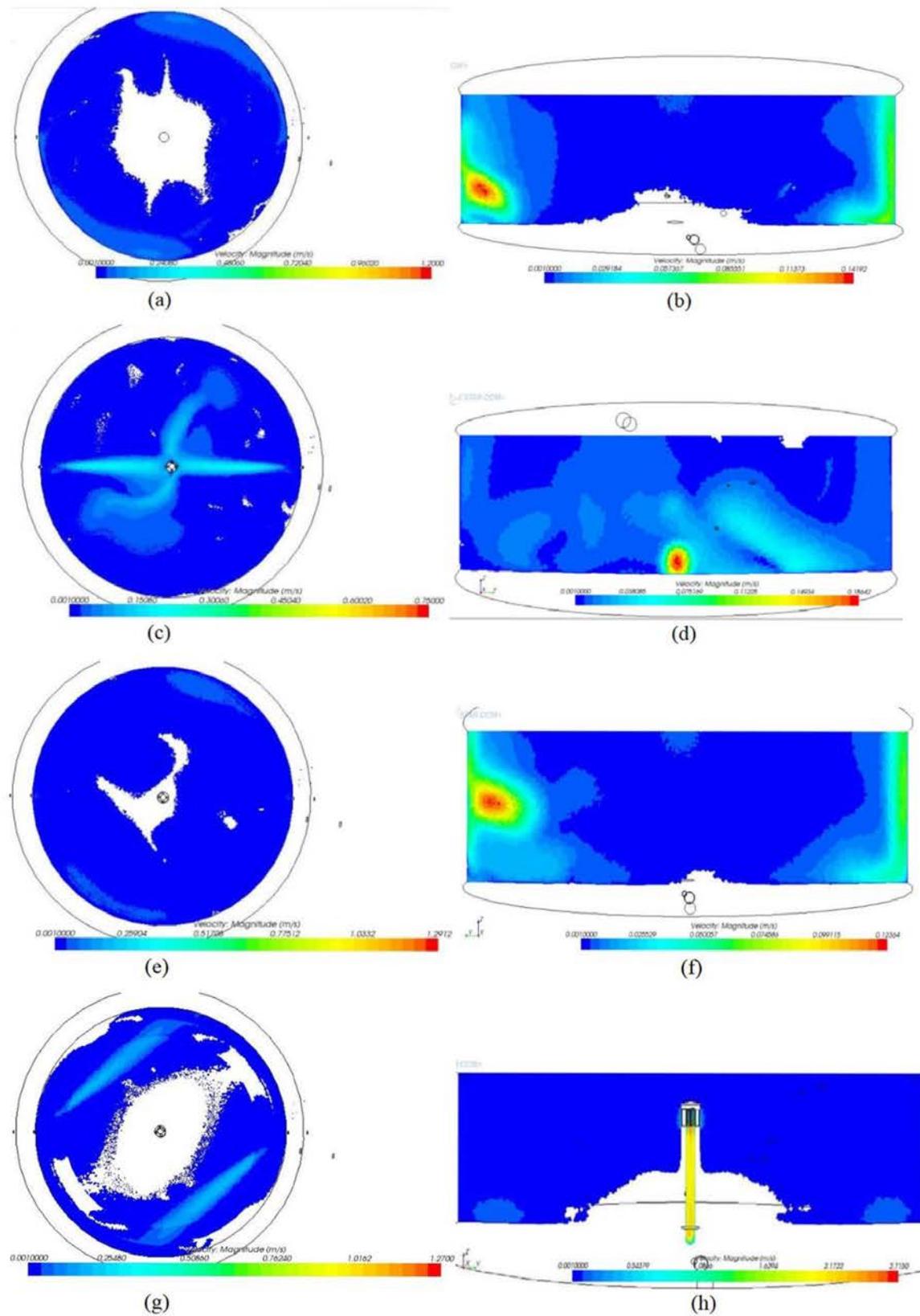


FIGURE 1.12 – Profils de vitesses obtenus par Martinez Mendoza et al. (2011) pour différentes configurations d'injections (Figure 1.11) avec a),c), e), g) les vues de dessus du fond du réacteur et b), d), f), h) les vues de coté.

(CARPT) et la tomographie assistée par ordinateur (CT).

Karim et al. (2004) ont travaillé dans un réacteur à fond plat avec une agitation assurée par un ajout de gaz à 3 débits différents à l'intérieur d'un tube de recirculation. Même si le réacteur semblait bien agité dans la partie haute, près du tube de recirculation, une zone stagnante était présente au fond du réacteur quel que soit le débit de gaz injecté. Les modifications du débit de gaz n'impactant pas la taille de la zone stagnante, ils ont conclu qu'il serait nécessaire de repenser le design du réacteur, par exemple, modifier la forme du fond du réacteur, ou changer les dimensions du tube de recirculation.

Varma and Al-Dahhan (2007) ont étudié la distribution du gaz, les vitesses du liquide et les zones mortes à l'intérieur du réacteur, et ont comparé l'hydrodynamique de réacteurs contenant du lisier bovin mélangés par l'injection de gaz via 2 types d'injecteur : un injecteur à mono-orifice et un injecteur à multi-orifices placé dans un tube de recirculation. Par rapport à l'injecteur à orifice simple, l'injection par l'injecteur à orifices multiples donnait une meilleure distribution de gaz, augmentait la recirculation du liquide diminuant ainsi le volume de la zone morte.

En plus de l'étude du système d'injection de gaz, certains travaux tels que ceux de Vesvikar and Al-Dahhan (2005) et Karim et al. (2007) ont étudié l'impact de la géométrie du réacteur, plus précisément la géométrie du fond du réacteur et l'utilisation d'une contre-pale sur l'hydrodynamique globale du réacteur.

Dans l'étude de Vesvikar and Al-Dahhan (2005), l'impact de 3 débits de gaz différents sur l'hydrodynamique d'un réacteur en eau (donc un fluide newtonien) agité par une injection d'air a été observé. Différentes configurations de fond de réacteurs ont également été étudiées (voir Figure 1.13) et pour 3 diamètres de tube de recirculation différents (4,4, 10,16 et 14,22 cm). La zone morte a été définie comme étant la zone pour laquelle les vitesses étaient inférieures à 5 % de la vitesse maximale. La vitesse maximale a été obtenue à l'intérieur du tube et à l'extérieur les vitesses étaient presque nulles. Pour une configuration de fond plat et pour un diamètre de tube de 4,4 cm, le volume de la zone morte représentait alors 59,7 % du volume total du réacteur, ce qui est très important étant donné le caractère newtonien et très peu visqueux de l'eau. A la vue de ces résultats, le débit a alors été augmenté de 28,32 L/h à 56,64 L/h puis à 84,96

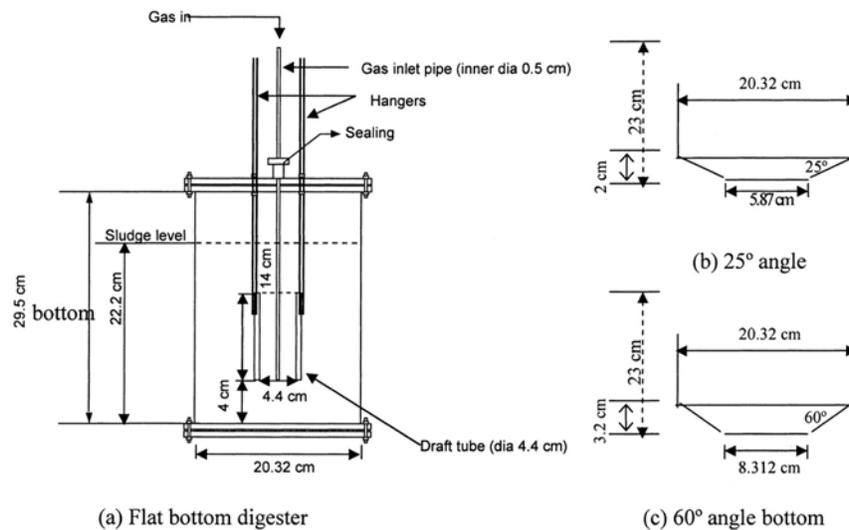


FIGURE 1.13 – Géométrie des réacteurs étudiés par Vesvikar and Al-Dahhan (2005).

L/h. L'hydrodynamique obtenue est quasiment la même pour les trois débits, ce qui rejoint les résultats de Karim et al. (2004). Lorsque le débit a été augmenté, les vitesses axiales sont apparues de plus en plus importantes à l'intérieur du tube, mais toute la partie extérieure est restée à l'arrêt, sans avoir modifié l'étendue de la zone morte. Karim et al. (2007) ont également étudié par CFD l'intérêt d'un fond présentant une pente ainsi que l'utilité d'ajouter une contre-pale dans un réacteur contenant de la boue, de comportement non-newtonien, agité par injection de gaz dans un tube de recirculation. En accord avec l'étude de Vesvikar and Al-Dahhan (2005), les résultats ont montré que l'inclinaison du fond du réacteur présentait un grand intérêt puisque la zone morte est passée de 33,6 % à 31,9 % puis à 29,6 % du volume total du réacteur lorsque le fond du réacteur est passé de plat à une pente de 25° puis à une pente de 45°. L'apport de contre-pales associées à la configuration d'un fond de réacteur à 45° a permis de diminuer par 3 la taille de la zone morte comparé à la configuration de fond plat sans contre-pale.

Wu (2010b) a étudié l'hydrodynamique d'un réacteur agité par recirculation gazeuse, le gaz étant injecté de deux manières différentes : injection libre par le fond du réacteur ou injection confinée par un tube au centre du réacteur. Il a montré que dans le cas de l'injection de gaz confiné, l'intensité du mélange n'est pas impacté par le TS, alors que pour l'injection de gaz libre, plus le TS augmentait, et plus l'intensité du mélange diminuait. Pour la même puissance injectée, à TS = 0 % et TS = 2,4 % l'injection de gaz confiné était moins efficace que l'injection de gaz libre,

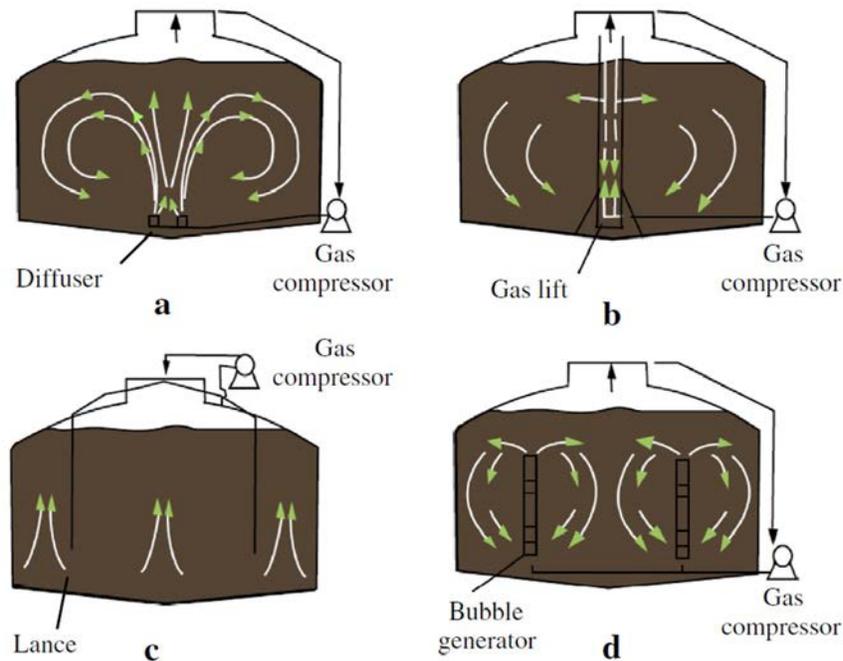


FIGURE 1.14 – Configurations des réacteurs étudiés par Wu (2014). Gaz collecté par le haut du réacteur et compressé puis injecté par a) deux diffuseurs placés à 50 cm du fond du réacteur et espacés de 1 m ; b) un injecteur placé à la base d’un tube vertical central servant à guider le gaz, l’extrémité inférieure où est placé l’injecteur étant à 50 cm du fond du réacteur ; c) deux lances verticales espacées de 6 m et dont l’extrémité inférieure est placée à 1 m du fond du réacteur, extrémité par laquelle arrive le gaz ; d) deux générateurs de bulles, chacun placé à la base d’un tube vertical servant au guidage du gaz, les deux tubes étant espacés de 6 m, l’extrémité supérieure des tubes étant placée à 1 m de la surface.

alors qu’à  $TS = 5,4 \%$  l’injection libre était moins efficace que l’injection confinée. Ces résultats sont en accord avec ceux de Wu (2014) qui a étudié le mélange par recirculation gazeuse d’un fluide non-newtonien suivant une loi puissance de paramètres  $K = 0,192 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,562}$  et  $n = 0,562$ , correspondant à un  $TS$  à  $5,4 \%$ . Quatre configurations d’injection de gaz ont été étudiées comme présentées en figure 1.14. L’injection de gaz par 2 colonnes génératrices de bulles a effectivement semblé permettre une homogénéisation convenable du réacteur, ce qui ne semblait pas être le cas pour l’injection libre par un simple diffuseur, configuration présentant des gradients de vitesses importants (voir figure 1.15). Il faut cependant remarquer que le paramètre  $K = 0,192 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,562}$  traduit un caractère peu visqueux du fluide. Il est alors possible qu’avec un indice de consistance plus élevé les résultats d’homogénéisation ne soient pas aussi bons.

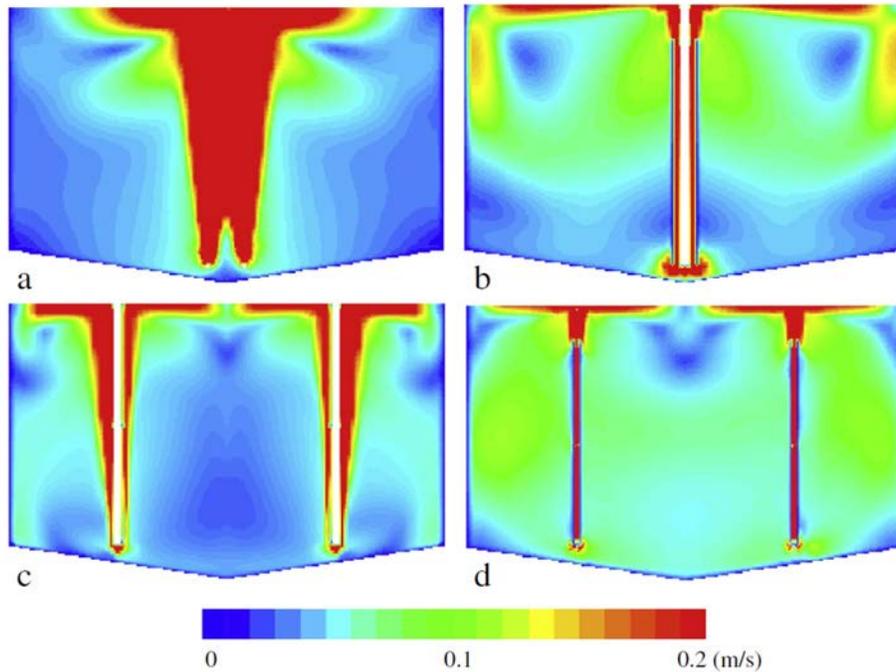


FIGURE 1.15 – Profils de vitesses obtenus dans les réacteurs simulés par Wu (2014).

Enfin, ces publications s'accordent sur différents points tels que l'inefficacité de l'augmentation du débit de réinjection de gaz sur l'étendue des zones mortes, sur l'efficacité de l'injection du gaz dans un tube plutôt que par un simple diffuseur, et sur l'intérêt d'avoir un fond de réacteur présentant un angle plutôt qu'un fond plat.

### 1.3.5 Agitation mécanique

La technologie la plus classique pour agiter les réacteurs est un système d'agitation mécanique. Plusieurs publications présentent des travaux de CFD sur des digesteurs anaérobies agités mécaniquement.

Une agitation classique par une ou plusieurs turbines Rushton a été étudiée dans des travaux tels que ceux de Wu (2010a) et Bridgeman (2012). Wu (2010a) a, en effet, étudié le temps de mélange dans un réacteur de 2,5 L agité par une turbine Rushton en présence de contre-pales pour différents TS. Il a noté que le temps de mélange dépend de la position de l'injection initiale et surtout du TS. De manière attendue, le temps de mélange augmente avec TS même si ne devient plus vrai lorsque tout le réacteur est en conditions turbulentes ( $Re > 20000$ ) auquel cas le TS n'a alors plus d'impact significatif sur le temps de mélange. Bridgeman (2012) a, lui, étudié l'hydrodynamique d'un réacteur de boues de STEP agité par 2 turbines Rushton à 6 pales. Comme le montre la figure

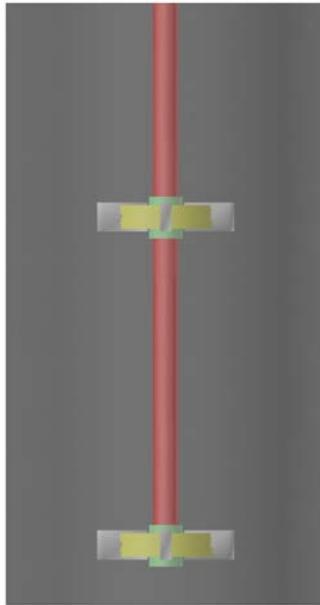


FIGURE 1.16 – Géométrie du réacteur étudié par Bridgeman (2012).

1.16, les 2 turbines sont sur le même axe vertical au milieu du réacteur. Les profils de vitesses pour différents TS et différentes fréquences d'agitation ont été étudiés. Une zone morte a été définie comme étant l'ensemble des zones dont la vitesse est inférieure à 5 % de la vitesse maximale dans le réacteur. Bridgeman (2012) a constaté que, plus TS était important, plus les vitesses étaient faibles, ce qui est en accord avec les résultats de Wu (2010a) puisque la diminution des vitesses conduit à une augmentation du temps de mélange. Sur la figure 1.17 on peut voir que dès que  $TS > 2,5 \%$ , la double turbine devient moins efficace. Par ailleurs, il a aussi été montré que, pour un TS de 5,4 %, augmenter la vitesse d'agitation produit une diminution de l'étendue de la zone morte. Le réacteur a pu être découpé en 3 zones :  $v < 0,02$  m/s ;  $0,02 < v < 0,1$  m/s ;  $v > 0,1$  m/s. A agitation constante, l'augmentation du TS a conduit à une augmentation de l'étendue de la zone où  $v < 0,02$  m/s alors que la zone  $v > 0,1$  m/s est restée relativement stable (20 à 24 % du volume du réacteur), la zone la plus agitée s'est trouvée à proximité de la turbine et son étendue n'a pas varié de manière significative quand le TS a augmenté.

Une autre turbine classique souvent utilisée, et étudiée par Wu (2012b), est l'hélice à 3 pales inclinées. Le mélange d'un digesteur anaérobie utilisant le lisier bovin à 5 % de matière organique comme matière première a ainsi été étudié dans un réacteur agité par une hélice à 3 pales à une fréquence de 500 rpm (figure 1.18). Les lois rhéologiques utilisées ont été calculées par les

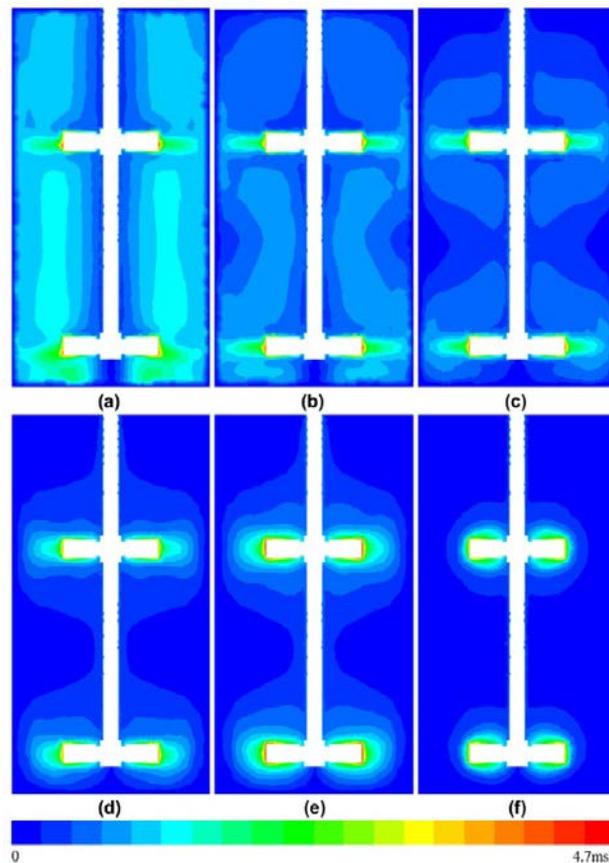


FIGURE 1.17 – Profils de vitesses observés par Bridgeman (2012) à une fréquence d’agitation de 100 rpm pour des TS de a) 0 % (eau) b) 2,5 % c) 5,4 % d) 7,5 % e) 9,1 % d) 12,1 %.

corrélations établies par Achkari-Begdouri and Goodrich (1992). Les valeurs maximales de vitesses du fluide sont de 0,5 m/s à proximité immédiate des pales. Par contre, en s’éloignant de celles-ci, les vitesses du fluide diminuent jusqu’à devenir nulles dans la partie supérieure du réacteur (Figure 1.19). Ce système d’agitation ne semble donc pas adapté à l’homogénéisation d’un tel fluide.

D’après les résultats de ces deux dernières publications, l’utilisation de turbines classiques telles que les turbines Rushton ou les hélices à pales inclinées ne semblent pas adaptées à l’agitation de digesteurs ayant une matière première à fort TS.

Wu (2009) et Wu (2012a) ont, quant à eux, étudié l’influence du nombre et du placement des turbines en réacteur sur la mise en mouvement du fluide. Wu (2009) a étudié (i) 2 turbines placées chacune dans deux tubes d’aspiration externes (ii) deux turbines placées dans les coins supérieurs du réacteur (iii) une turbine placée dans un tube d’aspiration au centre du réacteur (iv) une turbine simple placée au centre du réacteur. A faible TS, l’agitation par une turbine simple au centre du

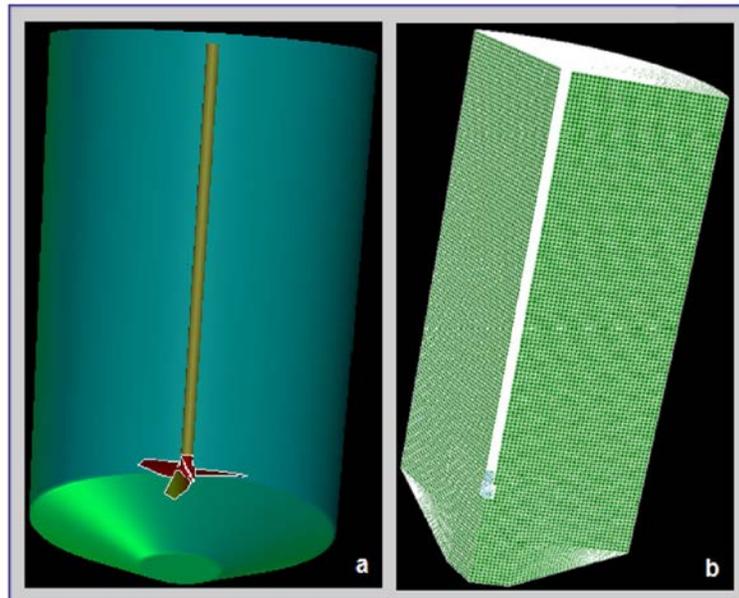


FIGURE 1.18 – Géométrie du réacteur étudié par Wu (2012b) ; a) design de l'agitation b) maillage 3D du réacteur.

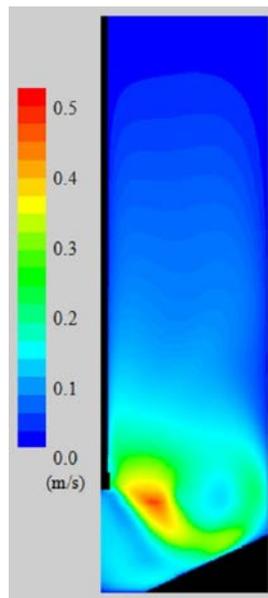


FIGURE 1.19 – Profil de vitesses obtenu dans le réacteur de Wu (2012b), agité par une turbine à 3 pales .

réacteur semble optimale, alors qu'à plus fort TS (comportement non-newtonien), la présence de plusieurs turbines semble nécessaire. Wu (2012a) a comparé des digesteurs cylindriques et des digesteurs rectangulaires agités par des turbines situées à différents endroits dans le réacteur et suivant différents angles. Les résultats ont montré que l'augmentation de l'inclinaison de la turbine vers le fond du réacteur favorise la création d'un tourbillon et permet de prévenir la sédimentation de particules au fond du réacteur. De plus, une étude de sensibilité a été effectuée dans le digesteur cylindrique en plaçant plusieurs turbines en différents endroits, avec différents angles. Comme il est montré sur la figure 1.20, le nombre de turbines et leur positionnement ont un fort impact sur les profils de vitesses, sur la vitesse moyenne et sur l'homogénéité des vitesses dans le réacteur. Ces deux publications s'accordent donc sur le fait que la multiplication des turbines permet une meilleure homogénéité dans le réacteur qu'une turbine simple.

### 1.3.6 Synthèse

Trois modes de mélange sont utilisés pour l'homogénéisation des digesteurs anaérobies : recirculation gazeuse, recirculation liquide et agitation mécanique. L'efficacité du mélange dépend de plusieurs paramètres dépendant soit du substrat utilisé, soit de la configuration du digesteur. Le paramètre important à prendre en compte en ce qui concerne le substrat est le TS : plus le TS est élevé, plus l'homogénéité du réacteur est difficile à obtenir. En ce qui concerne la configuration des réacteurs, l'homogénéité dépend des positions des recirculations du liquide ou du gaz, des positions et du nombre des agitateurs mécaniques ainsi que la forme du fond du réacteur.

L'ensemble des études précédemment citées ont montré que l'utilisation d'un agitateur classique pour mélanger ces fluides de rhéologie complexe ne permet pas une agitation satisfaisante de l'ensemble du réacteur. Bertrand et al. (1999); Carreau et al. (1993); Dieulot et al. (2002) qui ont intensivement étudié le mélange de fluides visqueux non-newtoniens sont arrivés à la conclusion que les agitateurs de proximité (agitateur dont le diamètre est proche de celui du réacteur) permettent un meilleur mélange des fluides visqueux que les turbines classiques. Le ruban hélicoïdal est par exemple un agitateur qui permettrait une bonne homogénéisation de la phase liquide. Ce type d'agitateur est aujourd'hui souvent rencontré dans les industries agro-alimentaires où les fluides

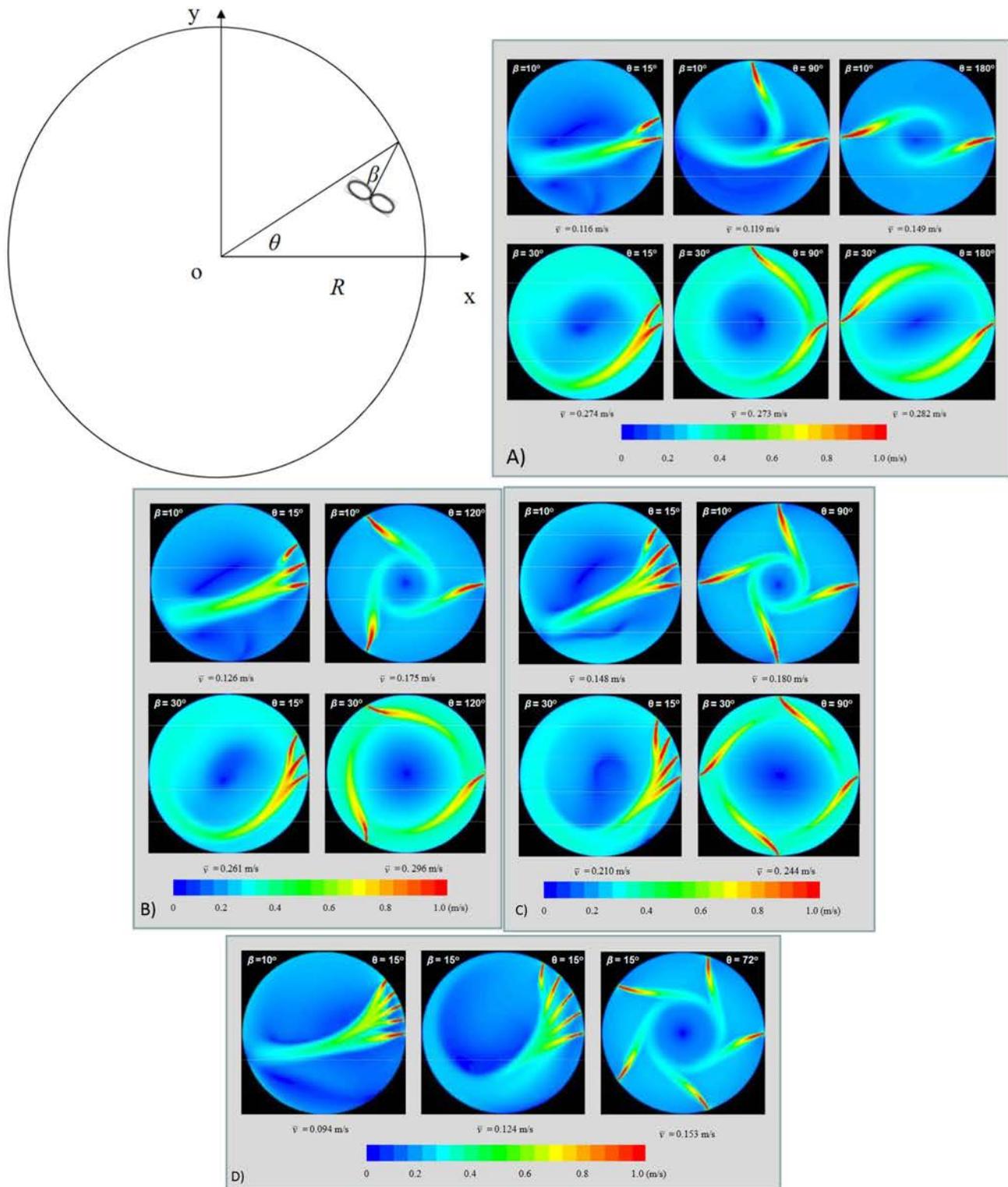


FIGURE 1.20 – Profils de vitesses obtenus par Wu (2012a) pour différents nombres de turbines et différents angles d'inclinaison  $\beta$  et  $\theta$ . A) 2 turbines ; B) 3 turbines ; C) 4 turbines ; D) 5 turbines.

non-newtoniens sont très nombreux. Micheau et al. (1991) ont également utilisé ce type d'agitateur pour des cultures de bactéries produisant du scléroglycane, polymère donnant des propriétés visqueuses au milieu de culture.

## 1.4 Impact de l'hydrodynamique du digesteur sur la production de biogaz

L'analyse et la modélisation des capacités de mélange des digesteurs anaérobies sont certes nécessaires mais ne sauraient finalement suffire sans leur couplage à des études cinétiques de production de biogaz. Ce champ de recherche est généralement simplifié en une « étude de l'impact de l'agitation », cette dernière étant dans la grande majorité des travaux alors caractérisée globalement par la fréquence d'agitation de l'agitateur mécanique ou par le débit de recirculation de la phase liquide. Plus rares sont les études proposant une caractérisation locale de l'hydrodynamique locale couplée à la quantification des performances du procédé.

Une des premières études à s'interroger sur l'impact de l'agitation sur la production de biogaz est celle de Stafford (1982) qui a étudié la production de biogaz produit dans des réacteurs de 3 L de boues de STEP agités mécaniquement par des turbines de fréquences fixées entre 140 rpm et 1000 rpm. Il a montré que l'augmentation de la vitesse d'agitation ne permet pas d'augmenter le rendement en biogaz. Il a été également remarqué qu'aux plus hautes valeurs de fréquences d'agitation, la production de biogaz diminuait légèrement par rapport à des fréquences d'agitation plus faibles. Cette baisse a été attribuée aux forces de cisaillement qui sépareraient les bactéries hydrolytiques de leurs substrats. Plus tard, Karim et al. (2005) ont étudié expérimentalement la production de biogaz pour 6 réacteurs agités par recirculation de gaz dans différentes conditions opératoires. Les paramètres testés étaient le débit de gaz recirculé et la hauteur du tube d'injection. En accord avec l'étude de Stafford (1982), les résultats ont montré que le réacteur non agité produit plus de méthane que les réacteurs avec recirculation de gaz. La hauteur du tube d'injection n'a apparemment aucun impact sur la production de méthane. Ils ont constaté par ailleurs une infiltration de 15 % d'O<sub>2</sub> dans le biogaz dans les réacteurs à recirculation. Il est alors possible

que la quantité de méthane produit avec recirculation soit inférieure à celle produit sans agitation à cause de cette infiltration puisque l'O<sub>2</sub> est létal pour les Archae méthanogènes. Dans le même esprit, l'étude de Kaparaju et al. (2008) a également montré qu'une agitation intermittente permet une augmentation de 7 % du rendement en méthane par rapport à une agitation continue. De plus, ils ont montré que la vitesse d'agitation optimale dépend du rapport entre la quantité de substrat et l'inoculum.

En revanche, les résultats de Hoffmann et al. (2008); Bridgeman (2012); Karim et al. (2005b,a) ont montré qu'à faible TS, la fréquence d'agitation n'a pas d'impact sur la production de biogaz. En effet, Karim et al. (2005b) et Karim et al. (2005a) ont étudié 4 modes d'agitation, à savoir (i) aucune d'agitation, (ii) agitation par recirculation de biogaz, (iii) agitation par une turbine mécanique, (iv) agitation par recirculation externe du fluide, avec différents TS maîtrisés par le taux de lisier apporté dans l'alimentation du réacteur. A faible TS, aucun impact de la nature de l'agitateur n'a été observé sur la production de biogaz. Cela s'explique par le fait qu'à faible TS, la convection induite par la formation de biogaz suffit à homogénéiser le réacteur. Cependant, à plus fort TS ( $TS = 10\%$ ), les réacteurs agités par recirculation externe, par une turbine, et par recirculation de biogaz produisent respectivement 29 %, 22 % et 15 % de biogaz de plus par rapport au réacteur non agité. Dans les cas de milieux à fort TS, une agitation semble donc bénéfique à la production de biogaz, ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus par Stafford (1982), Karim et al. (2005) et Kaparaju et al. (2008). Cependant, à fort TS, l'agitation par recirculation de biogaz ne semble pas suffisante pour avoir un fort impact sur la production de biogaz.

Il a également été remarqué que l'agitation au début du procédé n'est pas bénéfique à cause de l'apparition d'une baisse de pH, et donc d'une instabilité des performances qui induit un allongement de la phase de démarrage (Karim et al., 2005a). Il a été noté que le maintien d'une faible agitation pendant cette période est tout de même souhaitable afin de minimiser la stratification du milieu et l'accumulation de solides inertes. L'effet de l'agitation au démarrage du procédé a également été étudié par Hoffmann et al. (2008) et les mêmes conclusions ont été tirées, montrant qu'une agitation trop rapide au démarrage du procédé affecte négativement la production de biogaz en augmentant la production d'acides gras volatiles. Ces auteurs ont également montré,

par CFD et par expérimentation, en réacteur de 4,5 L agités entre 50 rpm et 1500 rpm, que la fréquence d'agitation de la turbine n'a pas d'impact sur la quantité et la vitesse de production de biogaz. La matière première utilisée ayant un TS relativement faible, ces résultats s'accordent avec ceux des deux études précédemment citées. Dans l'étude de Bridgeman (2012), déjà citée dans la partie concernant les simulations numériques, les auteurs ont complété leur étude par une étude expérimentale en mode batch par observation de la production de biogaz avec un substrat à TS = 2,5 % et à des fréquences d'agitation de 20 rpm, 60 rpm et 100 rpm. Il est montré que la vitesse de production de biogaz et la quantité de biogaz formée ne varient pas, quelle que soit la vitesse d'agitation. Le TS utilisé dans cette dernière étude étant de 2,5 %, les résultats sont en accord avec ceux de Karim et al. (2005b,a) et Hoffmann et al. (2008).

La grande majorité des études d'agitation sur la production de biogaz a été réalisée en réacteur de laboratoire et peu de publications présentent l'effet de l'agitation sur la production de méthane sur des digesteurs agricoles ou industriels. L'étude de Borole et al. (2006) présente tout de même l'effet de l'agitation sur un réacteur pilote de 100 L fonctionnant avec du lisier bovin. Le mode d'agitation choisi dans cette étude est une recirculation de gaz. Sur 70 jours d'étude, les performances du digesteur privé d'agitation commencent à diminuer au bout de 30 à 50 jours, alors que le réacteur agité produit convenablement pendant les 70 jours. A ce niveau d'échelle, l'agitation est donc incontestablement nécessaire (Figure 1.21).

## 1.5 Diversité des populations microbiennes au sein d'un digesteur anaérobie

Les espèces de microorganismes responsables de la production de biogaz en digesteurs anaérobies sont très nombreuses et leur caractérisation fait actuellement l'objet d'un nombre croissant de publications.

Les quatre étapes de la dégradation des substrats jusqu'à la production du méthane sont réalisées par des groupes de microorganismes différents. Les étapes d'hydrolyse, d'acidogénèse et d'acétogénèse sont réalisées par des bactéries tandis que la méthanogénèse est réalisée par des

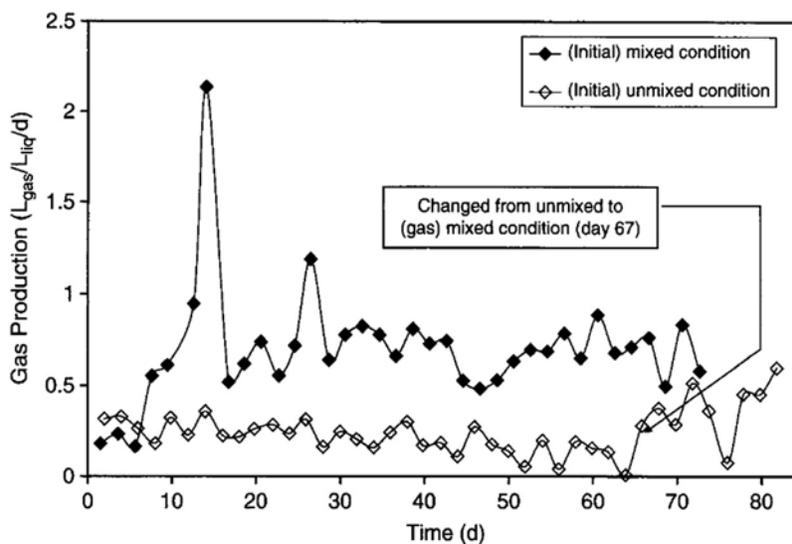


FIGURE 1.21 – Influence de l'agitation sur la production de biogaz en réacteur pilote de 100 L (Borole et al., 2006).

Archea anaérobies strictes. De nombreuses études des populations microbiennes ont été réalisées dans le but de mieux comprendre le fonctionnement des digesteurs anaérobies et le rôle des bactéries et Archae dans la dégradation des substrats.

Même si beaucoup de séquences de gènes trouvées dans les études de populations restent encore inconnues (Nelson et al., 2011; Lee et al., 2012; Smith et al., 2014; Zakrzewski et al., 2012), les études s'accordent sur le fait que le nombre et la diversité des bactéries sont bien supérieures à ceux des Archae (Cardinali-Rezende et al., 2009; Ziganshin et al., 2011; Lu et al., 2013; Sundberg et al., 2013) que ce soit dans les méthaniseurs utilisant des boues de STEP, des déchets agricoles ou des déchets ménagers. Cardinali-Rezende et al. (2012) ont trouvé une proportion de 85 % de bactéries pour 15 % d'Archae, Guo et al. (2015) ont, quant à eux, trouvé une proportion de 93 % pour les bactéries contre 5,6 % pour les Archae.

Les Archae méthanogènes peuvent être classées en 2 grandes catégories : les Archae hydrogénotrophes et les Archae acétotrophes, dont les voies métaboliques sont en figure 1.22. Les Archae hydrogénotrophes utilisent l'hydrogène et le CO<sub>2</sub> pour former le 5-Methyl-THMPT, avant de synthétiser le méthane. Par contre, les Archae acétotrophes utilisent l'acétate comme molécule de départ pour former le même précurseur que celui des hydrogénotrophes, le 5-Methyl-THMPT, qui, de la même manière

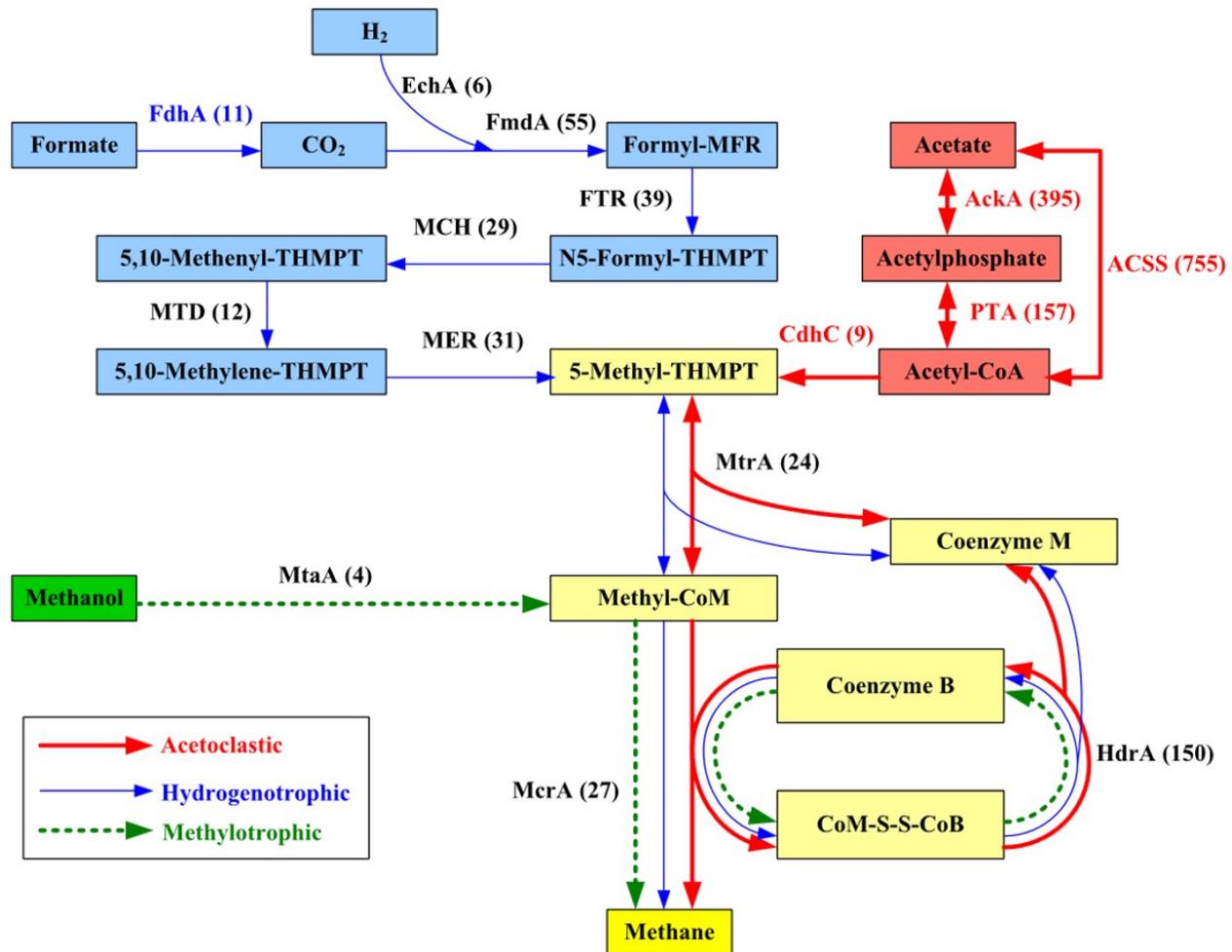


FIGURE 1.22 – Voies métaboliques présentes chez les Archae méthanogènes (Guo et al., 2015). Voie des Archae méthanogènes acétotrophes en rouge; Voie des Archae méthanogènes hydrogénéotrophes en bleu; Voie des Archae méthanogènes méthylo-trophes en vert; FdhA : glutathione-independent formaldehyde dehydrogenase; EchA : hydrogenase subunit A; FmdA : formylmethanofuran dehydrogenase subunit A; FTR : formylmethanofuran-tetrahydromethanopterin N-formyltransferase; MCH : methenyltetrahydromethanopterin cyclohydrolase; MTD : methylenetetrahydromethanopterin dehydrogenase; MER : coenzyme F420-dependent N5, N10-methenyltetrahydromethanopterin reductase; MtrA : tetrahydromethanopterin S-methyltransferase; MtaA : [methyl-Co(III) methanol-specific corrinoid protein] : coenzyme M methyltransferase; McrA : methyl-coenzyme M reductase alpha subunit; AckA : acetate kinase; ACSS : acetyl-CoA synthetase; PTA : phosphate acetyltransferase; HdrA : heterodisulfide reductase subunit A; CdhC : acetyl-CoA decarbonylase/synthase complex subunit beta

est transformé en méthane.

Les voies préférentielles des principales Archae trouvées en digesteur anaérobie sont récapitulées dans le tableau 1.5. On constate que la diversité des Archae hydrogénéotrophes est bien supérieure à celle des acétotrophes.

TABLE 1.5 – Voies métaboliques préférentielles pour les principaux ordres d'Archae rencontrés en digestion anaérobie.

Ordre	Genre	Hydrogénotrophe	Acétotrophe
<i>Methanosarcinales</i>	<i>Methanosaeta</i>		x
	<i>Methanosarcina</i>	x	x
<i>Methanomicrobiales</i>	<i>Methanoculleus</i>	x	
	<i>Methanoregula</i>	x	
	<i>Methanospirillum</i>	x	
	<i>Methanolintea</i>	x	
	<i>Methanogenium</i>	x	
<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanobrevibacter</i>	x	
	<i>Methanosphaera</i>	x	

Les figures 1.23 et 1.24 présentent un exemple du degré de parenté des principales bactéries et Archae majoritairement présentes en digesteur agricole (Jaenicke et al., 2011). La préférence des Archae entre la voie acétotrophe et la voie hydrogénotrophe y est également représentée, ainsi que leur proportions respectives. Le premier arbre phylogénétique regroupe les espèces responsables de la dégradation des substrats; le second regroupe les espèces responsables de l'acétogénèse et de la méthanogénèse. Parmi les bactéries impliquées dans la dégradation des polysaccharides et dans l'acétogénèse, les phylum majoritaires sont d'abord *Firmicutes* dont la classe *Clostridia* est la plus importante, puis *Proteobacteria*, avec une majorité de *Gammaproteobacteria*. Parmi les Archae, la classe des *Methanomicrobia* est majoritaire, avec une majorité de l'ordre des *Methanomicrobiales*.

Karakashev et al. (2005) ont également mis en évidence les principaux ordres et familles d'Archae présents en digesteur anaérobie en précisant leur température idéale de croissance et leur substrat principal. Parmi eux, seul *Methanosarcinales* est acétotrophe (Figure 1.25), les autres utilisent l'hydrogène et le dioxyde de carbone.

L'ensemble de ces microorganismes se développe en différentes proportions en fonction des conditions opératoires, notamment du substrat et de la température.

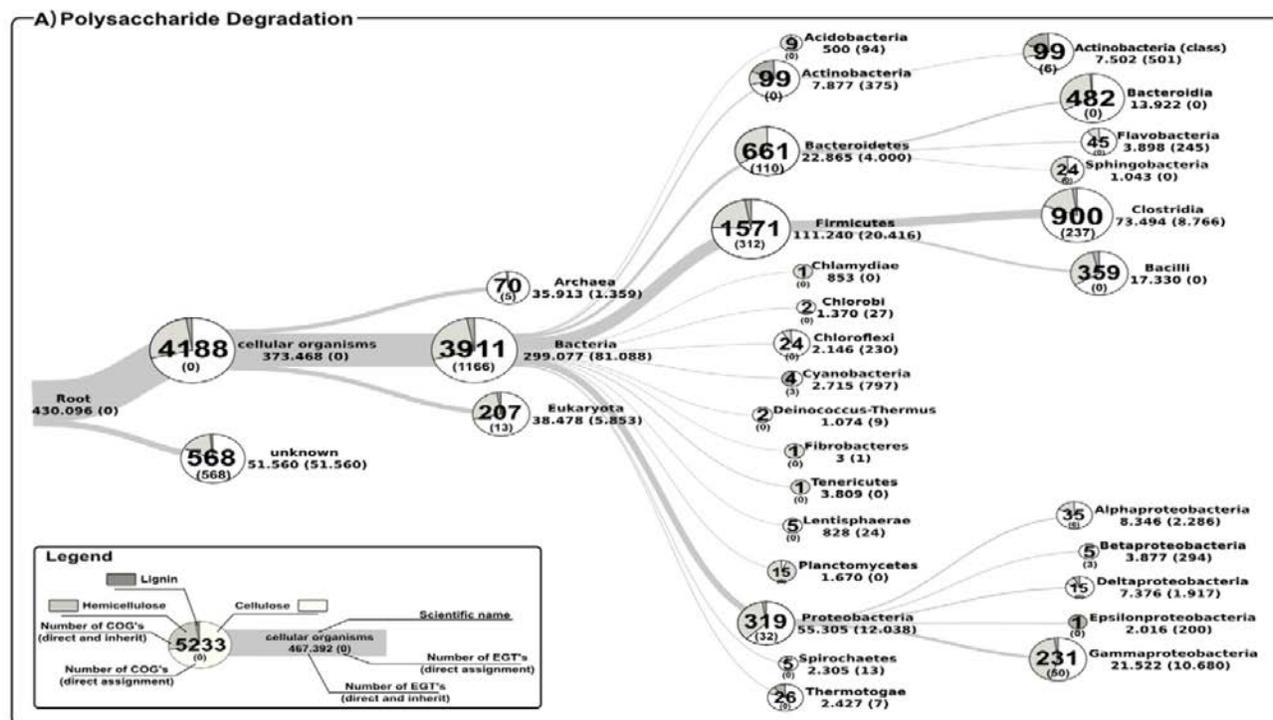


FIGURE 1.23 – Arbre phylogénétique des phylum de bactéries responsables de la dégradation des polysaccharides en digesteurs anaérobies et leurs caractéristiques respectives (Jaenicke et al., 2011). EGT's : Environmental Gene Tags ; COG's : Cluster of Orthologous Groups.

## 1.5.1 Impact du substrat sur les populations microbiennes

### 1.5.1.1 Cas des bactéries

De nombreuses espèces ont pu être mises en évidence comme en témoigne la figure 1.26 donnant un exemple de la diversité bactérienne présente dans un digesteur alimenté par des boues de STEP.

Certaines études ont démontré l'impact du type de substrat sur le nombre et la diversité des espèces présentes dans un digesteur (Li et al., 2014; Ziganshin et al., 2013). Ainsi, Lu et al. (2013) ont comparé la diversité des espèces présentes dans des digesteurs alimentés par des boues de STEP, déchets alimentaires, de la cellulose ou du xylane. Il a été montré que la diversité des bactéries dans le digesteur suit l'ordre suivant : déchets alimentaires > STEP > cellulose > xylane.

Lorsque les substrats sont des lisiers, des déchets agricoles et des déchets ménagers, une prédominance des phylum *Firmicutes*, *Bacteroidetes* et, bien que moins présent, *Proteobacteria* a été constaté (Garcia et al., 2011; Cardinali-Rezende et al., 2009, 2012; Jaenicke et al., 2011; Klocke et al., 2007; Xia et al., 2011; Kampmann et al., 2012; Li et al., 2014; Sun et al., 2013; Ros

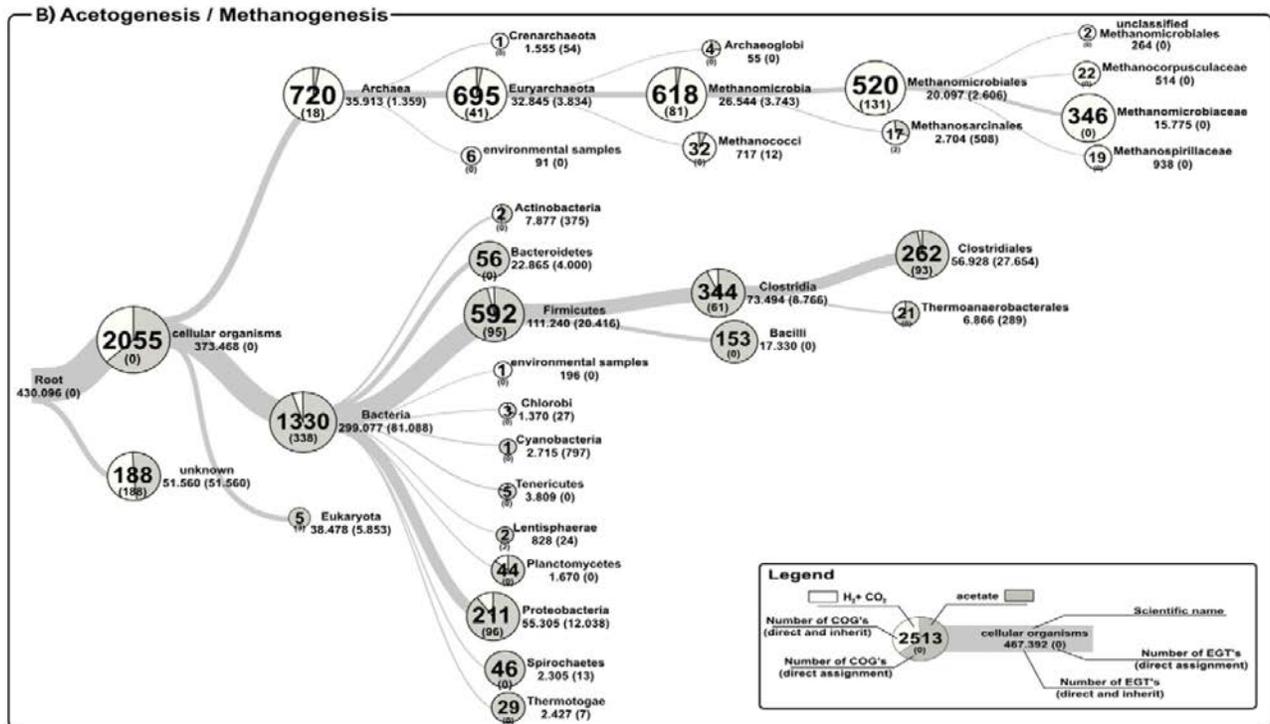


FIGURE 1.24 – Arbre phylogénétique des phylum de bactéries et Archae responsables de l'acétogénèse et de la méthanogénèse en digesteurs anaérobies et leurs caractéristiques respectives (Jaenicke et al., 2011). EGT's : Environmental Gene Tags; COG's : Cluster of Orthologous Groups.

et al., 2017). Par exemple pour un mélange de lisier de porc et de paille comme substrat, le phylum *Firmicutes* représente 47,2 % de la population bactérienne et le phylum *Bacteroidetes* 19,7 % (Li et al., 2014). Pour des déchets ménagers, la part de *Firmicutes* est de 68 % , celle de *Proteobacteria* de 23,5 % et celle de *Bacteroidetes* de 6,5 % (Cardinali-Rezende et al., 2009). Le phylum *Proteobacteria* devient souvent prédominant lorsqu'il s'agit de digesteurs de boues de station d'épuration ou plus généralement d'eaux usées (Werner et al., 2011; Lee et al., 2012; Guo et al., 2015), avec 69,5 % des séquences de l'ARN 16S du digesteur étudié par l'équipe de Chouari (Chouari et al., 2010). Les *Chloroflexi* ont également été trouvés en quantité importante dans certains digesteurs de substrats divers tels qu'un mélange de lisier bovin et de déchets huileux issus de conserverie de poisson (St-Pierre and Wright, 2014) ou de boues de station d'épuration (Riviere et al., 2009) avec des présences à 20 % et 32 % respectivement. Parmi le phylum des *Firmicutes*, la classe des *Clostridia* apparait comme la plus présente dans de nombreux cas et joue un rôle important dans l'hydrolyse des plantes fibreuses (St-Pierre and Wright, 2014). La classe des *Clostridia* joue par

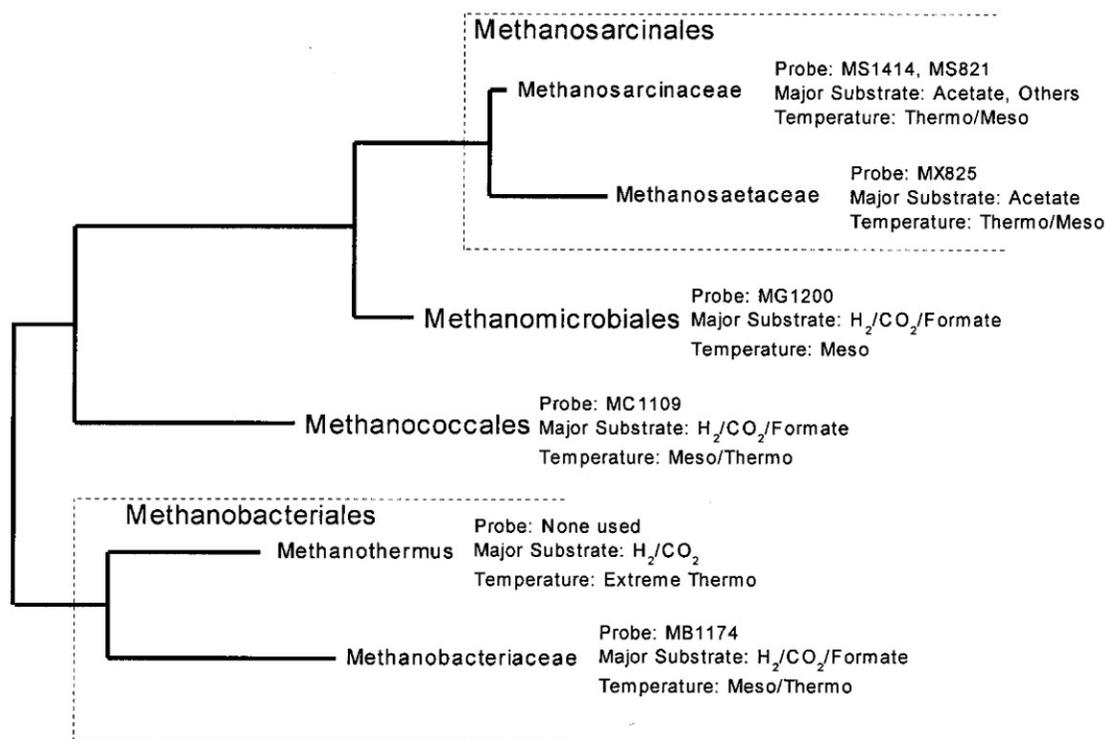


FIGURE 1.25 – Principaux ordres et familles des Archae présents en digesteurs anaérobies, principaux substrats et températures de croissance (Karakashev et al., 2005).

exemple un rôle important dans la dégradation de la cellulose (Lu et al., 2013; Schluter et al., 2008).

Les études concernant le lisier bovin comme unique substrat sont peu nombreuses. Ziganshin et al. (2013) ont étudié le lisier bovin comme référence par rapport à l'ajout comme co-substrats de différents autres éléments et dans différentes conditions opératoires. Les phylum *Firmicutes* et *Bacteroidetes* sont les plus présents.

### 1.5.1.2 Cas des Archae

En ce qui concerne les Archae, comme pour les bactéries, les phylum prédominants dépendent du type de substrat alimentant le digesteur. Karakashev et al. (2005) ont étudié d'une part les populations présentes avec du lisier et d'autre part les populations présentes avec de la boue de STEP. L'alimentation par du lisier conduit à un haut taux d'ammoniac et d'acides gras volatils conduisant à la présence majoritaire de *Methanocarcinaceae*, alors qu'avec une alimentation par des boues, les taux d'ammoniac et d'acides gras volatils sont beaucoup plus faibles, et *Metha-*

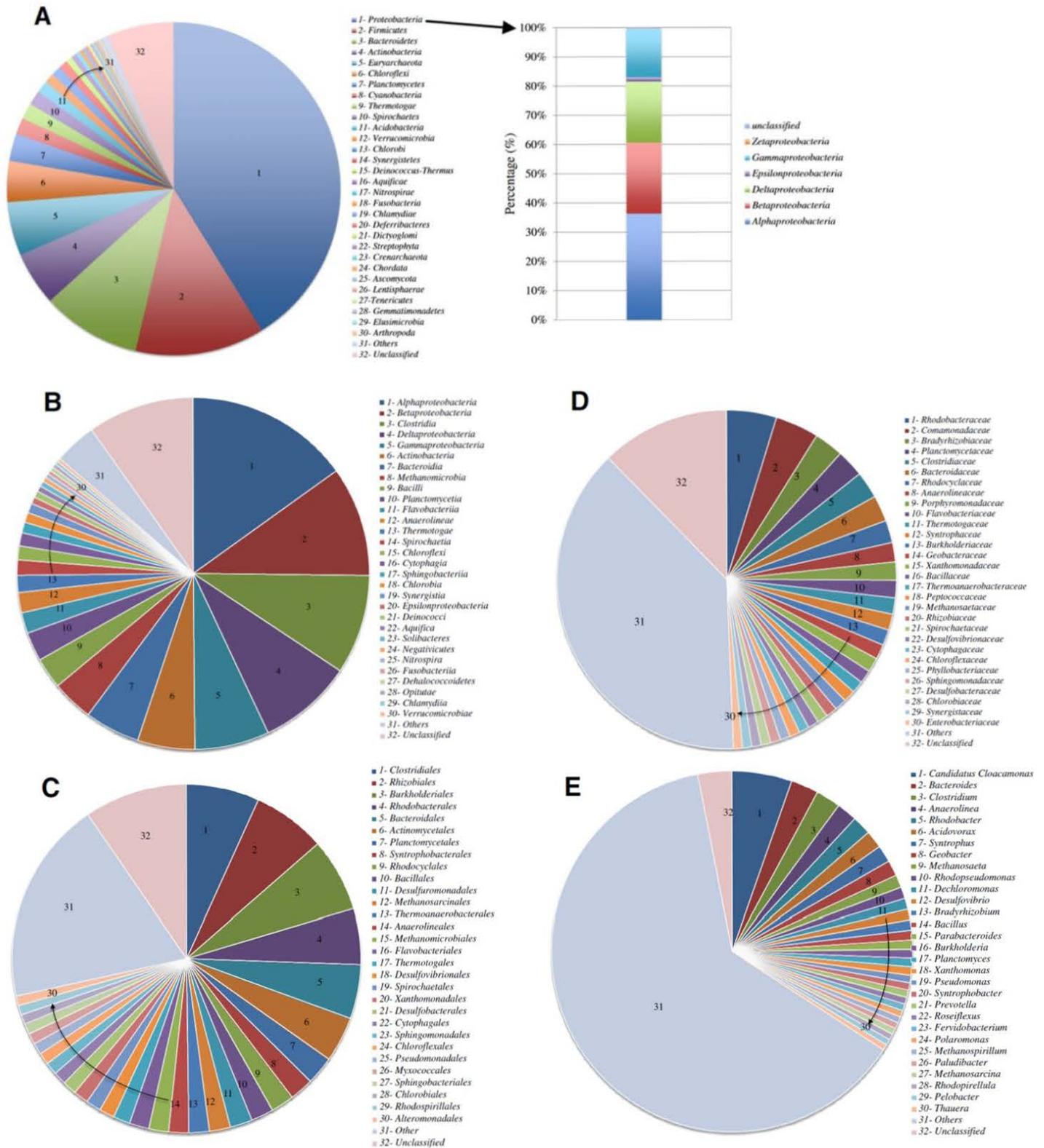


FIGURE 1.26 – Affectations taxonomique des groupes présents dans des digesteurs de boues de station d'épuration (A : Phylum ; B : Classe ; C : Ordre ; D : Famille ; E : Genre) (Guo et al., 2015).

*nocaetaceae* se retrouve prédominant. *Methanomicrobiales* et *Methanobacteriales* sont les ordres prédominants trouvés par Bergmann et al. (2010) dans un mélange de lisier de porc et de maïs ensilé avec une proportion proche de 90 %. Avec une alimentation en lisier de vache seul ou en lisier de vache mélangé à des déchets d'olives, Goberna et al. (2010) ont mis en évidence la présence de *Methanosarcina* comme genre prédominant. Globalement, *Methanosarcinales*, *Methanomicrobiales* et *Methanobacteriales* semblent les ordres les plus fréquemment rencontrés (Liu et al., 2009; Klocke et al., 2008; Nettmann et al., 2008; Zhu et al., 2011; Cardinali-Rezende et al., 2009; Krause et al., 2008; Lucas et al., 2015) et les genres les plus fréquemment rencontrés sont *Methanoculleus*, *Methanosarcina* et *Methanocaeta* (Cardinali-Rezende et al., 2012; Schluter et al., 2008).

## 1.5.2 Impact de la température du digesteur sur les populations microbiennes

### 1.5.2.1 Impact de la température sur les populations bactériennes

Les résultats d'un prélèvement en conditions mésophiles et d'un prélèvement en conditions thermophiles concernant la présence de bactéries dans du lisier seul sont en figure 1.27. Les phylum *Firmicutes* et *Bacteroidetes* sont les plus présents en conditions mésophiles, avec une répartition d'environ 10 % de *Bacteroidetes* non-classés, 10 % de *Bacteroidales* non-classés, 10 % de *Firmicutes* non-classés et 7 % de *Clostridiales* non-classés. La montée de 39 °C à 55 °C conduit à l'augmentation de la proportion de *Clostridiales* non-classées (représentant alors 35 % environ de l'ensemble des bactéries) et à une diminution de celle des *Bacteroidetes*. La température a donc un impact important sur la nature des bactéries présentes dans le digesteur.

Ce phénomène a également été remarqué par Tian et al. (2015) sur un digesteur alimenté par des boues de station d'épuration. Lors du passage de conditions mésophiles à thermophiles, une attente de 20 jours était nécessaire avant d'avoir une population stable. Ce changement de température a induit l'augmentation de la proportion des *Fervidobacterium* qui passe de 0 % à 28,5 % en 18 jours, compensée par une diminution nette des *Bacteroidetes* (Figure 1.28). La diminution de la proportion des *Bacteroidetes* a été également observée par Lebuhn et al. (2014) montrant une diminution de 36 % à 38°C à 18,2 % à 45°C et à 3,8 % à 55°C. Cette diminution est en faveur

des *Firmicutes* dont la proportion augmente de 52 % à 38°C, à 78,2 % à 45°C et à 82,7 % à 55°C pour un digesteur alimenté par de la paille.

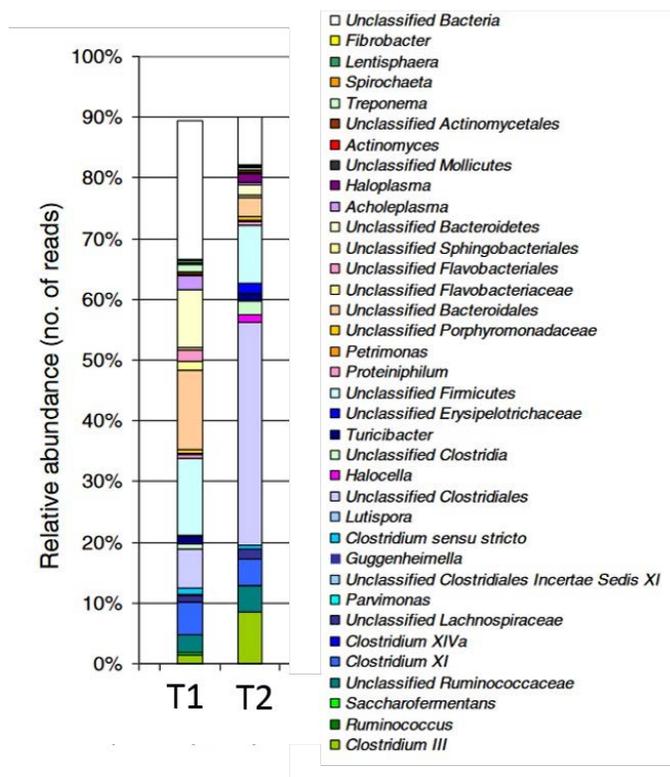


FIGURE 1.27 – Etude métagénomique des bactéries présentes dans un digesteur contenant du lisier bovin (Ziganshin et al., 2013). T1 : conditions mésophiles (39°C) ; T2 : conditions thermophiles (55°C).

### 1.5.2.2 Impact de la température sur les populations Archae

La température joue également un rôle important dans le développement des Archae (Goberna et al., 2010; Ritari et al., 2012; Tian et al., 2015; Ziganshin et al., 2013). Goberna et al. (2010) ont constaté avec du lisier de vache qu'en conditions mésophiles, le genre dominant était *Methanosarcina*, alors qu'après un passage en conditions thermophiles, les genres *Methanobacterium*, *Methanoculleus* et *Methanothermobacter* prenaient l'avantage, *Methanosarcina* étant hydrogénotrophe ou acétotrophe alors que les 3 ordres majoritaires thermophiles sont des ordres hydrogénotrophes. Ce passage d'une population majoritairement acétotrophe à une majoritairement hydrogénotrophe a également été remarqué par Ritari et al. (2012) constatant que *Methanosarcina* était très abondant en conditions mésophiles alors que *Methanobacteria* devenait plus répandu en

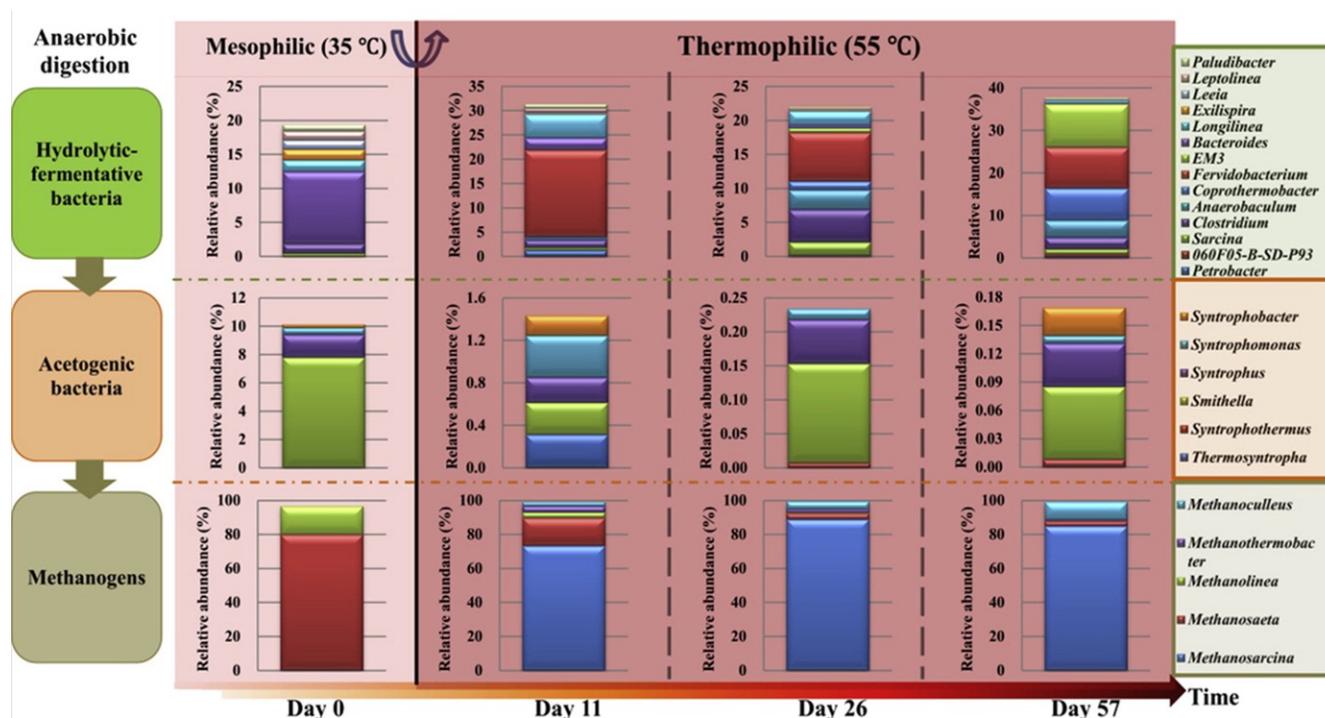


FIGURE 1.28 – Evolution des populations microbiennes lors du passage d'un digesteur de conditions mésophiles à des conditions thermophiles (Tian et al., 2015).

conditions thermophiles. Dans l'étude de Ziganshin et al. (2013), la part des Archae appartenant au genre *Methanosarcina* diminue de 89 % à 39°C à 54 % à 55°C, alors que dans le même temps, le genre *Methanoculleus*, hydrogénotrophe également, voit sa population augmenter. On peut noter également que l'étude de Tian et al. (2015) montre, en digesteur inoculé par des boues de STEP, une augmentation du genre *Methanosarcina* au détriment de celui de *Methanosaeta* lors du passage de conditions mésophiles à des conditions thermophiles (Figure 1.28), le genre *Methanosaeta* présentant à la fois des espèces acétotrophes et des espèces hydrogénotrophes, alors que, le genre *Methanosaeta* ne présente que des espèces acétotrophes. Le genre *Methanoculleus* fait également son apparition en conditions thermophiles. L'ensemble de ces études s'accordent sur le fait que le passage de mésophile à thermophile engendre un développement plus important des populations hydrogénotrophes.

En ce qui concerne plus spécifiquement les Archae présentes dans des digesteurs alimentés par du lisier bovin seul, la grande majorité appartient au genre des *Methanosarcina* (Ziganshin et al., 2013) (Figure 1.29). En passant en conditions thermophiles, la proportion de *Methanosarcina*

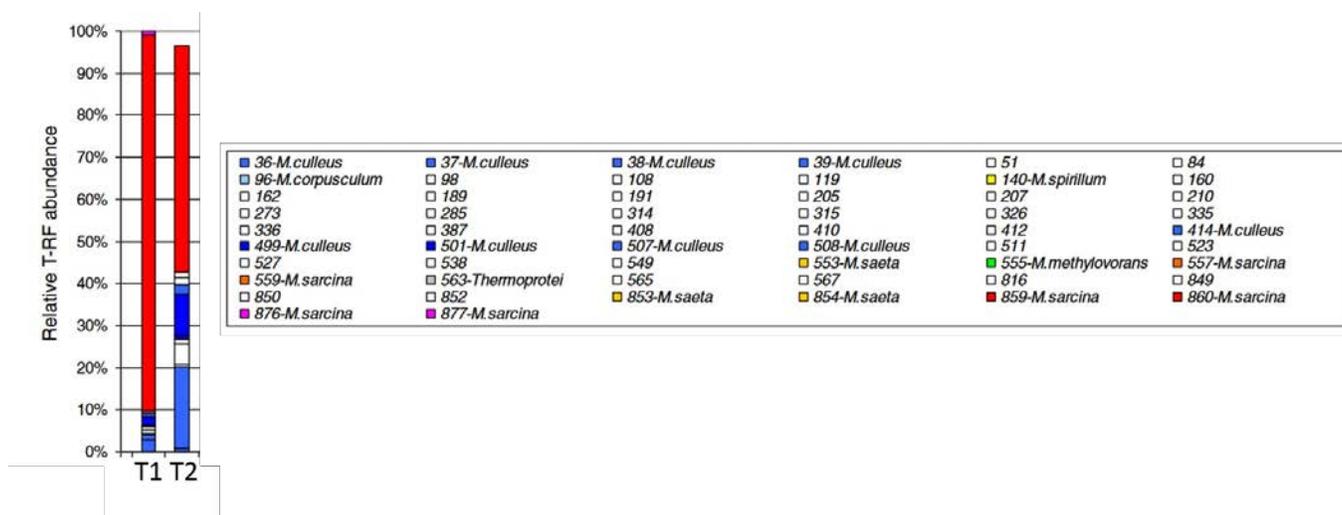


FIGURE 1.29 – Diversité des Archae dans le lisier bovin (Ziganshin et al., 2013) T1 : Conditions mésophiles (39°C) ; T2 : Conditions thermophiles (55°C).

diminue au profit de *Methanoculleus*.

### 1.5.3 Répartition entre Archae acétotrophes et d'Archae hydrogénotrophes

Certaines études ont porté sur l'évolution des populations au cours du temps depuis le démarrage d'une unité jusqu'à sa stabilisation. En milieu thermophile et à 30 % TS, Montero et al. (2008) ont montré qu'au démarrage de l'unité, les Archae hydrogénotrophes sont plus présentes que les Archae acétotrophes, avec un rapport de 11 pour 1. Ce rapport s'inverse pour atteindre 7 hydrogénotrophes pour 32 acétotrophes lorsque le digesteur est stabilisé. Les Archae hydrogénotrophes plus présentes initialement se font donc progressivement remplacer par les Archae acétotrophes.

En conditions mésophiles, toutes les études ne s'accordent pas sur le rapport entre la quantité d'Archae hydrogénotrophes par rapport à celle d'acétotrophes. L'ensemble des *Methanomicrobiales* et *Methanobacteriales* sont hydrogénotrophes, alors que le phylum des *Methanosarcinales* est divisé, avec le genre des *Methanosaeta* acétotrophes uniquement, et le genre des *Methanosarcina* à la fois hydrogénotrophes et acétotrophes. Les taux de présence de ces différents ordres étant variable d'une étude à l'autre, le rapport entre le nombre d'hydrogénotrophes et le nombre d'acétotrophes varie également. Ainsi, le tableau 1.6 reprend des exemples d'études constatant la présence majoritaire

d'Archae hydrogénéotrophes, alors que des études comme celles de Klocke et al. (2008); Garcia et al. (2011); Riviere et al. (2009); Guo et al. (2015) ont montré la présence majoritaire de *Methanosaeta*, acétotrophe (Figure 1.30).

TABLE 1.6 – Travaux constatant la présence majoritaire de phylum hydrogénéotrophes

Auteur	Substrat	Phylum principal	%
Bergmann et al. (2010)	Lisier de porc + maïs ensilé	Methanomicrobiales	82-95
Krause et al. (2008)	Maïs ensilé + seigle + lisier de poule	Methanomicrobiales	
Nettmann et al. (2008)	Lisier de vache + maïs ensilé	Methanomicrobiales	70
Zhu et al. (2011)	Lisier de porc	Methanobacterales et Methanomicrobiales	57,7 et 34,2

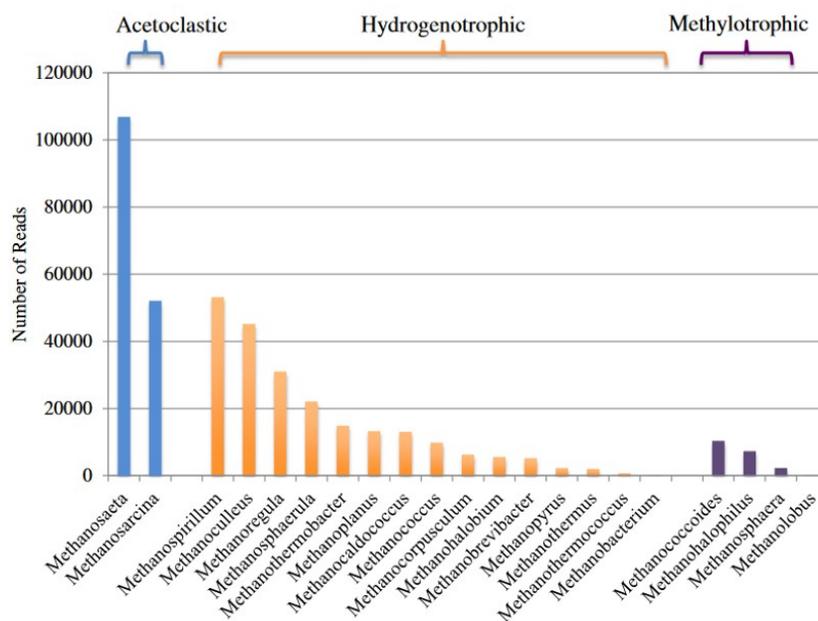


FIGURE 1.30 – Répartition des archea méthanogènes dans un digesteur de boues de station d'épuration (Guo et al., 2015).

## 1.6 Intensification de la méthanisation par injection d'hydrogène

L'injection de substrat gazeux dans un réacteur de méthanisation a fait l'objet de plusieurs publications. Hormis l'étude de Kim et al. (2013), réalisée dans un réacteur de 100 L, à partir d'un inoculum d'Archae hydrogénéotrophes, la grande majorité des études a été réalisée dans des réacteurs de faibles volumes (réacteur de laboratoire). Les gaz injectés proviennent de différentes sources telles que l'hydrolyse de l'eau, la production gazeuse de bactéries ou des gaz de cokerie, suivant les études. Tous ces gaz contiennent de l'hydrogène, gaz qui doit permettre l'augmentation du taux de méthane par rapport à celui du dioxyde de carbone grâce à l'intensification de la réaction de méthanation  $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ , catalysée par les Archae méthanogènes hydrogénéotrophes. Plusieurs paramètres influent sur l'efficacité de l'injection d'hydrogène, notamment la température utilisée et le mode d'injection de l'hydrogène.

### 1.6.1 Étude des performances de production de méthane en réacteurs agités

#### 1.6.1.1 Influence de la température sur la méthanation biologique

Bassani et al. (2015) et Luo and Angelidaki (2012) ont étudié l'impact de la température sur les performances de la méthanation biologique. Les deux études ont comparé les performances d'un réacteur en conditions thermophiles à un réacteur en conditions mésophiles. Luo and Angelidaki (2012) ont mesuré le potentiel de transformation de l' $H_2$  et du  $CO_2$  en méthane, dans des bouteilles inoculées par des boues de STEP, au démarrage de l'enrichissement (premières injections de mélange  $H_2/CO_2$ ) et en fin d'enrichissement (après 1 mois de réaction), le gaz étant injecté par un septum dans le ciel des bouteilles. Ils ont constaté une consommation totale de l'hydrogène aux deux températures, en début et fin d'expérimentation. Par ailleurs, en fin d'expérimentation, la consommation de l'hydrogène était plus rapide en conditions thermophiles qu'en conditions mésophiles, ce qui n'était pas le cas au démarrage. Dans tous les cas, une augmentation de la vitesse de consommation d' $H_2$  et  $CO_2$  a été observée entre le début et la fin de l'expérimentation. En

TABLE 1.7 – Influence de la température sur la composition du gaz de sortie suite à un apport en hydrogène dans des méthaniseurs (Bassani et al., 2015).

	Mésophile	Thermophile
CH <sub>4</sub> (%)	88,9	85,1
CO <sub>2</sub> (%)	8,8	6,6
H <sub>2</sub> (%)	2,3	8,3

revanche, Bassani et al. (2015) ont travaillé sur des réacteurs en continu, inoculés par du digestat de déjections animales et de déchets d’industries alimentaires, et ont observé une consommation de l’hydrogène plus importante en conditions mésophiles qu’en conditions thermophiles bien que la consommation du CO<sub>2</sub> soit plus faible (Tableau 1.7).

Ainsi, la différence de potentiel de consommation entre les conditions thermophiles et mésophiles observée en batch ne semble pas être en accord avec les résultats observés en réacteur continu.

### 1.6.1.2 Transfert d’hydrogène en digesteur anaérobie

Le principal problème mis en évidence par Luo et al. (2012a), Luo and Angelidaki (2012), Luo and Angelidaki (2013a) et Bassani et al. (2015) est un problème d’efficacité du transfert de l’hydrogène dans le milieu réactionnel, conduisant à la présence d’hydrogène dans le biogaz. Ces études utilisent pourtant des substrats différents (boues de STEP pour Luo and Angelidaki (2012), lisier bovin pour Luo et al. (2012a) et Luo and Angelidaki (2013a)).

Le travail de Luo et al. (2012a) a été la première étude à clairement démontrer l’impact des conditions opératoires sur l’efficacité de l’injection de l’hydrogène en modifiant la pression du mélange H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> injecté dans le ciel du réacteur et la fréquence d’agitation des réacteurs (bouteille de 118 mL). Il a été constaté qu’à 100 rpm, la vitesse de consommation de l’H<sub>2</sub> et celle de production du méthane dépend de la pression d’H<sub>2</sub>, alors qu’à 300 rpm, la vitesse de consommation d’H<sub>2</sub> et celle de production du méthane sont indépendantes de la pression en H<sub>2</sub> (Figure 1.31). Cela signifie qu’à faible agitation, le transfert est limitant, ce qui n’est pas le cas à plus forte agitation. L’hydrodynamique du réacteur a donc une importance capitale sur la quantité d’hydrogène potentiellement transformable en méthane par les Archae.

Les études de Luo and Angelidaki (2012) et Luo and Angelidaki (2013a) confirment ceux de Luo

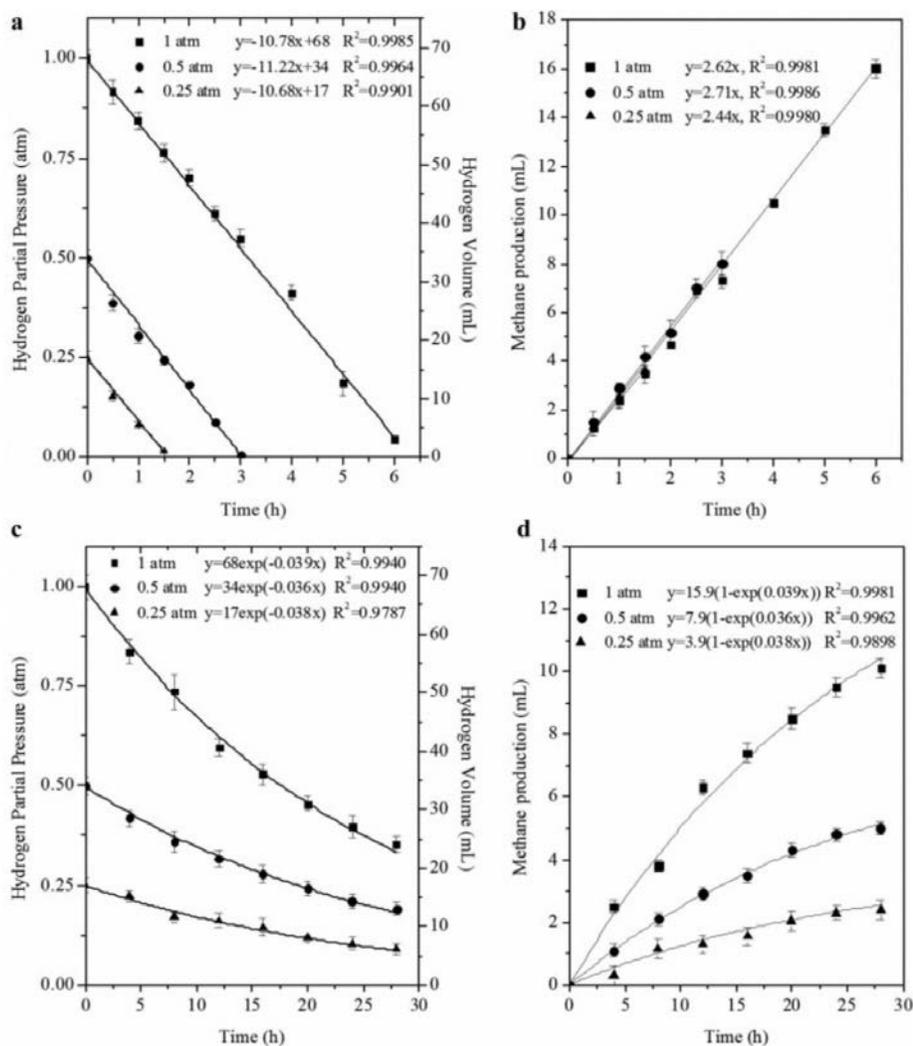


FIGURE 1.31 – Variation de la quantité d'hydrogène résiduelle (a et c) et de méthane produit (b et d) en fonction du temps, de la pression partielle en  $H_2$  imposée et de la fréquence d'agitation (a et b : 300 rpm ; c et d : 100 rpm) (Luo et al., 2012a).

et al. (2012a) en observant l'impact des fréquences d'agitation, du type d'injecteur de gaz et des débits d'injection sur la composition du biogaz en terme notamment de taux d'hydrogène (Tableau 1.8 et 1.9). Les résultats du tableau 1.8 montrent effectivement que le doublement du débit d' $H_2$  de 6 à 12 L/L de réacteur/j, sans autre modification, conduit à une augmentation du taux d' $H_2$  dans le biogaz de 3,9 à 7,5 %, alors que l'augmentation de 500 à 800 rpm de la fréquence d'agitation, à débit d' $H_2$  fixé, permet une diminution de 7,5 à 3,9 % du taux d' $H_2$  dans le biogaz. Par ailleurs, les résultats du tableau 1.9 montrent qu'il est à la fois intéressant d'optimiser l'hydrodynamique du réacteur et le système d'introduction du gaz. Ce dernier a un impact plus important que la

TABLE 1.8 – Impact des conditions opératoires (débit de gaz et agitation) sur la composition du biogaz en sortie d'un réacteur thermophile, et sur la vitesse de consommation de l'H<sub>2</sub> injecté. (Luo and Angelidaki, 2012).

Période (jour)	0-10	Phase I : 11-43	Phase II : 44-73	Phase III : 74-96	Phase IV : 97-135
Débit d'H <sub>2</sub> injecté (L/Lreacteur/j)	3	6	12	12	24
Fréquence d'agitation (rpm)	500	500	500	800	800
CH <sub>4</sub> dans le biogaz (%)	93,5	95,4	89,9	94,2	90,8
H <sub>2</sub> dans le biogaz (%)	2,3	3,9	7,5	3,9	7
Vitesse de consommation d'H <sub>2</sub> (L/Lliq/j)	2,9	5,9	11,3	11,6	22,8

TABLE 1.9 – Influence de la nature de l'injecteur d'H<sub>2</sub> sur la composition du biogaz et la vitesse de consommation de l'H<sub>2</sub> (Luo and Angelidaki, 2013a).

	Injecteur : diffuseur colonne (pores 0,5-1 mm) / 150 rpm	Injecteur : diffuseur colonne (pores 0,5-1 mm) / 300 rpm	Injecteur : diffuseur céramique (pores 14 - 40 µm) / 150 rpm
CH <sub>4</sub> (%)	53	68	75
H <sub>2</sub> (%)	34,0	23,2	18,4
CO <sub>2</sub> (%)	13,0	8,8	6,6
Vitesse de consommation d'H <sub>2</sub> (mL/L/j)	1214	1413	1482
k <sub>L</sub> a (h <sup>-1</sup> )	6,62	11,78	16,05

fréquence d'agitation sur la vitesse de transfert de l'hydrogène ( $k_{La}$ ) mais aussi sur la vitesse de consommation de l'hydrogène par les microorganismes, et donc sur le taux de méthane présent dans le biogaz. En effet, l'augmentation de la fréquence d'agitation de 150 à 300 rpm permet la diminution de 34,0 à 23,2 % du taux d'H<sub>2</sub> dans le biogaz alors que le passage d'un diffuseur de taille de pores de 0,5-1 mm à 14-40 µm permet la diminution de 34,0 à 18,4 % le taux d'H<sub>2</sub> dans le biogaz.

Enfin, Luo and Angelidaki (2012) ont montré que la quantité d'hydrogène dissous est très petite devant la quantité d'hydrogène attendue par équilibre avec la quantité d'hydrogène en phase gazeuse (Figure 1.32). En effet, pour la phase II (Injection d'H<sub>2</sub> à 12 L/L de réacteur/j, agitation

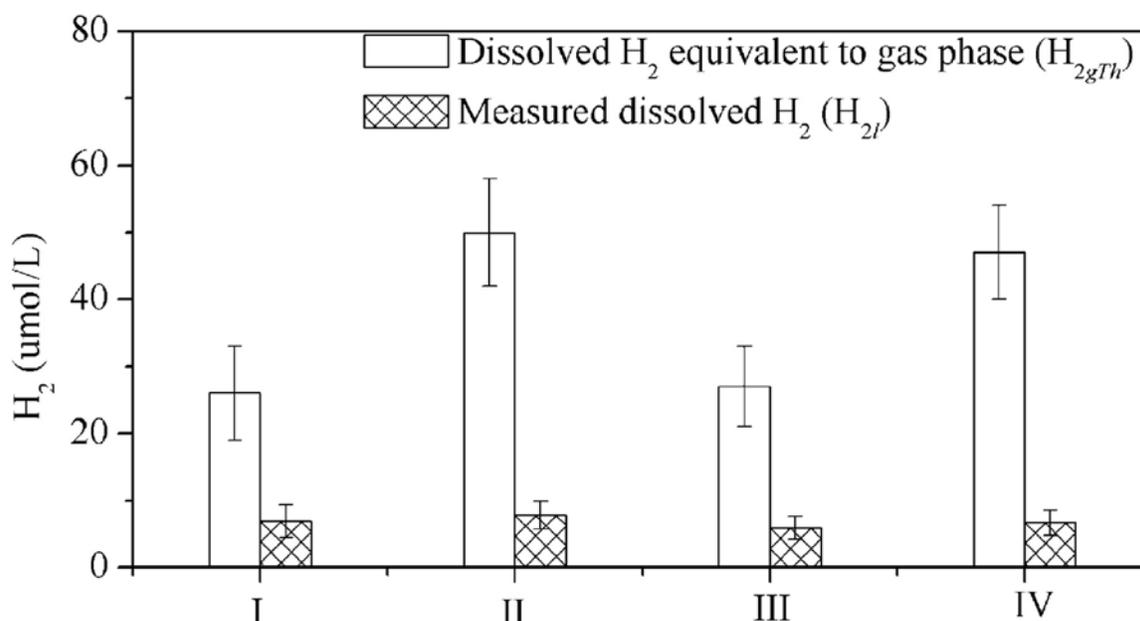


FIGURE 1.32 – Comparaison entre la quantité d'H<sub>2</sub> dissous attendue et mesurée expérimentalement en fonction du débit d'H<sub>2</sub> et de l'agitation (Luo and Angelidaki, 2012). Phase I : Injection à 6 L/L réacteur/j et agitation à 500 rpm ; Phase II : Injection à 12 L/L réacteur/j et agitation à 500 rpm ; Phase III : Injection à 12 L/L réacteur/j et agitation à 800 rpm ; Phase IV : Injection à 24 L/L réacteur/j et agitation à 500 rpm

à 500 rpm), la quantité d'H<sub>2</sub> dissoute est d'environ 8 μmol/L alors que la quantité attendue est de 45 μmol, soit une différence de 82 %. L'écart entre ces deux valeurs met en évidence un problème de transfert de gaz vers la phase liquide, lié à des conditions hydrodynamiques qui ne permettent pas d'obtenir l'équilibre entre les deux phases.

Il ressort de ces différents travaux que des problèmes de transfert de l'H<sub>2</sub> conduisent à la présence d'hydrogène en quantité variable dans le biogaz, et donc à une perte d'efficacité.

### 1.6.1.3 Proposition de design de réacteur permettant l'amélioration de l'efficacité de l'injection d'hydrogène

Afin d'améliorer le transfert d'hydrogène, deux possibilités ont été étudiées : la recirculation du biogaz et l'injection de l'hydrogène par des membranes, afin d'éviter la formation de bulles.

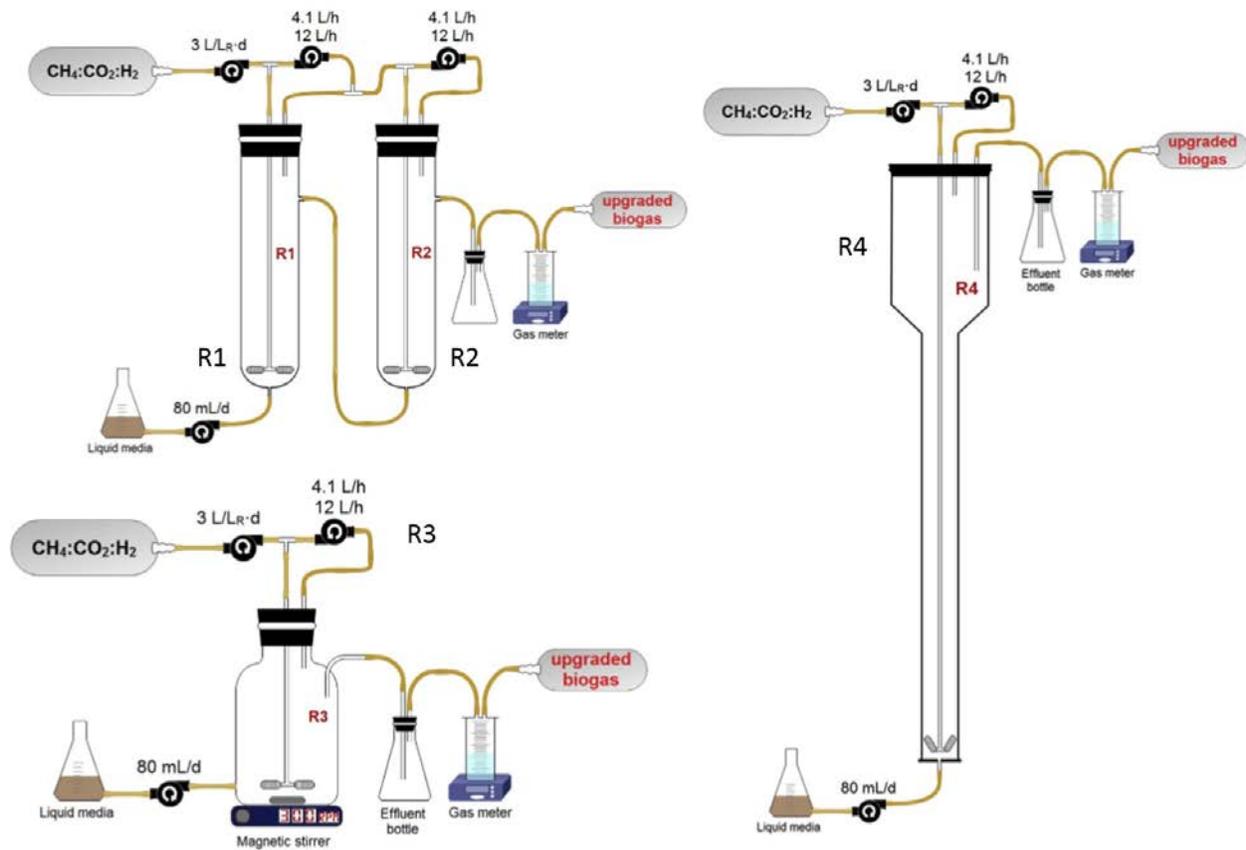


FIGURE 1.33 – Réacteurs étudiés par Kougiyas et al. (2017) : R1-R2 : Réacteurs colonnes en séries ; R3 : Réacteur continu parfaitement agité ; R4 : Colonne à bulles.

### Méthanation biologique par recirculation du biogaz

La solution proposée par Kougiyas et al. (2017) afin de diminuer au maximum la présence d'H<sub>2</sub> en sortie est d'installer une recirculation du biogaz. Trois configurations de digesteurs et différents débits de recirculation ont été comparés. Les réacteurs étudiés sont présentés sur la figure 1.33 et consistent en i) deux réacteurs colonnes en série notés R1 et R2 (R2 étant alimenté par l'effluent de R1) ; ii) un réacteur CSTR noté R3, agité par un agitateur magnétique à 300 rpm ; iii) une colonne à bulles notée R4. Le gaz injecté dans les réacteurs R1, R3 et R4 par un diffuseur de pores 2 μm est un mélange CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>. Deux débits de recirculation sont comparés : 4,1 et 12 L/h. Les meilleurs résultats ont été atteints avec le débit de recirculation le plus élevé et dans les réacteurs R1+R2 atteignant une consommation de l'H<sub>2</sub> jusqu'à 100 % et le R4, avec un taux de méthane atteignant 98 %.

## Méthanation biologique par injection de gaz dans des membranes à fibres creuses (HFM)

Afin de palier le problème de transfert d'hydrogène, Luo and Angelidaki (2013b), Wang et al. (2013) et Díaz et al. (2015) ont injecté le gaz (hydrogène seul ou hydrogène avec CO ou CO<sub>2</sub>) par des membranes à fibres creuses permettant un apport par perméation. Les membranes utilisées par Luo and Angelidaki (2013b) et Wang et al. (2013) sont des membranes non poreuses en polyuréthane, alors que celle utilisée par Díaz et al. (2015) est en PVDF (fluorure de polyvinylidène), il s'agit donc d'une membrane poreuse (0,4 µm de diamètre de pore), conduisant à la formation de petites bulles.

Les résultats des deux études utilisant les membranes non poreuses s'accordent sur le fait que l'hydrogène est entièrement consommé puisqu'il n'y a pas d'hydrogène dans le biogaz. Un problème d'augmentation du pH, également constaté avec d'autres types d'injection (Luo et al., 2012a; Luo and Angelidaki, 2013a; Szuhaj et al., 2016), conduisant à un ralentissement du processus a été observé dans les deux études, fixant à 8 le pH maximum pour maintenir la production de biogaz. Par ailleurs, le développement d'un biofilm à la surface de la membrane a été observé dans les deux études (biofilm également observé dans l'étude de Ju et al. (2008) utilisant un milieu synthétique). Luo and Angelidaki (2013b) ont constaté que cette présence étant gênante, car elle conduisait à une diminution du débit d'hydrogène. La consommation de l'hydrogène par ce biofilm a été estimée entre 22 et 36 % de la consommation totale de l'hydrogène du réacteur, la structure de ce biofilm dépendant des conditions hydrodynamiques.

Ces deux publications obtiennent des taux de méthane supérieurs à 96 % dans le biogaz, ce qui montre bien l'efficacité d'une injection par perméation.

L'étude de Díaz et al. (2015) montre également une très bonne efficacité de la consommation de l'hydrogène, avec une efficacité d'utilisation supérieure à 95 %. L'expérience, réalisée sur 140 jours en réacteur de 31 L en milieu synthétique, permet la consommation de  $40 \text{ m}^3_{\text{H}_2}/\text{m}^3_{\text{réacteur}}/\text{j}$ , avec une surface spécifique de  $30 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Ces résultats démontrent bien l'importance des capacités de consommation d'hydrogène par les Archae. Par ailleurs, il a été constaté dans cette étude, que sur les 9 premiers jours de digestion, une large partie de l'hydrogène injecté était utilisé pour la

croissance de la biomasse, et non pour la production de méthane. En outre, aucun biofilm n'a été observé dans ce cas, certainement en raison du caractère poreux de la membrane.

#### 1.6.1.4 Injection de gaz par perméation en bioréacteur

Quelques travaux ont donc montré l'intérêt de la perméation pour accroître l'efficacité de l'utilisation de l' $H_2$  lors de son injection dans un procédé de méthanisation. L'injection de gaz par perméation dans un liquide a été très étudié dans le domaine des bioréacteurs, particulièrement pour l'aération de cellules animales. Il s'agit généralement d'une injection d'oxygène dans des milieu aqueux, peu visqueux.

**Intérêt de l'aération par perméation** Un premier avantage de ce système est l'aération sans formation de bulle, limitant ainsi la formation de mousse et permettant un contrôle précis du débit d'oxygène apporté (Luttman et al., 1994). Par ailleurs, l'injection de gaz classique et donc la présence de bulles, induit un taux de cisaillement relativement important qui peut être néfaste pour certaines cellules au sein du réacteur. Ainsi, l'injection de gaz par perméation permet la diminution de ce taux de cisaillement et ainsi la préservation de l'intégrité des cellules (Henzler and Kauling, 1993; Beeton et al., 1991).

Différents matériaux peuvent être utilisés pour ce type de perméation. Le silicone, souvent sous la forme du polydiméthylsiloxane (PDMS), est souvent utilisé car il est très perméable aux gaz et relativement bon marché (Nguyen, 2011; Henzler and Kauling, 1993; Luttman et al., 1994). Il s'agit d'une membrane dense : le gaz se dissout dans le polymère pour diffuser et traverser la membrane. D'autres matériaux tel que le polypropylène peuvent également être utilisés (Piehl et al., 1988; Beeton et al., 1991), il s'agit alors de membrane poreuse.

**Caractérisation du transfert gazeux** La caractérisation du transfert gazeux est primordial afin de s'assurer de la disponibilité du gaz dissous pour les bactéries dans l'ensemble du réacteur.

Le transfert de gaz est caractérisé par des coefficients de transfert, coefficient de transfert en phase gazeuse  $k_G$ , coefficient de transfert dans la membrane  $k_M$  et coefficient de transfert dans la phase liquide  $k_L$  (Henzler and Kauling, 1993).

— **Transfert en phase gazeuse**

La résistance au transfert en phase gazeuse est souvent considéré comme négligeable dans des systèmes de perméation transférant un gaz dans un liquide à travers une membrane (Beeton et al., 1991).

— **Transfert membranaire**

Le coefficient de transfert dans la membrane est dépendant de la perméabilité du gaz dans le matériau dont est constitué la membrane. Une détermination expérimentale de la perméabilité permet donc la détermination du coefficient de transfert (Nguyen, 2011).

— **Transfert en phase liquide**

Le coefficient de transfert en phase liquide peut être déterminé de plusieurs façons :

- Il peut être déterminé par des corrélations telle que celle de Henzler and Kauling (1993) utilisée particulièrement pour de la perméation membranaire :

$$Sh = (7,8 + 0,0021 \cdot Re^{1,2}) \cdot Sc^{1/6} \quad (1.7)$$

valable pour  $250 < Re < 6000$  et  $200 < Sc < 500$ , avec  $Sh = k_L \cdot d_{ext} / Diff$ , le nombre de Sherwood,  $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_{ext}}{\mu}$  le nombre de Reynolds et  $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot Diff}$  le nombre de Schmidt, avec  $Diff$  la diffusivité du gaz,  $d_{ext}$  le diamètre externe du tube de perméation, et  $u$  la vitesse du fluide.

- Il peut également être déterminé par l'intermédiaire du produit  $k_L a$ ,  $a$  étant la surface d'échange spécifique. Dans les études de transfert de gaz classique,  $k_L a$  peut être écrit comme une fonction de la puissance volumique  $P/V$  ( $W/m^3$ ) (Tecante and Choplin, 1993).

Certaines études se sont attardées sur le lien entre le coefficient de transfert  $k_L a$  et le débit de perméation. C'est le cas de l'étude de Wyffels et al. (2004) qui ont établi un lien de linéarité entre ces deux paramètres (Figure 1.34).

**Ordre de grandeur des  $k_L a$  obtenus par perméation membranaire**

Les valeurs des coefficients de transfert dans les cas de perméation membranaires sont variables suivant les conditions opératoires telles que :

- L'hydrodynamique du réacteur, liée à la géométrie de l'agitateur et à la fréquence d'agitation (Figure 1.35).

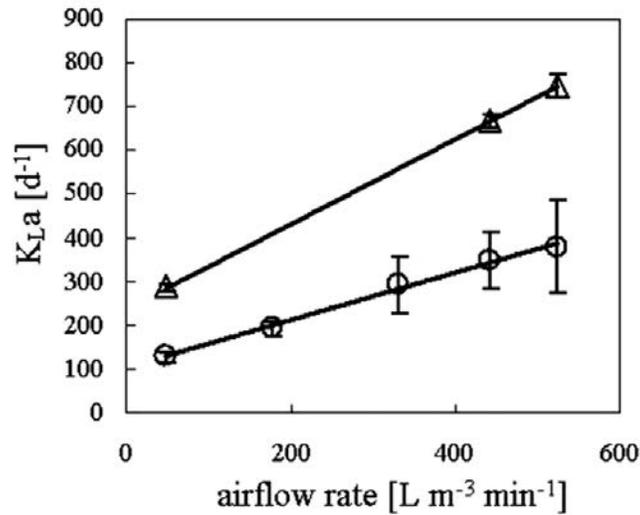


FIGURE 1.34 – Relation entre le débit d'aération (air) et le coefficient de transfert  $k_La$  déterminée pour  $\circ$  : eaux usées ;  $\triangle$  : eau distillée (Wyffels et al., 2004).

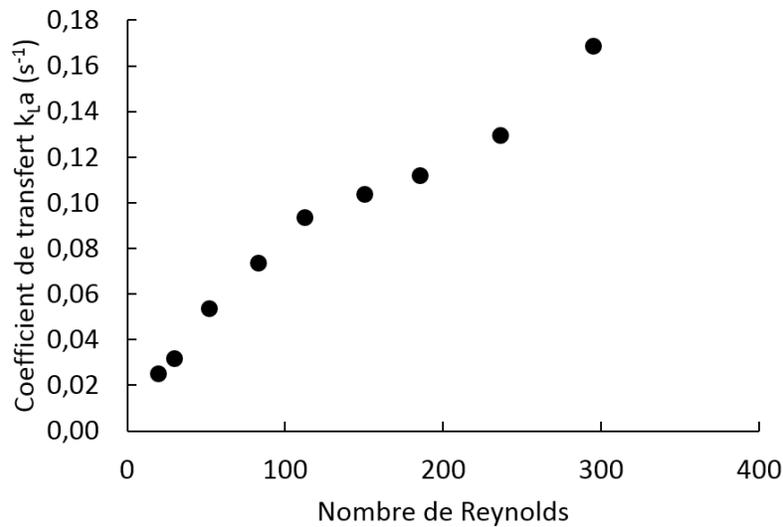


FIGURE 1.35 – Evolution du coefficient de transfert de matière suivant les conditions hydrodynamiques appliquées (perméation d'air dans l'eau distillée) (Beeton et al., 1991).

- Les propriétés de la phase fluide (notamment viscosité et solubilité du gaz dans le fluide).
- Le débit de gaz injecté.

Les valeurs de  $k_La$  varient de 4 à 33 h<sup>-1</sup> pour 23 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de réacteur (Wyffels et al., 2004) à plus de 600 h<sup>-1</sup> pour une membrane de 98 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de réacteur (Beeton et al., 1991).

TABLE 1.10 – Bilan des conséquences de l'apport d'H<sub>2</sub> sur la composition du biogaz produit.

Composition biogaz	% max CH <sub>4</sub>	% CO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub>	Conclusions
Luo et al. (2012a)	65	15	20	L'agitation a une importance capitale sur la consommation d'H <sub>2</sub> et donc sur la production de CH <sub>4</sub> .
Luo and Angelidaki (2012)	95,4	0,7	3,9	Présence d'H <sub>2</sub> dans le biogaz de sortie, H <sub>2</sub> très peu dissous dans le réacteur par rapport à l'H <sub>2</sub> présent dans le ciel gazeux.
Luo and Angelidaki (2013a)	75	6,6	18,4	Le système d'agitation et le design de l'injecteur de gaz ont une importance sur la consommation de H <sub>2</sub> .
Luo and Angelidaki (2013b)	96,1	3,9	0	Présence d'un biofilm non souhaité sur la membrane d'injection.
Wang et al. (2013)	98,8	0,3	0	Fort taux de CH <sub>4</sub> avec utilisation d'une membrane non poreuse.
Bassani et al. (2015)	88,9	8,8	2,3	Présence de H <sub>2</sub> dans le biogaz de sortie ; le réacteur thermophile donne de meilleurs résultats que le réacteur mésophile.
Kougiass et al. (2017)	98	2	0	La limitation du transfert gaz/liquide d'H <sub>2</sub> en CSTR peut être levée en changeant de configuration de réacteur et avec un débit de recirculation de biogaz adapté.

### 1.6.1.5 Bilan

Le tableau 1.10 résume les résultats des publications précédemment citées concernant l'apport d'hydrogène en digesteur, utilisant du lisier bovin comme substrat, en termes de composition de biogaz produit, en considérant les conditions dans lesquelles le taux de méthane est maximal et les conclusions que l'on peut en tirer.

L'ensemble de ces résultats concordent sur le fait que l'injection d'hydrogène dans un méthaniseur augmente de manière conséquente le taux de méthane dans le biogaz. Il apparaît que l'utilisation d'une membrane est le meilleur moyen d'injecter de l'hydrogène en CSTR pour qu'il n'apparaisse pas dans le biogaz en sortie. Deux problèmes se posent alors pour optimiser l'utilisation de l'H<sub>2</sub>

par les Archae : la répartition de l'hydrogène dans le réacteur ; et la limitation du développement d'un biofilm sur la membrane.

## 1.6.2 Impact de l'injection d'hydrogène sur les populations microbiennes en digestion anaérobie

Les études de populations microbiennes en digesteur anaérobie dans lequel un ajout d'hydrogène a été effectué sont peu nombreuses. Globalement, une diminution de la diversité des espèces après l'injection d'hydrogène a été constatée (Bassani et al., 2015).

### 1.6.2.1 Evolution de la population bactérienne

L'espèce bactérienne la plus abondamment trouvée par Kougias et al. (2017), après un ajout d'H<sub>2</sub>, appartient à un ordre non-identifié de la classe des *Clostridia* (phylum *Firmicutes*). L'étude de Wang et al. (2013) constate, quant à elle, l'augmentation du phylum *Spirochaetes* de 6 à 28 % dans la phase fluide, avec le développement, en particulier, du genre *Treponema* dont la proportion passe de 3,5 %, avant l'injection, à 18,4 % après. L'injection d'H<sub>2</sub> étant réalisée par perméation membranaire, une étude métagénomique a également été réalisée sur le biofilm formé à la surface de la membrane. Le phylum *Spirochaetes* représente 14,4 % de la population bactérienne dans ce biofilm, et le genre *Treponema* 10,7 %. *Treponema* est un genre homoacétogène, utilisant l'H<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub> pour former de l'acétate. La localisation de ces bactéries sur la membrane est donc en cohérence avec l'injection d'hydrogène.

### 1.6.2.2 Evolution de la population des Archae dans la phase liquide

En ce qui concerne l'évolution des Archae au sein de la phase fluide, après injection d'hydrogène, le phylum *Methanobacteriales* est majoritairement observé par Luo and Angelidaki (2012), en réacteur inoculé par des boues de STEP, avec le développement de *Methanobacterium* sp., *Methanobacterium petrolearium* et des *Methanobacteriales* inconnues ; *Methanothermobacter* a également été observé par Luo and Angelidaki (2013a) et Kougias et al. (2017), dans des digesteurs inoculés par du lisier bovin. L'augmentation de la présence de *Methanoculleus* a été observée dans plu-

sieurs travaux (Wang et al., 2013; Bassani et al., 2015; Kougias et al., 2017). Cette augmentation a été quantifiée chez Wang et al. (2013) de 0,4 à 45,9 % , au détriment de *Methanosarcinale* largement prédominant avant l'injection d'hydrogène, et dont la proportion passe de 81 % à 37,7 %; le genre *Methanosaeta* passant de 46 à 12,7 %. Dans l'étude de Bassani et al. (2015), dont les réacteurs ont été inoculés par du digestat de déjections animales et des déchets d'industries alimentaires, la population de *Methanoculleus* a également été augmentée de 17 à 24 % suite à l'ajout d'H<sub>2</sub>. Dans ces conditions, la proportion de *Methanoregulaceae* a également crû. Ces deux genres sont des méthanogènes hydrogénotrophes, l'augmentation de leur population est donc cohérente avec l'injection d'hydrogène. Globalement, une diminution des bactéries fermentatives et hydrolytiques et des méthanogènes acétoclastes combinée à l'augmentation des méthanogènes hydrogénotrophes et bactéries syntrophiques (productrices d'H<sub>2</sub> si celui-ci ne s'accumule pas et est rapidement consommé) est cohérent avec le développement théorique de la voie des méthanogènes hydrogénotrophes, et donc la diminution du taux de CO<sub>2</sub> dans le biogaz.

### 1.6.2.3 Evolution de la population des Archae au sein des biofilms

L'étude des Archae présentes dans le biofilm formé sur les injecteurs de gaz (membrane de perméation ou diffuseur poreux) a permis de mettre en évidence la présence de *Methanothermobacter thermautotrophicus* et du genre *Methanosaeta* (Wang et al., 2013; Kougias et al., 2017). *Methanosaeta*, une Archae méthanogène acétoclaste, peut représenter jusqu'à 40 % des Archae présentes à la surface d'une membrane (Wang et al., 2013). Le développement dans le biofilm à la fois d'une bactérie homoacétogène utilisant l'hydrogène pour former de l'acétate (*Treponema*) et d'un genre d'Archae utilisant l'acétate (*Methanosaeta*) paraît cohérent.

### 1.6.2.4 Synthèse

L'ensemble de ces publications s'accordent sur le développement particulier de *Methanoculleus*, Archae méthanogène hydrogénotrophe, dans la phase liquide des digesteurs anaérobies. Il est intéressant de noter également la possibilité de mise en place de chaînes trophiques, telles que celle observée par Wang et al. (2013), associant des bactéries homoacétogènes et des Archae

méthanogènes acétoclastes.

## Conclusion

A l'issue de cette étude bibliographique, il semble que l'élément limitant pour la méthanation biologique soit le transfert gaz/liquide de l'hydrogène, qu'il est donc essentiel de maximiser afin d'optimiser le procédé. Ce transfert met en jeu l'hydrodynamique du digesteur de par son système d'agitation et de par le système d'introduction de l'hydrogène.

L'étude de la rhéologie des phases liquides utilisées en digestion anaérobie montre un comportement très visqueux et rhéofluidifiant, comportement surtout observé à fort TS. Les études expérimentales et de CFD du mélange dans les digesteurs, existant à ce jour, montrent une hétérogénéité des réacteurs induisant généralement la présence de zones mortes. Cette hétérogénéité est présente avec différents modes de mélange, surtout en cas de forts TS, ceci étant dû à la viscosité de la phase fluide. Le type d'agitateur à utiliser pour palier ce problème est donc l'un des premiers verrous scientifiques et technologiques à lever si une intensification du procédé est visée. De plus, l'étude bibliographique réalisée montrent qu'il est difficile d'établir un consensus sur l'impact de l'agitation sur la production de biogaz car, les écoulements n'ayant pas été caractérisés localement, il est difficile d'identifier les phénomènes et mécanismes fondamentaux réellement impliqués (contrainte de cisaillement moyenne ou maximale, circulations, zones mortes, etc...).

Par ailleurs, l'étude des populations microbiennes en digesteur anaérobie a montré une très grande diversité des espèces, certaines espèces se développant particulièrement en présence d'hydrogène.

Du fait de la très faible solubilité de l'hydrogène, l'injection d'hydrogène par des technologies de bullage classiques conduit à la présence d'hydrogène dans le biogaz, et donc à une mauvaise efficacité de l'injection. Une solution pour palier ce problème semble l'injection de l'hydrogène par perméation membranaire.

La conception et l'utilisation du pilote de 100 L destiné à la méthanation biologique, ayant pour substrat du lisier bovin, doit donc être précédées d'un ensemble d'études préliminaires permettant d'optimiser son design afin de répondre à l'ensemble des problèmes précédemment soulevés.





# Chapitre 2

## Matériel et méthodes



## 2.1 Etude rhéologique

### 2.1.1 Matériel et matières premières utilisés

Les lois rhéologiques des fluides complexes sont généralement déterminées avec des rhéomètres classiques, tels que les rhéomètres de Couette, dans une cuve de petit volume (une dizaine de mL) agitée par un cylindre. Le lisier de vache est *a priori* un fluide complexe non homogène, contenant notamment de la paille et des grains de maïs qui rendent impossible l'utilisation d'un tel matériel. Il a effectivement été préliminairement noté que la présence de macro-solides au sein du lisier impactait négativement la qualité des mesures du fait du blocage de la rotation de l'agitateur par la présence de morceaux de solides se coinçant entre le bord de la cuve et l'agitateur ou de l'enroulement de la paille sur l'axe. Différents prétraitements (filtrations à plusieurs tailles) ont été étudiés pour déterminer l'impact de celui-ci sur le comportement rhéologique du milieu. Par ailleurs, il peut aussi y avoir un intérêt à ajouter une étape de broyage pour augmenter les performances du procédé de méthanisation car, par la réduction de la taille des particules, une augmentation de la vitesse d'hydrolyse peut être espérée. De plus, le comportement rhéologique du contenu d'un méthaniseur évolue au cours du procédé de méthanisation. En effet, la réaction d'hydrolyse des polymères du substrat permet une fluidification du milieu. Ainsi, en régime permanent, le fluide présent dans le méthaniseur se rapproche du digestat récupéré en sortie, plus fluide que le lisier avec lequel le méthaniseur est alimenté. Ainsi, il est important de caractériser à la fois la rhéologie du lisier qui alimente le méthaniseur mais aussi le digestat, présent dans le digesteur. Finalement, les mesures ont été réalisées sur le lisier broyé et le digestat broyé, le broyage ayant été réalisé avec un broyeur à couteaux.

**Modélisation de la matière première** La littérature indique que de tels fluides peuvent être représentés par des modèles de type Herschel-Bulkley ou loi puissance. Nous décidons ici de travailler avec un modèle loi puissance de la forme de l'équation 2.1 :

$$\mu = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.1)$$

Où  $\mu$  est la viscosité en Pa.s,  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement en  $s^{-1}$ ,  $K$  est l'indice de consistance en Pa.s<sup>n</sup> et  $n$  est l'indice d'écoulement, sans unité;  $K$  et  $n$  sont 2 paramètres ajustables qui doivent être déterminés expérimentalement.

La rhéologie du digestat et du lisier bovin a été étudiée dans une cuve cylindrique de 785 mL dont les dimensions sont les suivantes : hauteur utile  $H = 10$  cm et diamètre  $D = 10$  cm. Cette cuve est chauffée grâce à un manteau chauffant permettant le maintien d'une température constante au sein de la cuve de 40°C. Par ailleurs, l'étude bibliographique a permis de choisir un type d'agitateur particulier permettant d'appliquer un taux de cisaillement relativement homogène au sein de la cuve au contraire des mobiles de type turbine. L'agitateur permettant la détermination de la loi rhéologique de ces substrats est donc un double ruban hélicoïdal de hauteur 10 cm et de diamètre 9,8 cm, la largeur du ruban est de 1 cm et son pas de 10 cm. Cet agitateur est relié à un viscosimètre RM200 (Lamy Rhéology, Lyon, France) composé d'un moteur rotatif à fréquence de rotation  $N$  imposée et d'un couple-mètre qui fournit le couple nécessaire pour faire tourner le mobile dans le fluide à une fréquence d'agitation donnée. L'ensemble de l'installation pour l'étude de rhéologie est reportée en figure 2.1.



FIGURE 2.1 – Montage utilisé pour l'étude de rhéologie : Ruban hélicoïdal (à gauche) et montage avec viscosimètre (à droite).

Ce système cuve/agitateur n'étant pas répertorié dans la littérature, il est nécessaire de commencer par le caractériser, et notamment de déterminer sa courbe de puissance et sa constante  $K_p$  comme il est détaillé dans la suite de ce manuscrit. Cette courbe de puissance est essentielle pour la conduite du digesteur puisqu'elle permet de relier la puissance transmise à la fréquence de rotation de l'agitateur.

### 2.1.2 Caractérisation du mélange de fluides complexes

Le mélange de fluides non-newtoniens visqueux relève un certain nombre de défis aussi bien technologiques que scientifiques. En effet, du fait de l'impact significatif du taux de cisaillement sur la viscosité de la phase liquide, la viscosité ne peut être supposée homogène au sein de la cuve ce qui, pour des technologies d'agitation mal adaptées, peut entraîner des défauts de fonctionnement

importants (zones mortes, cavités, points chauds). Pour dimensionner et conduire de manière optimale ces procédés de mélange, des méthodologies issues du génie des procédés (Otto-Metzner) ou de la mécanique des fluides numérique (CFD) peuvent être utilisées.

D'un point de vue du génie des procédés, la puissance volumique au sein du réacteur est liée au nombre de puissance (équation 2.2) :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (2.2)$$

Où  $P$  est la puissance (W),  $N$  est la vitesse d'agitation (tr/s),  $D$  est le diamètre de l'agitateur (m) et  $\rho$  est la masse volumique (kg/m<sup>3</sup>).

Du fait des fortes viscosités escomptées pour le digestat, un écoulement laminaire devrait être obtenu. Pour ce régime,  $N_p$  est inversement proportionnel au nombre de Reynolds, ce qui implique l'équation 2.3.

$$N_p = \frac{K_p}{Re} = \frac{K_p \mu}{\rho N D^2} \quad (2.3)$$

Où  $K_p$  est la constante caractéristique de l'agitateur (-) à déterminer,  $\mu$  est la viscosité (Pa.s) et  $Re$  est le nombre de Reynolds (-).

La courbe de puissance peut être obtenue par la mesure du couple d'agitation de fluides newtoniens visqueux pour différentes fréquences d'agitation en traçant  $N_p = f(Re)$ , reportée généralement en coordonnées logarithmiques. Le régime laminaire est identifiable par la portion de droite formée dans ces coordonnées. Afin de tracer cette courbe, du glycérol pur ainsi que des solutions à 85 et 75 % (v/v) et de l'eau seule ont été utilisés afin d'avoir une gamme de  $Re$  suffisamment étendue. La constante  $K_p$  de l'agitateur a alors été déterminée en traçant  $N_p = f(1/Re)$ , en régime laminaire.

Dans le cas de fluides non-newtoniens, la détermination de la viscosité  $\mu$  et donc du nombre de Reynolds est toujours sujette à débat. De manière conventionnelle, on définit une viscosité apparente  $\mu_a$ , celle-ci est déterminée au taux de cisaillement moyen au sein de la cuve (équation 2.4).

$$\mu_a = K \langle \dot{\gamma} \rangle^{n-1} = \frac{P}{K_p N^2 D^3} \quad (2.4)$$

Le cisaillement moyen étant donné par l'équation 2.5

$$\langle \dot{\gamma} \rangle = \frac{1}{V} \iiint \dot{\gamma}(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz \quad (2.5)$$

Pour approximer celui-ci, le concept d’Otto-Metzner (1957) peut être utilisé en régime laminaire (équation 2.6).

$$\langle \dot{\gamma} \rangle = k_s \cdot N \quad (2.6)$$

La détermination de la constante  $k_s$  (constante d’Otto-Metzner) de l’agitateur permet alors d’estimer la puissance dissipée au sein de la cuve et donc l’obtention de règles de dimensionnement robustes. La méthodologie expérimentale consiste alors en le suivi de la puissance mécanique transmise en fonction de la fréquence d’agitation. Ainsi, connaissant la loi rhéologique d’un fluide, le cisaillement moyen peut être approximé par l’équation 2.7.

$$\langle \dot{\gamma} \rangle \approx \left( \frac{\mu_a}{K} \right)^{n-1} = \left( \frac{P}{K_p N^2 D^3 K} \right)^{n-1} \quad (2.7)$$

### 2.1.2.1 Détermination de la constante d’Otto-Metzner $k_s$

$k_s$  a été déterminé par deux méthodes. La première est une méthode expérimentale qui consiste à utiliser une solution non-newtonienne de loi rhéologique connue, la seconde est une méthode théorique appelée méthode d’analogie de Couette Ait-Kadi et al. (2002).

#### — Méthode par utilisation d’une solution de rhéologie connue

Une solution non-newtonienne de gomme de guar à 4 g/L est utilisée. Les paramètres  $K$  et  $n$  de cette solution sont déterminés en utilisant un système cuve/agitateur de constantes  $k_s$  et  $K_p$  connues. Ce système (MS-C Chocolat Lamy Rheology) est cuve cylindrique de 20 ml muni d’un cylindre d’agitation coaxial, qui nécessite l’utilisation d’un fluide bien homogène, ce qui est le cas de la solution de gomme de guar utilisée. La mesure a été réalisée sur une gamme de cisaillements allant de 0 à 70 s<sup>-1</sup> ce qui permet d’obtenir  $K$  et  $n$  pour cette solution. Une fois ces paramètres déterminés, cette solution est placée dans le système cuve/ruban. Une rampe de fréquence d’agitation est appliquée pour déterminer la gamme de couples correspondants. Grâce aux équations 2.6 et 2.7 on peut alors identifier le coefficient  $k_s$  du système.

#### — Méthode d’analogie de Couette (Ait-Kadi et al., 2002)

La constante  $k_s$  peut également être déterminée par la méthode d’analogie de Couette. Cette méthode consiste à modéliser notre réacteur par un réacteur de Couette dont le diamètre du

cylindre est déterminé tel que pour un  $N$  commun, le même couple avec les 2 réacteurs (réacteur de Couette et notre réacteur particulier) soit obtenu. Cette méthode est détaillée dans les travaux de Ait-Kadi et al. (2002).

### 2.1.2.2 Détermination de la loi rhéologique des fluides étudiés

La viscosité peut être reliée au taux de cisaillement par différents modèles. Celui qui a été choisi est la loi puissance (voir équation 2.1).

Connaissant la valeur de  $k_s$ ,  $\dot{\gamma}$  est relié à  $N$  par l'équation 2.6 ; Utilisant la valeur de  $K_p$ ,  $\mu$  est obtenu connaissant  $N$  et la puissance mécanique (équation 2.8) :

$$\mu = \frac{P}{K_p N^2 D^3} = \frac{2\pi C}{K_p N D^3} \tag{2.8}$$

Ainsi, les paramètres  $K$  et  $n$  peuvent être déterminés pour les fluides de rhéologies inconnues.

### 2.1.2.3 Résumé de la méthodologie utilisée pour l'étude de rhéologie

La méthodologie de cette étude de rhéologie est résumée sur le schéma en figure 2.2

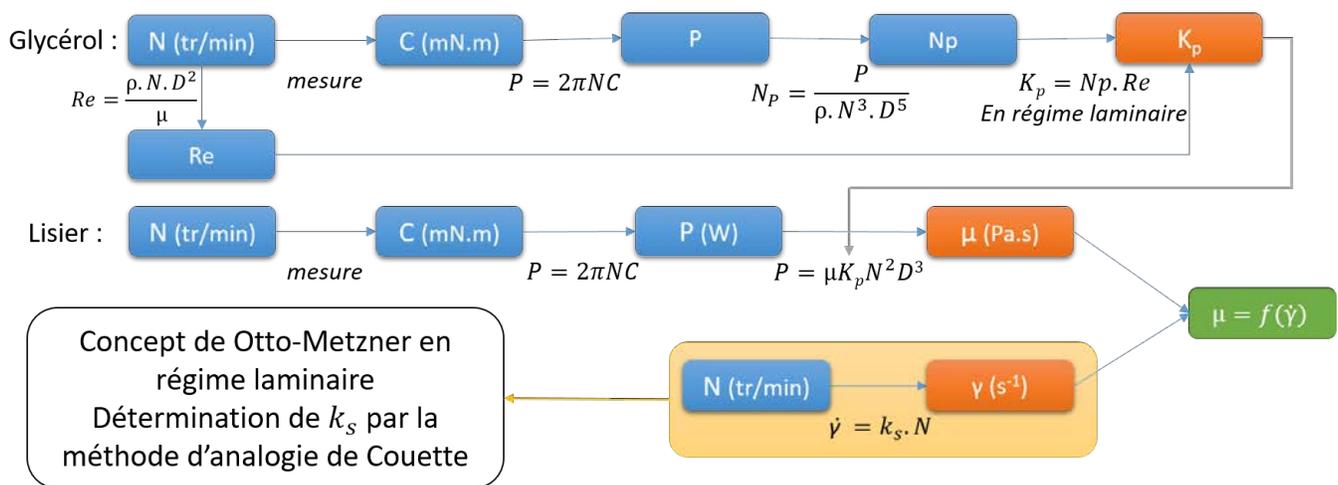


FIGURE 2.2 – Méthodologie de caractérisation rhéologique d'un fluide dans un système d'agitation de caractéristiques inconnues.

## 2.2 Etude de l'impact de l'agitation sur la vitesse de production du biogaz : description et caractérisation de méthaniseurs de 2 L.

Ces montages expérimentaux ont été dimensionnés, construits et instrumentés afin de déterminer si :

- le mobile d'agitation a un impact sur la vitesse de production du biogaz,
- la fréquence d'agitation a un impact sur la vitesse de production du biogaz.

Pour cela, deux types d'agitations sont comparées : une agitation par un agitateur classique (turbine Rushton) et une agitation par un agitateur de proximité (double ruban hélicoïdal). Pour chaque agitateur, différentes fréquences d'agitation ont été appliquées.

### 2.2.1 Montage expérimental

L'étude expérimentale de l'impact du système d'agitation sur la vitesse de production du biogaz a été réalisée en réacteurs de volumes de 2 L utiles. Le premier réacteur était agité par un ruban hélicoïdal de dimensions : hauteur 130 mm ; pas : 130 mm ; largeur de ruban : 11,6 mm. ; diamètre externe :  $D = 116$  mm. Le second était agité par une turbine Rushton classique à 6 pales droites de dimensions 12 mm x 12 mm et de diamètre total  $D = 45$  mm.

Les fréquences de rotation du ruban ont été fixées à 10, 50 et 90 rpm ; celles avec la turbine Rushton à 22, 66 et 110 rpm.

Ainsi, connaissant les constantes  $k_s$  et  $K_p$  déterminées dans la partie précédente, les puissances fournies par le ruban à ces vitesses d'agitation ont été calculées grâce à la formule 2.9.

$$P = \mu \cdot K_P \cdot N^2 \cdot D^3 \quad (2.9)$$

avec  $\mu = K \cdot (k_s \cdot N)^{n-1}$ .

Les valeur de  $K_P$  et  $k_s$  pour la turbine Rushton proviennent de la littérature (Delaplace and Guerin, 2006; Metzner et al., 1961),  $K_{P_{Rushton}} = 75$  et  $k_{s_{Rushton}} = 11,5$ ; les puissances ont alors également pu être obtenues avec cet agitateur.

Les deux réacteurs sont suivis en pH, régulés en température à 40 °C par une double enveloppe et munis d'une sortie de biogaz, condensée à 10 °C. Les sorties sont reliées à un micro-chromatographe en phase gazeuse en ligne qui analyse le gaz (cf paragraphe sur la détermination de la composition du biogaz du présent chapitre) suivi d'un volumètre MGC-1 (Ritter, Bochum, Allemagne) permettant le suivi en ligne du volume de gaz produit au cours du temps.

### 2.2.2 Conditions opératoires et critères de comparaison des agitateurs

La détermination de la vitesse de production de biogaz a été effectuée sur des réacteurs initialement inoculés avec 2 L de digestat de lisier de vache, et dans lesquels 14 g de cellulose ont été ajoutés régulièrement. Une fois le réacteur rempli de digestat, l'arrêt de la production de biogaz par épuisement des substrats initialement introduits a été attendu. 14 g de cellulose ont alors rapidement été ajoutés. Lorsque la cellulose a été entièrement consommée (débit de production de biogaz inférieur à 30 mL/h), l'ajout de cellulose suivant a été réalisé (Figure 2.3). Les conditions d'agitations testées pour chaque type d'agitateur sont données dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Fréquences d'agitation et puissances mécaniques associées, expérimentées pour chaque type d'agitateur.

	Fréquence d'agitation (rpm)	Puissance (W)
Ruban hélicoïdal	10	0,022
	30	0,185
	50	0,402
Turbine Rushton	22	0,002
	66	0,008
	110	0,016

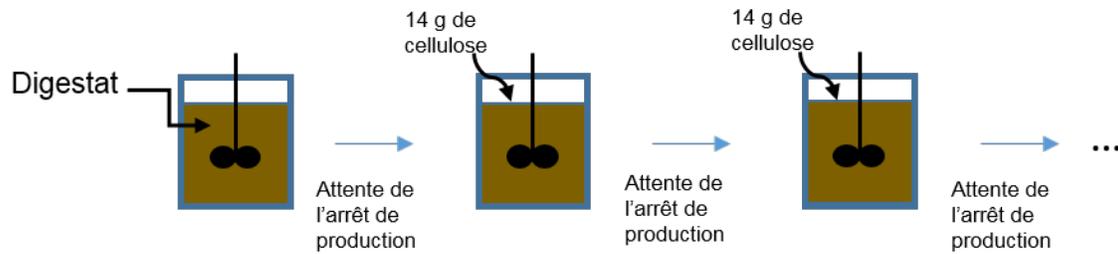


FIGURE 2.3 – Schéma de principe d'introduction de cellulose.

Le temps de démarrage, correspondant au temps entre le moment où la cellulose a été ajoutée dans le réacteur et le moment où la production de biogaz a commencé, a également été déterminé. L'acquisition des données sur la quantité de biogaz produit a été réalisée toutes les 10 min et l'analyse sur le contenu du biogaz a été réalisée une fois par jour pour chaque réacteur. Le débit de biogaz moyen a été déterminé entre chaque ajout de cellulose pour les 2 réacteurs.

## 2.3 Injection d' $H_2$ par perméation membranaire

Afin d'éviter la présence d'hydrogène dans le biogaz en sortie du réacteur, qui obligerait à mettre en place une recirculation du biogaz, l'injection d'hydrogène n'est pas réalisée par un sparger classique mais par perméation dans un tube en silicone mis sous pression par fermeture de celui-ci à une extrémité et enroulé autour d'un support cylindrique.

Le tube en silicone testé est une membrane de 0,3 mm d'épaisseur et de 2 mm de diamètre interne (Witeg, Wertheim, Allemagne). La longueur de tube utilisée dans le réacteur de 2 L est de 2 m, donnant une surface d'échange totale de 0,0126 m<sup>2</sup>, soit une surface spécifique de 6,3 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de réacteur.

Pour des raisons de sécurité, du fait du caractère ATEX qui doit être mis en place pour l'utilisation d'hydrogène, nous avons utilisé l'oxygène comme premier gaz de travail pour les mesures de perméation en réacteur de 2 L, puis l'hydrogène a été utilisé en réacteur pilote de 100 L.

### 2.3.1 Méthode expérimentale de mesure de la perméation de l'O<sub>2</sub> en réacteur de 2 L

Les expérimentations réalisées ont pour but de caractériser le transfert de gaz à travers la membrane. Cette caractérisation passe par la mesure de débits de perméation  $Q$  et la détermination de coefficients de transfert  $k_L a$  ainsi que par l'identification de l'étape limitante du transfert global pour différentes conditions opératoires (pression membranaire et fréquence d'agitation). Dans un premier temps, les mesures ont été réalisées dans un milieu newtonien, l'eau afin d'avoir une première idée du comportement du transfert gaz/liquide avant de passer au transfert dans le digestat.

Ces premières mesures en eau ont été réalisées grâce au montage schématisé en figure 2.4.

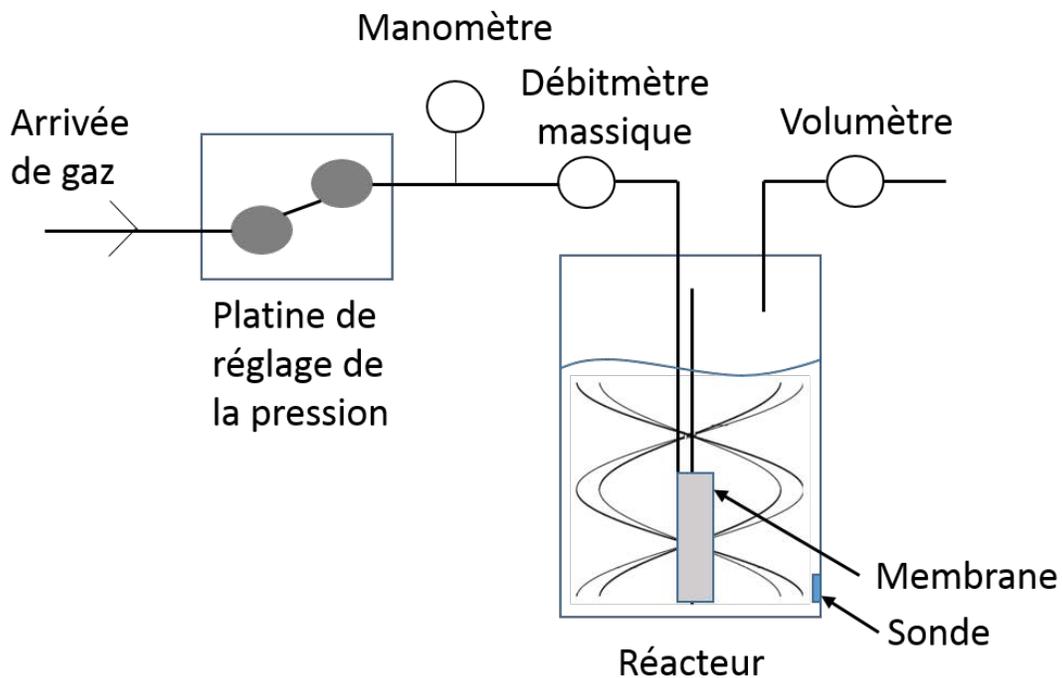


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de mesure de perméation membranaire en réacteur de 2 L.

Les expériences sont réalisées dans un réacteur de 2 L agité par un double ruban hélicoïdal dans une gamme de vitesses comprises entre 10 et 95 rpm et pour une pression à l'intérieur du tube membranaire entre 0,4 et 1,2 bar relatif. Deux designs de support du tube membranaire sont testés, de diamètre 37 mm et 73 mm. Pour l'utilisation du support de plus grand diamètre, une

vis d'Archimède est ajoutée sur l'axe de l'agitateur afin d'augmenter l'agitation à l'intérieur du support (Figure 2.5).

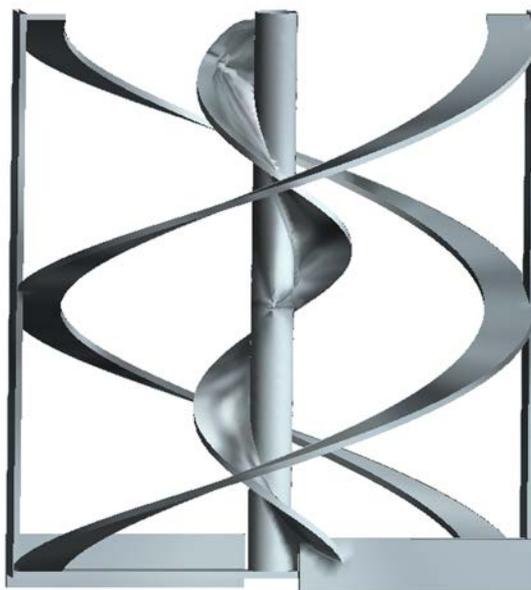


FIGURE 2.5 – Ruban muni d'une vis d'archimède sur l'axe

Le principe de la mesure est le suivant : la pression à l'intérieur du tube est fixée avec la platine de réglage de pression et par lecture sur le manomètre ; le gaz arrive dans la membrane et la traverse pour, d'une part se dissoudre en phase liquide, et d'autre part ressortir dans le ciel gazeux. Le débit de perméation traversant la membrane est lu sur le débitmètre massique, la quantité de gaz dissous est lue à la sonde, et la quantité non dissoute et sortant du réacteur est lue au débitmètre volumique.

Les mesures réalisées par la suite dans le digestat ont utilisé le même montage en enlevant cependant la sonde à oxygène dissous qui ne donnait pas de mesures fiables dans un tel milieu.

### **2.3.2 Méthode expérimentale de mesure de perméation d' $H_2$ en réacteur de 100 L**

Les débits d'hydrogène et les coefficients de transfert gaz-liquide sont ici déterminés. A la différence des mesures réalisées en réacteur de 2 L, les mesures de transfert de gaz en réacteur de

100 L ont pour principe de fixer le débit de perméation à l'entrée de la membrane (par un débitmètre régulateur Brooks) et de mesurer la pression à l'intérieur du tube membranaire (transmetteur de pression 1, Keller, Suisse). Par ailleurs, du fait de l'utilisation de l' $H_2$  et non de l' $O_2$ , aucune sonde de gaz dissous n'est placée dans le réacteur, les bilans étant réalisés par différence entre le débit de gaz injecté (fixé par le débitmètre régulateur) et le débit de gaz sortant du réacteur (mesuré au volumètre Ritter TG-05). La sortie gaz du réacteur étant un capillaire d'1,2 mm de diamètre interne, la pression dans le réacteur est légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Pour prendre en compte cette augmentation dans les bilans, un transmetteur de pression (PR23RD, Burkert, France) est également fixé sur le couvercle du réacteur. Le schéma du montage est en figure 2.6.

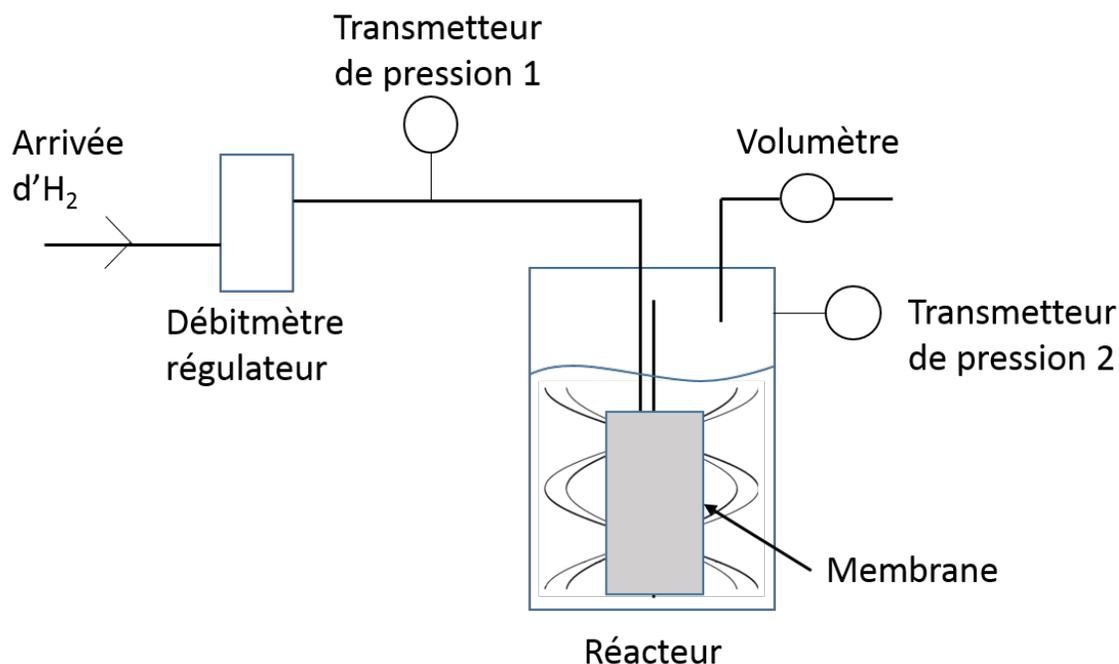


FIGURE 2.6 – Schéma de principe de caractérisation du transfert de l' $H_2$  en réacteur de 100 L.

## 2.4 Simulation numérique de l'hydrodynamique et des transferts dans le digesteur

### 2.4.1 Généralités et équations de transport

La simulation numérique de l'hydrodynamique du digesteur par CFD (Computational Fluid Dynamics) permet d'observer l'efficacité de l'agitation en décrivant notamment l'évolution de la viscosité et des vitesses du fluide à l'intérieur du réacteur, mais aussi les éventuels transferts de matière et réactions chimiques qui s'y déroulent. Le logiciel commercial utilisé ici est ANSYS Fluent 16.0.

Trois étapes successives sont nécessaires pour simuler un écoulement par CFD : la première consiste à définir et dessiner la géométrie du système ; la deuxième à mailler le système, c'est-à-dire à discrétiser l'espace en milliers de cellules de calculs ; la troisième à résoudre les écoulements dans chaque cellule du maillage.

Les écoulements au sein de deux réacteurs ont tout d'abord été simulés afin d'identifier l'agitateur le plus efficace pour le fluide considéré, entre une turbine Rushton classique et un double ruban hélicoïdal. Les fréquences d'agitation choisies sont respectivement 10, 50 et 90 rpm pour le ruban hélicoïdal et 22, 66 et 110 rpm pour la turbine Rushton. Puis le transfert de l'hydrogène dans le liquide a été étudié dans le réacteur agité par le ruban hélicoïdal.

Les équations de Navier-Stokes ont été résolues en régime transitoire afin de capter la dynamique complète du mélange. Une loi-puissance (équation 2.1) modélise le comportement rhéologique des fluides considérés et un écoulement laminaire est supposé.

Les deux agitateurs étudiés et comparés ont les caractéristiques suivantes : une turbine Rushton à 6 pales droites de dimensions 12 x 12 mm et de diamètre total 45 mm et un double ruban hélicoïdal de hauteur 130 mm, de pas 130 mm et de largeur de pale 11,6 mm dans deux réacteurs identiques de 3 L dont 2 L utiles. Les géométries ont été dessinées sur Design Modeler, puis maillées sur ANSYS Meshing.

En écoulement laminaire, incompressible et monophasique, les équations de transport sont les suivantes :

**Equation de continuité :**

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.10)$$

**Conservation de la quantité de mouvement :**

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} \quad (2.11)$$

**Tenseur des contraintes visqueuses :**

$$\boldsymbol{\tau} = \mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad (2.12)$$

Avec une viscosité  $\mu$  (Pa.s) dépendant du taux de cisaillement local selon la loi rhéologique déterminée expérimentalement,  $\mathbf{u}$  la vitesse du fluide (m/s) et  $\rho$  la masse volumique (kg/m<sup>3</sup>). Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est donné par le tenseur des taux de déformation  $\mathbf{D}$  (équations 2.13 et 2.14 )

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \mathbf{D} \mathbf{D}} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{D} = \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (2.14)$$

## 2.4.2 Préparation de la simulation : géométrie et maillage

Le dessin de la cuve et de l'agitateur sont réalisés sous ANSYS DesignModeler. La cuve est scindée en deux parties. Pour le dessin du réacteur à ruban, une partie est fixe, correspondant à une couronne du diamètre externe celui de la cuve et de diamètre interne le diamètre externe du ruban, l'autre, mobile correspond au reste de la cuve où est fixée la vitesse de rotation de l'agitateur. Ce dernier est creusé dans le cylindre représentant la partie mobile. Pour le dessin du réacteur à turbine Rushton, la zone mobile correspond à l'espace proche de la turbine, le reste de la cuve correspond à la zone fixe.

Le maillage est réalisé en utilisant ANSYS Meshing. Chaque domaine de calcul comporte environ 278 000 et 283 500 mailles tétraédriques pour le réacteur à ruban et le réacteur à turbine Rushton respectivement ; Ce maillage est non-structuré.

### 2.4.3 Simulation de l'hydrodynamique sous ANSYS Fluent

La rotation de l'agitateur est modélisée par une approche par maillage glissant (Sliding Mesh), c'est-à-dire en faisant tourner l'agitateur à l'intérieur de la cuve.

La résolution des équations de pression et de vitesse est réalisée à l'aide de l'algorithme SIMPLE et un schéma numérique UPWIND du 2nd ordre est utilisé pour la discrétisation des équations de quantité de mouvement et de transport d'espèces.

Une fois la simulation configurée, l'initialisation du calcul est réalisée avant son démarrage. Le pas de temps fixé est de 0,01 s, avec un maximum de 20 itérations par pas de temps.

### 2.4.4 Post-traitement des résultats de simulations d'hydrodynamiques

Outre les champs de vitesses moyennes (moyenne des vitesses obtenues pour un tour d'agitateur par cellule de calcul) et de viscosités instantanées observées, trois grandeurs macroscopiques de l'écoulement ont été déterminées : la puissance dissipée volumique, le temps de mélange et l'énergie nécessaire pour atteindre l'homogénéisation du réacteur afin de quantifier et de comparer les performances de mélange de ces deux configurations de digesteurs.

**Détermination des champs de vitesses moyens** Afin d'obtenir un champ de vitesses moyenné par rapport au temps sur un tour d'agitateur, les vitesses en  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont enregistrées toutes les 0,1 s pendant un tour d'agitateur.

A la fin du calcul, trois fonctions (CFF : Custom Field Function) sont créées permettant d'obtenir la vitesse moyenne de chaque cellule de calcul pour chaque direction  $x$ ,  $y$  et  $z$  sur un tour d'agitateur (équations 2.15).

$$CFF_1 = UDM_0 + V_x/k \quad (2.15)$$

avec  $k$  le nombre total de vitesses enregistrées par cellule pendant un tour d'agitateur,  $V_x$  la vitesse selon l'axe  $x$  et  $UDM_0$  (User Define Memory) défini de la manière suivante :  $UDM_0$  est initialement patchée comme étant la vitesse initiale en  $x$ , initialement égale à une première valeur

de  $CFF_1$ , puis pour chaque pas de temps, une nouvelle valeur de  $CFF_1$  est enregistrée avec l'addition d'une nouvelle valeur de  $V_x$  et patchée comme nouvelle valeur de  $UDM_0$ .

Deux équations similaires sont créées pour les vitesses en  $y$  et en  $z$ .

La quatrième fonction permet de calculer la vitesse globale dans chaque cellule sur un tour d'agitateur (équation 2.16).

$$CFF_4 = \sqrt{CFF_1^2 + CFF_2^2 + CFF_3^2} \quad (2.16)$$

**Puissance volumique** La puissance volumique est la puissance transmise par l'agitateur et dissipée par les frottements visqueux, prédominants en l'absence de turbulence et du fait de la forte viscosité du liquide. La puissance transmise est déterminée à l'aide du couple calculé sur l'agitateur.

$$P = 2\pi NC \quad (2.17)$$

Avec  $C$  (N.m) le couple sur l'agitateur pouvant être déterminé expérimentalement grâce au  $K_P$  et au  $k_s$  de l'agitateur ou bien déterminé numériquement lors de la simulation, et  $P$  (W) la puissance.

**Temps de mélange** L'obtention d'un temps de mélange court est très important dans le cas de réacteur continu. En effet, le substrat apporté quotidiennement doit être, a priori, réparti de manière homogène dans le réacteur, sans quoi seule une fraction des bactéries y auront accès de manière optimale. Par ailleurs, un temps de mélange trop long induit aussi des gradients de température, de pH, de concentration en gaz dissous etc. Ce paramètre est donc primordial pour la bonne conduite des réacteurs. Le temps de mélange  $t_M$  est déterminé par l'utilisation de la méthode d'Allonneau et al. (2015). Une sphère de traceur inerte est initialisée au sein du domaine de calcul puis dispersée par convection et diffusion dans le digesteur. La concentration en traceur est relevée en un point de sonde. Le temps de mélange à  $x$  % est le temps à partir duquel les fluctuations de concentrations ne dépassent plus  $x$  % autour de la valeur d'équilibre (ou valeur moyenne).

La dispersion convective et diffusive du traceur dans la phase liquide est déterminée par l'équation suivante :

$$\rho \frac{\partial Y}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y) = -\nabla \cdot J \quad (2.18)$$

Avec  $Y$  la fraction massique locale de traceur et  $J$  le transport de masse par diffusion donné par la loi de Fick (équation 2.19) :

$$J = -\rho D_{iff} \nabla Y \quad (2.19)$$

En écoulement laminaire, seule la diffusivité moléculaire  $D_{iff}$  est considérée. Elle est ici fixée à  $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ .

En pratique, une sphère de traceur de 5 mm de diamètre est placée dans chaque réacteur avant l'initialisation du calcul à 1,6 cm de la surface et à 3 cm de l'axe central. Le traceur a des propriétés rhéologiques identiques au digestat. Il est considéré comme un composé dissous. Une sonde est placée au niveau de la paroi latérale à 6,4 cm du fond du réacteur comme précisé sur le schéma de la figure 2.7. La concentration du traceur à la sonde en fonction du temps dans chaque réacteur est alors suivie.

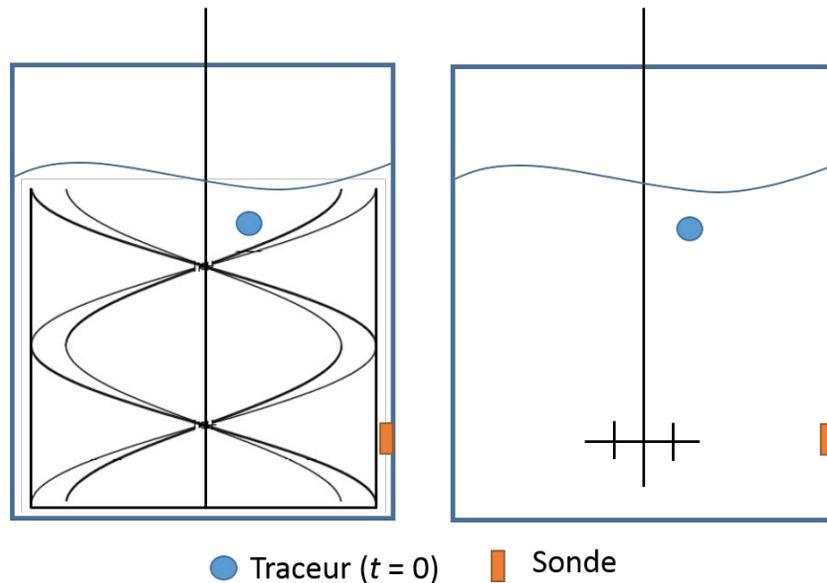


FIGURE 2.7 – Schéma de principe de détermination du temps de mélange.

**Consommation énergétique** La quantité d'énergie nécessaire pour obtenir l'homogénéisation est comparée pour les deux configurations. Elle est déterminée par :

$$E_{homogeneity} = P_{CFD} \cdot t_M \quad (2.20)$$

avec  $P_{CFD}$  la puissance calculée grâce au couple déterminé par le calcul numérique (équation 2.17).

### 2.4.5 Simulation de l'injection d'hydrogène par une membrane

Une fois l'hydrodynamique simulé et l'agitateur choisi, il est possible de simuler l'injection et le transfert d'hydrogène au sein de réacteurs. Deux réacteurs de 2 L utile (hauteur utile : 136 mm et diamètre : 136 mm) différents par le design du support de membrane sont comparés. Comme décrit sur la figure 2.8, les deux réacteurs simulés ont les mêmes caractéristiques géométriques que ceux utilisés pour les expérimentations (cf section 2.3.1), les dessins des supports de membrane étant rajoutés à la géométrie du réacteur.

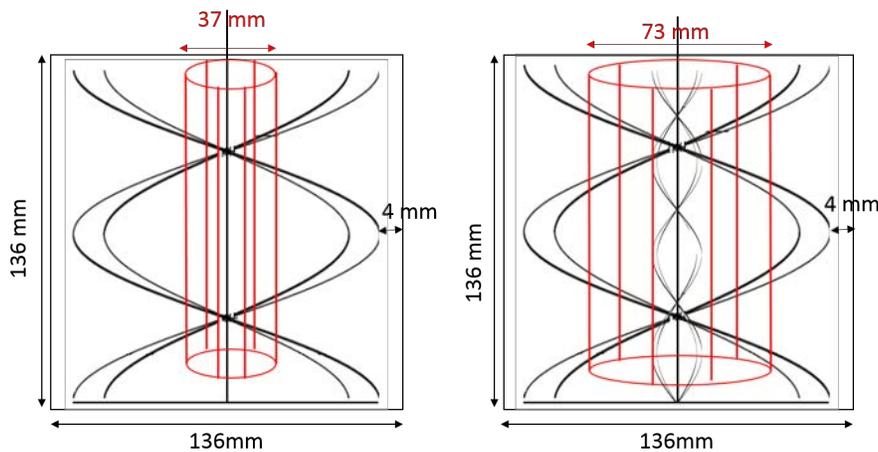


FIGURE 2.8 – Réacteur à support de membrane de petit diamètre (à gauche) et à support de grand diamètre (à droite).

L'hydrogène est créé au niveau de la membrane par une réaction de surface (wall surface reaction) pour former de l'hydrogène dissout qui est ensuite transporté dans le réacteur par diffusion et convection (équations 2.18 et 2.19).. Le débit d'hydrogène voulu dans le réacteur de 2 L est de  $2.8 \cdot 10^{-7}$  kg/s. Le facteur pré-exponentiel intervenant dans l'équation de vitesse de réaction est alors fixé de façon à atteindre ce débit.

### 2.4.6 Simulation de la transformation de l'hydrogène dissous en hydrogène gazeux

Le transfert liquide/gaz de l'hydrogène dissout sous forme gaz est ajouté dans un second temps. Ce transfert a lieu à saturation locale. La saturation de l'hydrogène dans le digestat est considérée comme étant proche de celle dans l'eau, soit 0,00138 g d'H<sub>2</sub>/L à 40 °C. A cette concentration, le transfert en phase gazeuse est régi par l'équation 2.21 avec  $\dot{m}$  le flux d'hydrogène transféré et  $k_L a$  le coefficient de transfert.

$$\dot{m} = k_L a \cdot (C_{H_2, \text{dissous}} - C_{H_2, \text{sat}}) \quad (2.21)$$

La saturation de l'hydrogène en phase aqueuse à 40 °C est de 0,00138 g d'H<sub>2</sub>/L d'eau. Ainsi, lors de l'ajout de l'hydrogène par la membrane dans l'étape précédente :

- Si la concentration en H<sub>2</sub> est inférieure à la concentration de saturation, l'hydrogène reste dissous et se répartit dans le réacteur.
- Lorsque localement la concentration en H<sub>2</sub> dépasse la concentration de saturation, l'hydrogène passe sous forme gazeux. Pour modéliser cette transformation, une approche diphasique est utilisée. Le modèle choisi est un modèle eulérien avec une taille de bulle fixée à 10<sup>-5</sup> m.

Pour le modèle eulérien diphasique, la phase 1 est la phase liquide composée d'un mélange de digestat et d'hydrogène dissous et la phase 2 est une phase gazeuse, contenant uniquement l'hydrogène gazeux. Les interactions entre les phases sont décrites par le modèle de Grace en ce qui concerne la trainée, avec une tension de surface fixée à 0,072 N/m. Le transfert de masse se fait entre l'hydrogène dissous en phase liquide et l'hydrogène gazeux composant la phase gazeuse avec un comportement décrit par une UDF dans laquelle est inscrit le calcul de la quantité à transférer :

- Si  $C_{H_2 \text{dissous}} \leq C_{H_2 \text{sat}}$  alors l'hydrogène reste sous forme dissoute.
- Si  $C_{H_2 \text{dissous}} > C_{H_2 \text{sat}}$  la quantité d'hydrogène transférée de la phase gazeuse à la phase liquide est déterminée par l'équation 2.21.

Les conditions limites à la surface libre sont modifiées pour permettre le dégazage de l'hydrogène

## 2.5 Suivi et analyses des performances de méthanisation en digesteur de 100 L

Afin de contrôler le bon déroulement du processus de digestion anaérobie et de quantifier les performances en terme de production de méthane, plusieurs paramètres sont suivis durant les 152 jours d'expérimentation.

### 2.5.1 Suivi de la matière entrante et du digestat soutiré

Les potentiels méthanogènes du digestat soutiré et du lisier d'alimentation sont suivis régulièrement (1 fois par mois).

Le protocole de mesure du pouvoir méthanogène est le suivant :

- Préparation des inoculums avec 215 g de digestat provenant du méthaniseur de 400 m<sup>3</sup> de la ferme de la Bouzule à 40°C dans des bouteilles d'un litre pendant 5 jours avec dégazage quotidien.
- Ajout du substrat correspondant à 3 g de MO et dilution avec 535 mL d'eau.
- Mise à l'étuve à 40 °C jusqu'à épuisement des substrats.
- Les bouteilles sont dégazées tous les jours par piquage d'une aiguille sur le septum qui ferme la bouteille. Le volume de gaz produit est alors mesuré par un volumètre Ritter et sa composition est déterminée par une analyse infrarouge.

Pour chaque substrat, 3 réplicats sont réalisés, ainsi que 4 bouteilles témoins : 2 témoins positifs correspondant à 3 g de cellulose et 2 témoins négatifs correspondant à aucun ajout de substrat. La production des témoins négatifs est retranchée de la production des bouteilles de substrats testés.

La validation du bon fonctionnement du test BMP est vérifiée sur les bouteilles de témoins positifs. En effet, à l'épuisement des substrats, les bouteilles de témoins positifs doivent avoir produit au moins 90 % de 374 mL de CH<sub>4</sub>/g de cellulose. Si cette valeur n'est pas atteinte, un défaut de l'inoculum est suspecté, ce qui invalide l'ensemble du test.

Par ailleurs le taux de matière sèche (MS) et de matière organique (MO) du lisier d'alimentation et du digestat sont suivis. L'analyse du lisier permet de surveiller l'apport en charge organique

dans l'alimentation ; l'analyse du digestat permet de contrôler le taux de dégradation de la matière organique lors du process. Pour obtenir le taux de MS, le fluide est chauffé à l'étuve à 105°C pendant 24 h. Le taux de MO est obtenu à partir de la matière sèche broyée et chauffée à 550°C pendant 2 h dans un four à mouffles, réduisant la matière sèche en cendres correspondant à la matière minérale. La quantité de matière organique correspond à la différence entre la quantité de matière sèche et celle de matière minérale.

### 2.5.2 Mesure du pouvoir tampon

La mesure du rapport AGV/TAC permet de déterminer le ratio entre la quantité d'acides gras Volatils (AGV) et le pouvoir tampon (TAC : leTitre Alcalimétrique Complet) par un titrateur potentiométrique (TitraLab AT 1000 Series HACH, Lognes, France).

Cette méthode consiste en un suivi du pH lors d'une double titration acide par de l'acide sulfurique à 0,05 mol/L sur du digestat dilué 10 fois. La première titration acidifie le milieu jusqu'à un pH de 5,5, correspondant au dosage du TAC ; la seconde acifie le milieu jusqu'à un pH de 4, correspondant au dosage des AGV.

Le rapport AGV/TAC doit être compris entre 0,2 et 0,4. Si la valeur de 0,4 est dépassée, cela signifie que le taux d'AGV est trop important par rapport au pouvoir tampon du milieu, indiquant un risque d'acidose, ce qui nécessite une réduction de la charge organique. La vitesse des étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse, et donc la vitesse de formation des AGV étant supérieure à celle de l'acétogénèse qui les dégradent, ils s'accumulent et acidifient le milieu. En dessous d'une valeur de 0,3, l'alimentation en matière organique peut par contre être augmentée.

### 2.5.3 Mesure de la teneur en carbone, azote et hydrogène

Le suivi des teneurs en carbone, azote et hydrogène est réalisé sur de la matière sèche broyée, issue de prélèvements de digestat afin d'obtenir une poudre homogène et prélevé chaque semaine. Il est réalisé sur 2 mg d'échantillon ainsi préparé. L'appareil utilisé (Flash EA 1112 Thermo Fisher) réalise une pyrolyse flash de l'échantillon, suivi d'une analyse chromatographique en phase gazeuse.

## 2.5.4 Dosage et caractérisation des acides gras volatils

Différents AGV sont formés lors de l'étape d'acidogénèse. Le dosage de ces AGV et leur identification en phase liquide permet la compréhension des phénomènes et prévient également le risque d'acidose. Les AGV en phase liquide sont extraits puis dosés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (Delsi Nermag, Argenteuil, France).

### 2.5.4.1 Extraction des AGV

L'extraction des AGV est réalisée suivant le protocole suivant :

- Le digestat est centrifugé à 10 000 rpm pendant 20 minutes à 4 °C.
- Le surnageant est dilué à 50 % avec de l'eau ultrapure.
- La solution obtenue est acidifiée à l'acide phosphorique à 40 % pour faire flocculer la matière organique (obtention d'un pH < 2).
- Un standard interne (le 4-méthyl valérate) est ajouté à la solution précédente puis agité sur un agitateur vortex pendant 30 s.
- La solution obtenue est centrifugée à 4000 rpm pendant 10 minutes à 4°C.
- Le surnageant est filtré sur un filtre 0,2 µm avant d'être analysé.

### 2.5.4.2 Dosage par chromatographie

La colonne chromatographique est une CP-Wax 58 (FFAP) CB (CP 7614, Varian) de 25 m de long et 0,53 mm de diamètre interne. La phase stationnaire est un film de polyéthylène glycol modifié par un acide nitroterephthalique. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Les AGV dosés sont l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide isobutyrique, l'acide valérique et l'acide isovalérique.

## 2.5.5 Détermination de la composition du biogaz

Le biogaz est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse (microGC SRA, Lyon, France). L'appareil est composé de 2 modules contenant chacun une éventuelle pré-colonne, une colonne et un détecteur à conductivité thermique (TCD).

Le premier module est équipé d'une pré-colonne divinyl-benzène-ethylene-glycol-diméthylacrylate, appelé commercialement PoraplotU (PPU), et d'une colonne MS-5A (tamis moléculaire) permettant de séparer  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  et  $CH_4$ . La pré-colonne est nécessaire pour éviter l'entrée du  $CO_2$  et de l' $H_2S$  dans le tamis moléculaire, encrassant la colonne, dans la mesure où leur temps de rétention est extrêmement élevé. La pré-colonne associée à un système de backflush va permettre de stopper l'injection de l'échantillon dans la colonne après la sortie du  $CH_4$  de la pré-colonne. Ce premier module fonctionne donc de la manière suivante : le gaz échantillon est injecté et entre dans la PPU avec le gaz vecteur. Les composés  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  et  $CH_4$  sortent mélangés en premier, le reste du gaz contenant notamment  $CO_2$  étant retenu plus longtemps. Une fois que le mélange contenant  $H_2$  est sorti de la pré-colonne, le gaz vecteur circule en sens inverse faisant ressortir par l'entrée de la pré-colonne, tout les composés qui auraient dû sortir après le méthane. Seuls les composés  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  et  $CH_4$  seront ainsi envoyés dans le tamis moléculaire et être séparés. Le schéma 2.9 illustre le fonctionnement de ces colonnes. Le gaz vecteur utilisé pour ce module est de l'argon et non de l'hélium utilisé plus classiquement en chromatographie gazeuse du fait de la présence d'hydrogène dans le mélange. Effectivement, la conductivité thermique de l'hydrogène est très proche de celle de l'hélium, ce qui pose problème puisque le détecteur utilisé est un TCD.

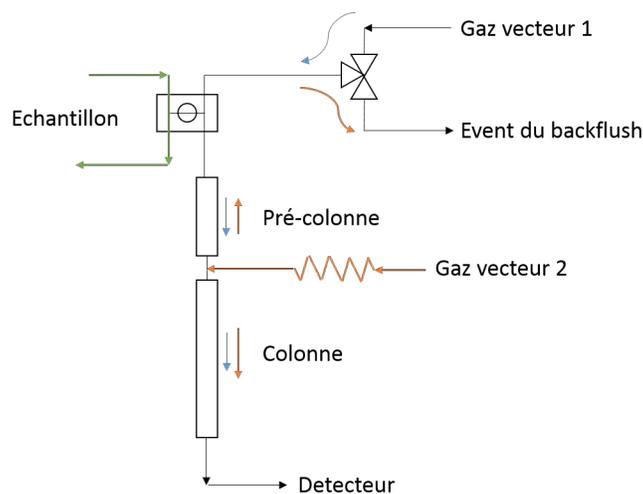


FIGURE 2.9 – Système d'analyse du biogaz, premier module.

Le second module n'a pas de pré-colonne, et la colonne est une Poraplot U faisant apparaître un pic mélangeant tous les composés séparés dans le module 1, puis séparant le  $CO_2$  et l' $H_2S$ . Le

gaz vecteur utilisé est de l'hélium.

Le logiciel commercial utilisé est Soprane, vendu par la société SRA. Il permet d'obtenir le chromatogramme et les pourcentages volumiques de composition du gaz injecté en direct.

### **2.5.6 Etude de la membrane et du biofilm par microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'étude de la membrane et du biofilm formé après les 152 jours de digestion réalisée par MEB a deux objectifs :

- Le premier a été de savoir si la membrane avait subi une dégradation dans le temps, au contact avec le digestat. Pour cela, la membrane a été observée avant la mise en contact du digestat et après les 152 jours de digestion.
- Le deuxième a été d'étudier la composition et la structure du biofilm formé.

#### **2.5.6.1 Principe de l'observation en MEB**

Le principe de la microscopie électronique à balayage est la visualisation à haute résolution et fort agrandissement de la surface d'un échantillon placé dans une chambre sous vide intense et soumis à un faisceau d'électrons. L'émission d'électrons secondaires, ou rétro-diffusés, résultant de l'interaction du faisceau primaire avec la surface de l'échantillon est collectée et interprétée par des détecteurs spécifiques (chaîne numérique) et permet la visualisation à haute résolution de la surface investiguée.

#### **2.5.6.2 Principe de la micro-analyse X en MEB**

Sous le faisceau primaire, l'interaction avec les atomes composant la matière (surface de l'échantillon) produit, après ionisation et désexcitation, des transitions électroniques au niveau de l'atome irradié qui se traduisent par des émissions de rayons X spécifiques en énergie et longueur d'onde de chaque transition. Une mesure par spectrométrie en énergie (EDS) ou longueur d'onde (WDS) couplée au MEB permet de qualifier (composition qualitative minérale) la matière irradiée par le

faisceau primaire et d'envisager d'acquérir une composition quantitative dans certaines conditions strictes de conditionnement de la surface de l'échantillon.

### 2.5.6.3 Prétraitement des échantillons

Avant leur observation, les échantillons ont été pré-traités (séchage et métallisation) afin d'assurer la conductivité de l'échantillon au courant de faisceau (quelques pA) et la tenue sous vide secondaire. Après séchage les échantillons ont été revêtus d'une couche (1 nm) de platine sous plasma d'argon (métalliseur : Leica EM ACE600, Wetzlar, Allemagne).

### 2.5.6.4 Matériel de microscopie électronique utilisé

Les observations et micro-analyses X au MEB ont été réalisées à partir d'un microscope électronique SIGMA|HD VP (ZEISS, Oberkochen, Allemagne) équipé de différents détecteurs pour réaliser les observations et numériser les images :

- Le détecteur SE2 permet, grâce à la collecte de l'ensemble des émissions d'électrons secondaires, d'observer la proche surface de l'échantillon à fort agrandissement.
- Le détecteur d'électrons secondaires Inlens placé dans la colonne permet d'observer la même surface à très haute résolution (3 nm) (filtrage d'électrons secondaires parasites).

Le microscope est aussi équipé d'un spectromètre de micro-analyse EDS (spectromètre en sélection d'énergie SDD 80mm<sup>2</sup>; OXFORD INSTRUMENTS; ENGLAND) qui a permis de réaliser des micro-analyses X minérales à l'échelle des observations et produire des cartographies élémentaires de la composition chimique minérale des surfaces .







## Chapitre 3

Impact de la contrainte de cisaillement  
et du design de l'agitateur sur la  
production de biogaz en digesteur  
anaérobie



## Introduction

Comme évoqué précédemment dans ce document, la recherche de conditions opératoires d'agitation adaptées visées pour le réacteur pilote de 100 L passe notamment par le choix d'un système d'agitation adapté. En effet, au regard de la littérature et d'autres procédés similaires, il est escompté que les performances de transfert gaz-liquide du digesteur soient fortement couplées aux performances de transfert de matière côté liquide et donc à l'agitation imposée. Rappelons que parmi les objectifs fixés dans ce travail de thèse, de forts rendements en transfert gaz-liquide (c'est à dire l'absence d'hydrogène en sortie du bioréacteur) mais également de bonnes capacités d'homogénéisation du gaz dissous dans le volume du bioréacteur sont *a priori* recherchés pour optimiser la production de biogaz. La matière première utilisée étant un milieu complexe et visqueux (Chen, 1986), une homogénéisation efficace de celle-ci ne repose que sur l'utilisation d'agitateurs soigneusement adaptés. Comme développé dans l'étude bibliographique de ce document, différentes solutions technologiques permettent le mélange des digesteurs actuels, par recirculation de la phase liquide grâce à une pompe, par ré-injection du biogaz ou par un simple agitateur mécanique. Compte-tenu de l'expertise de l'équipe sur le mélange au sein des bioréacteurs, c'est cette dernière solution qui a été choisie. Même si son application aux procédés de méthanisation est nouvelle, ce type de questionnement n'est pas nouveau en génie des procédés. En effet, dans les industries alimentaires, notamment, l'agitation de ce type de fluides, rhéofluidifiants, a fait l'objet de nombreuses études dont celle de Carreau et al. (1993), qui préconise l'utilisation d'un agitateur de proximité (agitateur dont le diamètre est proche de celui du réacteur, tel qu'un ruban hélicoïdal) pour ce type de milieu. Cependant, il est important de noter ici que la seule étude des capacités d'homogénéisation d'un digesteur ou de la rhéologie du lisier ne saurait être suffisante pour préconiser une géométrie d'agitateur ou les conditions opératoires associées. En effet, la méthanisation étant un processus complexe mettant en œuvre un réseau microbien dont au moins l'une des espèces pourrait être impactée positivement ou négativement par l'une des grandeurs hydrodynamiques découlant de l'agitation (mélange et gradients de concentration, contrainte de cisaillement maximale ou moyenne, vitesse de cisaillement). Il est donc nécessaire de précisément étudier au préalable l'impact d'une augmentation de l'agitation sur le processus de digestion anaérobie.

Ainsi, le présent chapitre qui a fait l'objet d'une publication (Lebranchu et al., 2017) permet, après une étude de rhéologie du lisier bovin utilisé comme matière première, de comparer les performances expérimentales de production de biogaz pour 2 types d'agitateurs, à savoir un double ruban hélicoïdal et une turbine Rushton classique. Différentes fréquences d'agitation sont également étudiées afin d'observer l'impact de ces variations sur la productivité en biogaz. Les performances d'homogénéisation sont ensuite comparées par simulation numérique des écoulements (détermination des profils de vitesses et de viscosité, détermination des temps de mélange, des taux de cisaillement et des contraintes maximales) afin de comprendre les résultats expérimentaux et vérifier les performances d'homogénéisation du ruban hélicoïdal dans un tel milieu.

Les résultats de production de méthane et les performances d'homogénéisation ont alors permis de choisir l'agitateur qui semblait le plus adapté à la conduite de la méthanation biologique.



Bioresource Technology

Volume 245, Part A, December 2017, Pages 1139-1147



# IMPACT OF SHEAR STRESS AND IMPELLER DESIGN ON THE PRODUCTION OF BIOGAS IN ANAEROBIC DIGESTERS

Aline LEBRANCHU<sup>1,2</sup>, Stéphane DELAUNAY<sup>1,2</sup>, Philippe MARCHAL<sup>1,2</sup>, Fabrice  
BLANCHARD<sup>1,2</sup>, Stéphane PACAUD<sup>3</sup>, Michel FICK<sup>1,2</sup>, Eric OLMOS<sup>1,2,\*</sup>

1 CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274, 2 avenue de la forêt de Haye, TSA 40602, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54518, France.

2 Université de Lorraine, LRGP, UMR 7274, 2 avenue de la forêt de Haye, TSA 40602, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54518, France.

3 ENSAIA, Université de Lorraine, 2 avenue de la forêt de Haye, TSA 40602, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54518, France.

\* [eric.olmos@univ-lorraine.fr](mailto:eric.olmos@univ-lorraine.fr)

Keywords : Mixing, helical ribbon, CFD, biogas, anaerobic digestion

## Abstract

Today, intensification of anaerobic digestion is still a scientific and technical challenge. The present study proposed combined experimental and computational fluid dynamics simulations to characterize the impact of shear stress and impeller design on the biogas production after sequential additions of substrate. Liquid phase (cattle manure digestate) rheological law was experimentally determined and input in numerical simulations. The results showed that the original use of a double helical ribbon in digester allowed a significantly faster dispersion of fresh substrate than the use of a classical Rushton turbine, leading to a 50 % higher methane production rate. However, with both impellers, too high agitation rates entailed a clear slow-down of production rate and a decrease in CH<sub>4</sub> content. To avoid this loss of productivity, it was shown that the maximal value of shear stress, determined by numerical simulations, was a consistent parameter to set the upper agitation conditions in digesters.

### 3.1 Introduction

Anaerobic digestion of wastes or substrates is a complex bioenergy production process as the involved biochemical and physical mechanisms are not yet clearly understood, making bioreactor design, set-up and control still not fully optimized. For instance, the rheology of the substrates, such as cattle manure, is generally considered as non-newtonian which addresses the real mixing performance of the digesters today available, a fortiori of large-scale systems. Indeed, an inadequate mixing may promote temperature or concentration gradients (pH, substrates, and dissolved gases) within the digester that may possibly impact biological reactions, substrate availability, dissolved gases stripping, the spatial distribution of microbial populations and in fine the performance of biogas production (composition, flow rate). Therefore, the characterization of mixing in digesters is of key importance to establish reliable and robust relationships between mixing performance and the efficiency of biogas microbial synthesis.

Several studies dealing with the impact of mixing on the biogas production rate have been published these last years, using various designs of impellers and vessels or process scales. Nevertheless,

as the different results obtained in these articles do not systematically agree one with each other, it remains difficult to draw generalizable trends regarding this impact. For instance, Hoffmann et al. (2008) used a 4.5 L digester equipped with an axial flow impeller. They showed that a high agitation, obtained by increasing the agitation rate only, had no effect on biogas production in steady-state regime, while intense mixing (1500 rpm) had a negative impact on the digester performance during initial startup. Lastly, Kaparaju et al. (2008) used a 3.6 L digester equipped with impellers whose geometry was not specified and also demonstrated that minimal intermittent mixing of liquid phase (10 min mixing prior to feeding) enabled a higher biogas production than a continuous mixing.

Rheological behavior and bioreactor hydrodynamics are key parameters to characterize when mixing effects are studied. Cattle manure, which is the substrate used in the present study, is a relatively viscous feedstock which is often used for anaerobic digestion, especially in farm facilities. This fluid is known to reveal a complex rheological behavior (Chen, 1986) entailing that dramatic viscosity gradients are likely to occur in digester if the shear rate distribution is not sufficiently homogeneous. Rheology of cattle manure is non-newtonian, with a shear-thinning behavior (Achkari-Begdouri and Goodrich, 1992; Chen, 1986; El-Mashad et al., 2005). To model cattle manure rheology, a power-law model ( $\mu = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ ) relating the liquid viscosity  $\mu$  (Pa s), the shear rate  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ), the flow index  $n$  (-) and the consistency index  $K$  (Pa s<sup>n</sup>) is thus often used. In parallel to the determination of the liquid phase rheology, it is also necessary to develop and use robust approaches allowing the prediction of the spatial distribution of velocity gradients and thus viscosities and shear stresses. Mixing and hydrodynamics characterization of anaerobic digesters and more generally of bioreactors operating with non-newtonian fluids have been previously studied using Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations. This approach relies on the 3D simulation of the liquid velocity fields with possible complex rheology, homogenized by moving parts or not. In most of the anaerobic digesters involving cattle manure or sludge digestion, a mechanical agitation is generally preferred. One or several propellers can be used to stir the liquid phase at different frequencies (Bridgeman, 2012; Wu, 2012a,b). With this choice of stirrers, caverns may also be observed around it due to stress gradients (Low et al., 2012), which entail the formation of dead-zone

whose volume could reach almost 50 % of total volume (Bridgeman, 2012). All these studies have thus suggested that classical stirrers, such as Rushton turbine or even axial flow impellers, may probably not be the best choice to obtain an adequate mixing of the broth.

Finally, it is noticeable that studies describing biogas production performance in characterized digester hydrodynamics are still seldom in literature as these two approaches were generally used separately. In the present study, anaerobic digestions were performed to (i) highlight the impact of mixing on the biogas production using cattle manure as bacterial consortium and cellulose as substrate, (ii) to determine the transient behavior of the digester after substrate feeding. For this purpose, the biogas productions (total gas flow rate and composition) obtained after sequential additions of cellulose were measured in a 2 L digester mixed either by a Rushton turbine or a double helical ribbon and compared. To get further insight the differences obtained between both systems, the rheological behavior of the cattle manure and digestate were determined and CFD simulations were conducted to finely characterize the liquid phase hydrodynamics.

## 3.2 Material and methods

### 3.2.1 Biogas production

Two 2 L digesters (liquid height : 130 mm ; total height : 200 mm ; diameter : 136 mm) were designed and built to compare biogas production with different mixing devices (experimental set-up is described in Figure 3.1). The first one is mixed with a non-standard double helical ribbon (height 130 mm / step 130 mm / width 11.6 mm) equipped with two scrapers at its bottom. The second digester was mixed by a standard 6-bladed Rushton turbine with height and width of the blades : 12x12 mm and total diameter  $D$  of 45 mm. These reactors were equipped with a pH-rH probe (Mettler, Ohio, USA) and a manometer (Leo Keller-druck, Winterthur, Schweiss) to measure the reactor pressure. The gas exit was equipped with a condenser to remove water vapor, a gas-counter for the measurement of total biogas production (Ritter, Bochum, Germany) and an online micro-gas-chromatography (SRA, Lyon, France) containing 2 modules with 2 columns and 2 thermal conductivity detectors (TCD). The first column is a molecular sieve preceded by

a divinyl benzene ethylene glycol-dimethylacrylate polymer column (poraplotU) with a backflush system avoiding the introduction of CO<sub>2</sub> in the molecular sieve. This first module determined H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> concentrations while the second one is a single poraplotU measuring CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S concentrations.

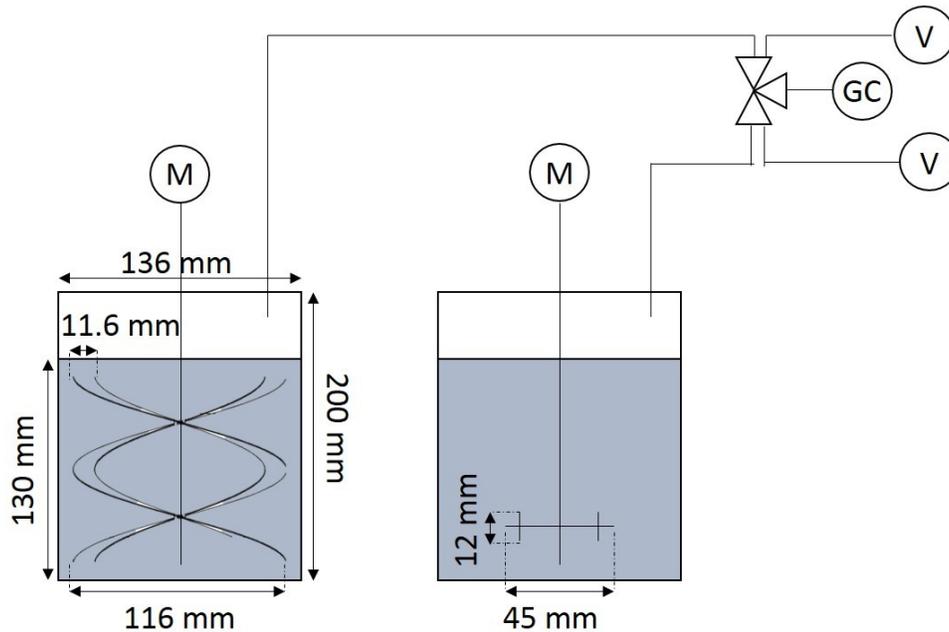


FIGURE 3.1 – Experimental setup. Digester equipped with the helical ribbon (on the left) and with the Rushton turbine (on the right). M : Motor ; GC : Gas chromatography ; V : Gas Counter.

During the biogas production, the temperature was regulated at 40 °C by a heated jacket. The broth was mixed at agitation rates of 10, 50 or 90 rpm for the helical ribbon and 22, 66 or 110 rpm for the Rushton turbine to independently study, for each agitator, the impact of this parameter on biogas production. The raw matter was composed of 2 L of digestate from cattle manure digestion obtained from the ‘La Bouzule’ farm (Laneuvelotte, France). After grinding, the TS content of the digestate was 8.8 %. A mass of 14 g of cellulose was also regularly added each time the biogas flowrate became lower than 30 mL h<sup>-1</sup>. During the culture and for each cellulose addition, several parameters were measured : the delay time  $\tau$  between addition time and the beginning of the induced biogas production, the production duration, the maximal production flowrate and biogas composition. The time-averaged biogas flowrate between two additions of cellulose  $\bar{Q}$  and the total

volume of biogas produced  $V$  were also determined.

### 3.2.2 Rheological study

The rotational rheometer used during this work consisted in a helical ribbon placed in a cylindrical vessel with a volume of 785 mL (height : 100 mm ; diameter : 100 mm) made in Plexiglas. The ribbon was connected to a motor with a rotation frequency (Lamy Rheology, Lyon, France). The helical ribbon used had the following dimensions : height 100 mm ; diameter 980 mm ; width of ribbon 10 mm and step 100 mm. The first step of the rheological study was to determine the stirrer characteristics (power dissipation and shear rate). In laminar regime (approximately  $Re < 10-100$ ), power dissipation is given by the following relation, linking the Reynolds number  $Re$  and the power number  $N_P$  :

$$N_p = \frac{P}{\rho \cdot N^3 \cdot D^5} = \frac{K_p}{Re} \quad (3.1)$$

with

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot D^2}{\mu} \quad (3.2)$$

With  $N$  ( $s^{-1}$ ) the agitation rate,  $\rho$  ( $kg\ m^{-3}$ ) the density of fluid,  $\mu$  ( $Pa\ s$ ) the liquid viscosity,  $D$  (m) the diameter of the stirrer, and  $P$  (W) the experimental power obtained with the equation 3.3.

$$P = 2 \cdot \pi \cdot N \cdot C \quad (3.3)$$

With  $C$  (N m) the experimental torque obtained on the stirrer.

The value of the  $K_P$  constant depends on the design of the impeller. Whereas for the Rushton turbine, the value  $K_P = 75$  could be taken from literature data (Rushton, 1950), the value of the constant for the non-standard helical ribbon used in the present study had to be experimentally determined. To do this, newtonian solutions of glycerol at different concentrations (100 %, 85 %, 75 % w/v) and water were used and the torque was measured at various agitation frequencies imposed by the rheometer to obtain the power curve  $N_p = f(Re)$ . The  $K_P$  value was then determined by modelling the laminar part of this curve.

Secondly, as the digestate may show a shear-thinning rheology, it is also necessary to determine the apparent viscosity  $\mu_a$  and thus the apparent shear rate  $\dot{\gamma}_a$  within the digester. To calculate this mean shear rate, the Otto-Metzner method (Metzner and Otto, 1957), that supposes a linear relationships between  $\dot{\gamma}_a$  and  $N$  in laminar regime, was applied :

$$\dot{\gamma}_a = k_s \cdot N \quad (3.4)$$

The Otto-Metzner constant  $k_s$  mainly depends on impeller geometry. For the Rushton turbine,  $k_s = 11.5$  was obtained from literature data (Metzner et al., 1961) while the constant for the helical ribbon was obtained from the Couette analogy (Ait-Kadi et al., 2002). The apparent viscosity  $\mu_a$  is defined as the viscosity calculated at the apparent shear rate  $\dot{\gamma}_a$  :

$$\mu_a = K \cdot \dot{\gamma}_a^{n-1} \quad (3.5)$$

The apparent Reynolds number  $Re_a$  is determined considering the preceding apparent viscosity :

$$Re_a = \frac{\rho \cdot N \cdot D^2}{\mu_a} \quad (3.6)$$

Following the Otto-Metzner approach,  $Re_a$  could be experimentally determined by analogy with Newtonian fluids mixing, substituting  $Re$  by  $Re_a$  in equation 3.1. Once the values of constants  $K_P$  and  $k_s$  obtained, rheology study was performed on grinded digestate. The temperature in the rheometer was regulated at 40 °C using a heated jacket. From the measured torque at a given rotating frequency the consistency  $K$  and flow index  $n$  of grinded digestate could be determined.

### 3.2.3 CFD simulations of digester hydrodynamics

In this work, CFD simulations were performed using the commercial CFD software ANSYS Fluent 16.0. The geometry of the digester was sketched using ANSYS Design Modeler and ANSYS Meshing was used to divide the geometry into calculations cells, allowing the discretization of the transport equations. The mesh was non-conformal and was composed of 277,748 and 283,474 tetrahedral cells for the digesters equipped with the helical ribbon and the Rushton turbine respectively. The hydrodynamics of each agitation condition used experimentally was numerically simulated.

### 3.2.3.1 Transport equations

Navier-Stokes transport equations were solved in transient regime. The rotation of the impeller was modelled using a Sliding Mesh approach, which offers intrinsically a better precision than Multiple Reference Frame in the case of slowly-rotating impellers. As mentioned before, a power-law was used to model the rheological behavior of digestate and, considering the value of the Reynolds numbers (Table 3.1A and Figure 3.2), laminar flow was supposed. Thus transport equations stated as follows :

Continuity equation

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (3.7)$$

Momentum equation

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (u \cdot u) = -\nabla p + \nabla \cdot \sigma + \rho g \quad (3.8)$$

The viscous stress tensor  $\sigma$  was given by :

$$\sigma = \mu(\nabla u + \nabla u^T) \quad (3.9)$$

$\mu$  (Pa s) is the local viscosity determined at the local shear rate  $\dot{\gamma}$ ,  $u$  the liquid velocity (m s<sup>-1</sup>),  $\sigma$  is the shear stress (Pa) and  $\rho$  was set to 1000 kg m<sup>-3</sup>.

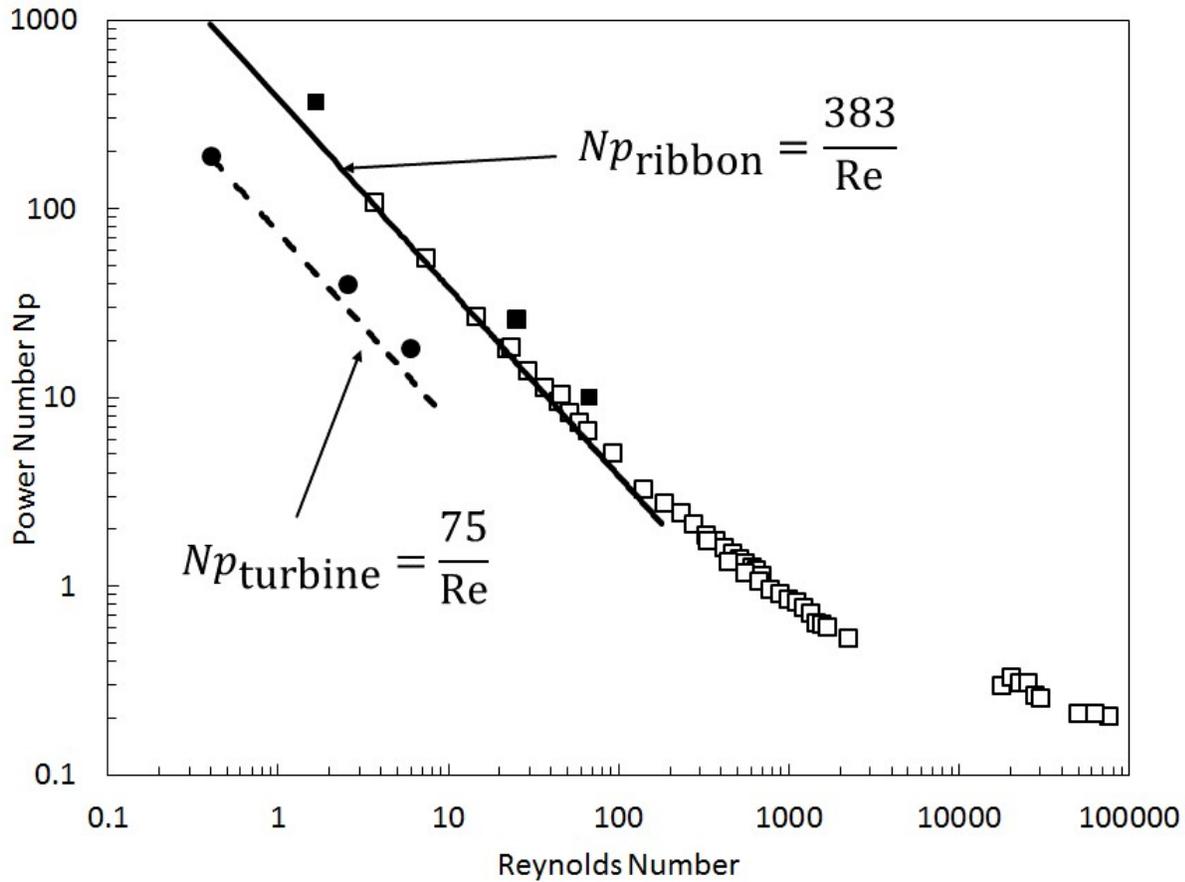


FIGURE 3.2 – Experimental (open symbols) and numerical (closed symbols) determination of power curves  $Np = f(Re)$  in the digester equipped with the Rushton turbine (●) and the helical ribbon (■).

### 3.2.3.2 Volume-averaged quantities

The volume-averaged velocity magnitudes and dynamic viscosities over the total liquid volume  $V_L$  were respectively obtained by :

$$\langle \|u\| \rangle = \frac{1}{V_L} \iiint_{V_L} \|u\| (V) dV \quad (3.10)$$

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{V_L} \iiint_{V_L} \mu(V) dV \quad (3.11)$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{V_L} \iiint_{V_L} \mu(V) \gamma(\dot{V}) dV \quad (3.12)$$

### 3.2.3.3 Determination of mechanical power

In order to quantify and compare performances of mixing with helical ribbon and Rushton turbine, power dissipation and mixing times have been determined for each experiment. Power dissipation quantifies the power transferred by the stirrer to the liquid phase, further dissipated by viscous friction, which prevails in laminar regime. The mechanical power transferred to the liquid phase was calculated by :

$$P_{CFD} = 2 \cdot \pi \cdot N \cdot C_{CFD} \quad (3.13)$$

With  $P_{CFD}$  (W) the power transmitted by the impeller to the fluid,  $N$  ( $s^{-1}$ ) the agitation rate and  $C_{CFD}$ (N m) the calculated torque on the stirrer.

### 3.2.3.4 Mixing time

The mixing time  $t_M$  was determined by the method previously described by Allonneau et al. (2015). A sphere (radius  $r = 5$  mm) of inert tracer with properties identical to liquid phase was initially patched in the computational domain ; its convective-diffusive dispersion was calculated using :

$$\rho \frac{\partial Y}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho u Y) = -\nabla \cdot J \quad (3.14)$$

With  $Y$  the local mass a fraction of tracer, and  $J$  the diffusive mass transport given by the Fick's law :

$$J = -\rho D_{iff} \nabla Y \quad (3.15)$$

The molecular diffusivity  $D_{iff}$  was set to  $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . After the injection, the tracer concentration was numerically recorded at a point located near the lateral wall of reactor at 4 mm from the bottom of the reactor. The 95 % mixing time was determined by identifying the time beyond which the concentration  $c$  at the probe point remained in the range  $[0.95 \langle c \rangle ; 1.05 \langle c \rangle]$  with  $\langle c \rangle = \frac{M_0}{V_L} = 9 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  is the volume-averaged concentration based on the mass of tracer  $M_0$  initially introduced in the digester. The energy required to obtain homogeneity in the reactor  $E_{homogeneity}$  was also determined by the equation 3.16.

$$E_{homogeneity} = P_{CFD} \cdot t_M \quad (3.16)$$

### 3.2.3.5 Numerical solving parameters

The time step used for the simulations was set at a value of 0.01 s, which corresponded to angular displacements of the impeller between 0.6 and 6.6 degrees. This value allowed the convergence of transport equations solving within less than 20 iterations at each time step. Pressure-velocity coupling was solved using a SIMPLE algorithm and 2<sup>nd</sup> order UPWIND numerical schemes were used for the discretization of the momentum and species transport equations. The time-averaged velocity distributions were obtained by time-averaging instantaneous velocities over a sufficiently long time, characterized by stabilized mean local velocities over time.

TABLE 3.1 – A-Synthesis of experimental results.

Impeller	$N$ (rpm)	$\dot{\gamma}_a$ ( $s^{-1}$ ) (equation 3.4)	$Re_a$ (equation 3.6)	$P_{exp}$ (W) (equation 3.3)	Delay time $\tau$ between injection and production onset (h)	Production duration per peak (h)	Maximal production per peak ( $mL h^{-1}$ )	Time- averaged biogas flowrate $\bar{Q}$ ( $mL h^{-1}$ )	Mean $CH_4$ fraction <sup>2</sup> (%)
Helical ribbon	10	7	1.7	0.022	$11.2 \pm 0.6$	$46 \pm 2$	$380 \pm 8$	$175 \pm 7$	$64 \pm 1$
	50	35	25.2	0.185	$10.0 \pm 0.4$	$62 \pm 6$	$330 \pm 21$	$141 \pm 12$	$58 \pm 1$
	90	63	67.5	0.402	$8.8 \pm 2.1$	$73 \pm 3$	$242 \pm 5$	$123 \pm 5$	$57 \pm 1$
Rushton turbine	22	4.2	0.4	0.002	$68.1 \pm 5.0$	$50 \pm 9$	$322 \pm 61$	$85 \pm 6$	$64 \pm 0$
	66	13	2.6	0.008	$73.3 \pm 2.6$	$50 \pm 12$	$388 \pm 10$	$83 \pm 8$	$64 \pm 1$
	110	21	6.0	0.016	$64.0 \pm 2.6$	$60 \pm 11$	$300 \pm 17$	$82 \pm 9$	$59 \pm 2$

1. Determined over the duration of a given agitation condition.

2. This mean value was determined by averaging the  $CH_4$  fraction measured at the end of production peaks, before next cellulose addition for all peaks of a given agitation condition.

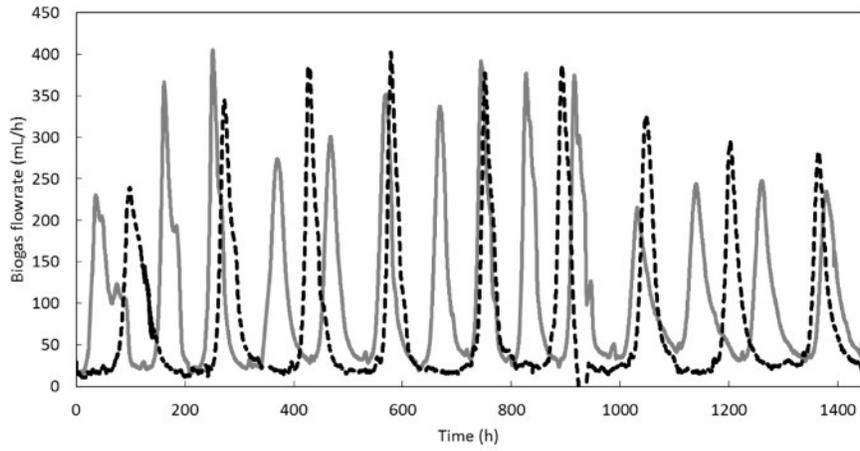
Table 1.1 : B-Characterization of digester by CFD calculations.

Impeller	$N$ (rpm)	$P_{CFD}$ (W) (equation 3.13)	Mixing time $t_M$ (s)	$E_{homogeneity}$ (J) (equation 3.16)	$\langle u \rangle$ ( $m s^{-1}$ ) (equation 3.10)	$\langle \mu \rangle$ (Pa s) (equation 3.11)	Ratio Dead- volume/Total volume (%)
Helical ribbon	10	0.036	187	6.6	0.02	5.2	< 1
	50	0.314	47	14.8	0.118	1.8	< 1
	90	0.699	21	14.0	0.166	1.0	< 1
Rushton turbine	22	0.002	11696	21.4	0.00172	9.6	68
	66	0.010	4150	43.0	0.00406	9.5	91
	110	0.022	2804	61.3	0.00409	9.3	91

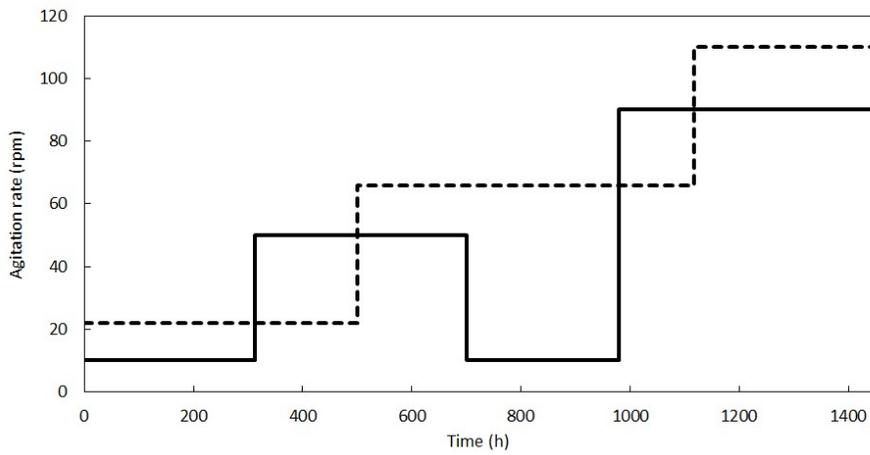
## 3.3 Results and discussion

### 3.3.1 Biogas production

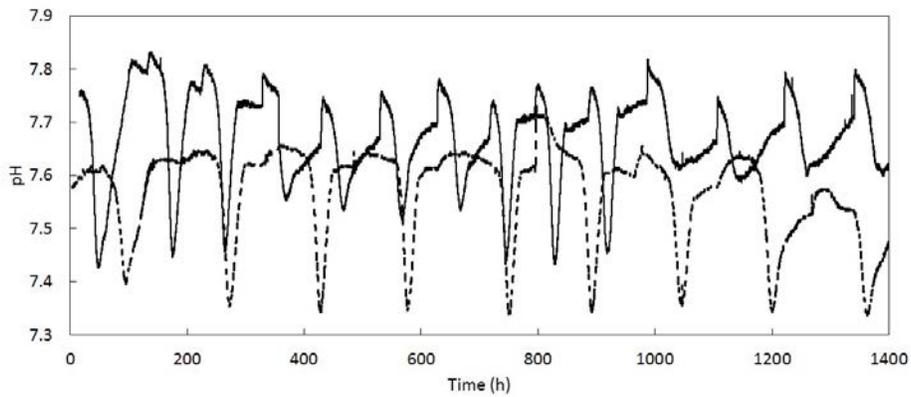
The successive additions of cellulose in the two digesters provided the biogas production given in Figure 3.3A while the applied steps of agitation rate are given in Figure 3.3B. The values of agitation rate chosen for each step were a priori chosen to obtain comparable values for mean and maximal shear stresses for each configuration, allowing a more robust comparison of both systems. Each addition was followed by a transient peak of biogas production. These results clearly showed that, in some cases, the stirrer design and the agitation rates had an impact on biogas production rate. Indeed, the averaged values of biogas flowrate between two additions ranged from 123 to 175 mL h<sup>-1</sup> for the digester equipped with the helical ribbon while these values were only around 82 mL h<sup>-1</sup> for the digester equipped with the Rushton turbine (Table 3.1A). Considering the same total process duration of 1440 h approximately, the total volume of biogas produced in the digester mixed by the ribbon was finally 50 % higher than in the digester with the Rushton turbine (159 L for the ribbon ; 106 L for the Rushton). The performance differences observed between the two devices could be explained by the lag between each addition of cellulose and the start-up of biogas production peak. Indeed, as shown in Figure 3.4 and Table 3.1A, production begun after a longer time (approximately 70 h) when the Rushton turbine was used in comparison with the digester using the helical ribbon (approximately 10 h). However, it is also important to note that, in the range of agitation rates studied, while this onset time was weakly dependent of agitation rate for the helical ribbon, no impact could be identified for the Rushton impeller (Table 3.1A).



(A)



(B)



(C)

FIGURE 3.3 – Temporal changes in biogas flowrate (A), agitation rate (B) and pH (C) for the helical ribbon (continuous line) and the Rushton turbine (dotted line).

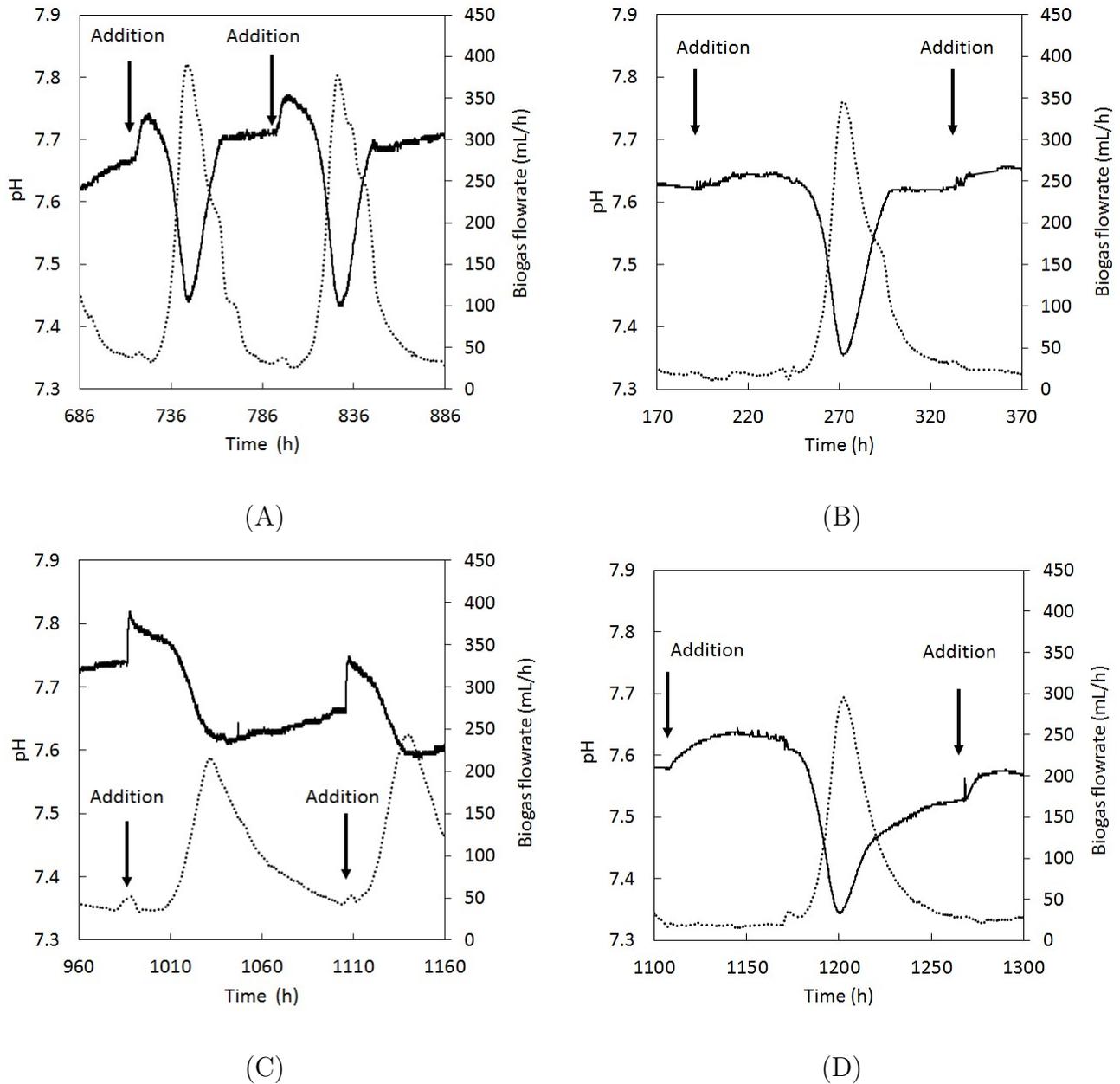


FIGURE 3.4 – Focus on pH (continuous line) and biogas flowrate (dotted line) time variations for the helical ribbon at an agitation rate of 10 rpm (A) and 90 rpm (C)) and for the Rushton turbine at an agitation rate of 22 rpm (B) and 110 rpm (D). Vertical arrows indicate cellulose addition in the digester.

Moreover, when considering the digester involving the helical ribbon, it could be noticed that the lower the mixing frequency, the higher and the thinner the peak of flowrate and the lower the biogas flowrate is (Table 3.1A). When analyzing the composition of biogas at the end of each

production peak, it can also be noted that for the bioreactor mixed by the helical ribbon, the agitation rates of 50 and 90 rpm entailed a significant decrease of  $\text{CH}_4$  content from 64 (value measured at 10 rpm) to 57 %. For the bioreactor using the Rushton turbine a similar decrease from 64 % (value measured at 22 and 66 rpm) to 59 % was observed at an agitation rate of 110 rpm (Table 3.1A). The negative effects of agitation rate on biogas production were also in agreement with the results of Kaparaju et al. (2008) who showed higher biogas production with intermittent mixing than with strong continuous mixing. It is however important to note that a change of impeller design may significantly impact these effects and no data concerning the design of the impellers used were provided by Kaparaju et al. (2008). To explain this, one hypothesis would be the impact of liquid-gas mass transfer. From a theoretical point of view, the gas-liquid mass transfer coefficient  $k_{La}$  is independent of the gas considered. Thus it could be stated that an increase of agitation rate and thus of the  $k_{La}$  value might promote the stripping of all dissolved gases, whatever their nature. Consequently, the direct impact of  $k_{La}$  increase would have been an increase of total biogas flowrate. This seems to indicate that liquid-gas mass transfer was not responsible for the biogas flowrate variation.

pH on-line monitoring, which can bring valuable information regarding microbial kinetics and gas transfers in the digester, were also reported in Figure 3.3C for both agitation devices. A focus on combined production of biogas and pH variations is also proposed for a 200 h process duration for remarkable agitation conditions (Figure 3.4). First, a transitory increase in pH was measured when the cellulose was added ; this increase was more pronounced in the case of the helical ribbon. As the addition needed the opening of the digester and thus suddenly modified the gas-liquid equilibrium in the digester, this increase could probably be explained by a  $\text{CO}_2$  stripping from the liquid phase. As mixing was expected more efficient in the digester mixed by the helical ribbon, the liquid-gas mass transfer coefficient was also probably improved, leading to more pronounced and more sudden stripping of  $\text{CO}_2$  and thus to the pH variations observed. After this small increase, a sudden decrease of approximately 0.3 pH unit was observed in both digesters ; this decrease was concomitant with the onset of the biogas production peak. Minimal values of pH were also concomitant with the maximal values of biogas flowrate (Figure 3.4). This decrease could be related

to an accumulation of acids produced by acidogenesis and acetogenesis reaction steps. Finally, the progressive exhaustion of these acids explained the increase in pH up to a value close to the initial one, before next cellulose addition.

An important result is that noticeable differences were measured in pH variations according to the mixing frequency applied. Indeed, for the highest agitation rates (namely 50 and 90 rpm for the helical ribbon and 110 rpm for the Rushton turbine), a significantly more progressive pH increase was observed during the production peak (Figure 3.4C and 3.4D). Moreover, the profiles obtained at low agitation rates (10 rpm for helical ribbon, 22 and 66 rpm for the Rushton turbine) were similar one from each other and characterized by rapid increase of pH back to its initial value, before cellulose addition (Figure 3.4A and 3.4B). Muhammad Nasir et al. (2017) showed too that increasing the Reynolds number leads to a decrease in biogas production rate in an oscillatory flow anaerobic reactor. A Reynolds number around 100 and 300 give high biogas performance compare with no agitation or agitation at Reynolds number of 500. They explain the higher performance by improving the concentration in volatiles fatty acids in a safe range and explain the inhibition at too high Reynolds number by disruption of syntrophic relationship between microorganisms. The increase in volatiles fatty acids concentrations is not in accordance with the results in figure 3.3B showing that pH minimum values are higher at high mixing frequencies. However the present results are closer with those of Lindmark et al. (2014) who found similar or higher VFA concentrations at lower mixing intensities.

To get further insight into the physical mechanisms implied in the phenomena observed and described previously, it is thus necessary to characterize more finely the digester hydrodynamics.

### **3.3.2 Digester hydrodynamics characterization**

#### **3.3.2.1 Rheological behavior of cattle manure digestate**

The experimental measurements of cattle manure digestate rheology have confirmed its shear-thinning behavior of this liquid phase. The best fit of experimental data was obtained with a power law model and the following values for consistency and flow index were obtained :

$$\mu = 4.90 \cdot \dot{\gamma}^{-0.68} \quad (3.17)$$

The comparison of these results with the equations of Achkari-Begdouri and Goodrich (1992) showed significant discrepancies for the flow consistency ( $K = 0.74 \text{ Pa s}^{0.4}$ ) and flow index ( $n = 0.4$ ). These differences may be explained by the liquid phase pretreatment. Indeed, whereas Achkari-Begdouri and Goodrich (1992) used sieved manure, cattle manure was grinded in the present study. No yield stress or viscoelastic behavior were also put into evidence by rheological measurements on the digestate, on the contrary to the measurements of Baudez et al. (2013) but these authors did not consider any substrate pretreatment. These two comparisons reminded the impact of pretreatments on broth rheology, and thus mixing performance of the digester, and confirmed the limits of generalizing literature data for liquid phase rheology.

First, laminar regime was verified for each agitation conditions using impeller power curves (Figure 3.2) and the a posteriori determination of  $Re_a$  values (Table 3.1A). These values remained respectively lower than 10 and 100 for the Rushton turbine and the helical ribbon. From the experimental measurements obtained, the impeller constant  $K_p$  was found to be  $K_p = 383$  for the helical ribbon used in this study (Figure 3.2) and the value provided by the Couette analogy for the Otto-Metzner constant was  $k_s = 42$ . These values were close to the values for relatively similar helical ribbons ( $K_p = 273$  (Ho and Kwong, 1973) and  $k_s = 30$  (Nagata et al., 1971)); the differences observed between both values may be explained by the bottom scrapers added to the ribbon used in the present study.

### 3.3.2.2 Numerical simulation of digester hydrodynamics

Numerical simulations were first validated by comparing the power numbers determined by numerical simulations and rheology experiments (Figure 3.2). It can be noted that the agreement between both determinations was quite satisfactory for all the agitation conditions studied, which confirmed the robustness of the numerical approach. The mean velocity and viscosity fields are also presented on Figure 3.5 for the six agitation conditions while global mixing characteristics obtained by CFD, namely, volume averaged velocity magnitude, volume averaged dynamic viscosities, mixing time and total energy to obtained homogenization are given in Table 3.1B.

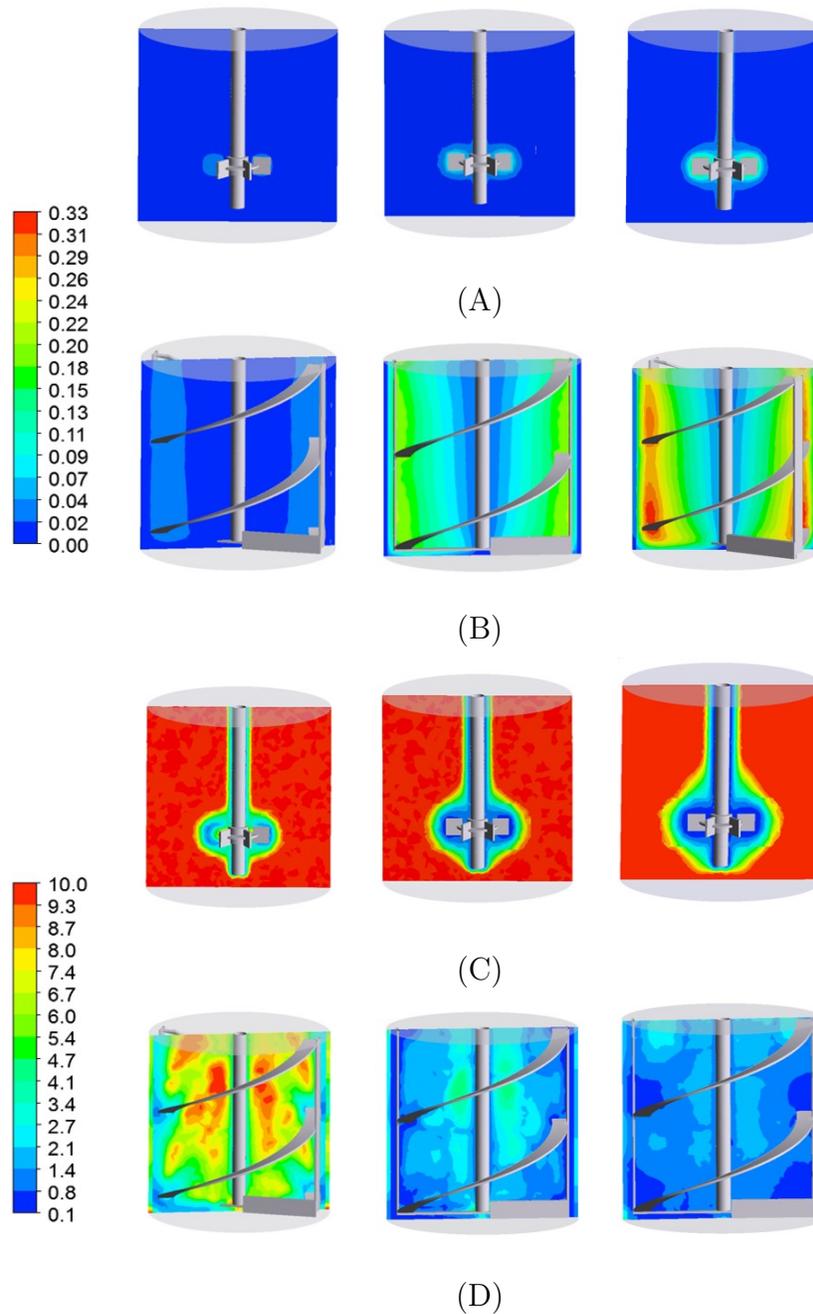


FIGURE 3.5 – CFD simulations of the impact of agitation rate on the mean velocity fields ( $\text{m s}^{-1}$ ) (A, B) and the viscosity fields ( $\text{Pa s}$ ) (C, D) simulated by CFD in the digester equipped with the Rushton turbine (A, C) and the helical ribbon (B, D).

Hydrodynamics simulations of the digester equipped with the Rushton turbine revealed a large unmixed zone, whatever the agitation rate, characterized by near-zero velocities and viscosities reaching the zero-shear viscosity (approximately  $10 \text{ Pa s}$ ). At an agitation rate of  $110 \text{ rpm}$ , this

zone, also generally called ‘cavern’, existed for radial coordinates  $r > 1.5$  cm from the blades extremity and spread to the wall of the reactor. This flow behavior was already experimentally observed by Low et al. (2012) in a vessel mixing a fluid mimicking sludge rheology using a Rushton turbine. In the zone surrounding the impeller (i.e  $r < 1.5$  cm from the blades), higher shear rates were encountered, which resulted in a significant decrease in broth viscosity till 0.22 Pa s and increase of liquid velocities till 0.2 m s<sup>-1</sup>. The volume-averaged velocity determined in the whole digester volume was  $\langle u \rangle = 0.0041$  m s<sup>-1</sup>. A brief outlook to the CFD results obtained for the bioreactor equipped with the helical ribbon operating at an agitation rate of 10 rpm revealed dramatic changes in the homogenization performances (Table 3.1B and Figure 3.5). Indeed, the maximal and volume-averaged velocities were found equal to 0.034 m s<sup>-1</sup> and 0.02 m s<sup>-1</sup> respectively, which corresponded to a 5 times increase in comparison with the Rushton turbine operating at 110 rpm. Thanks to a better homogeneity of the velocity field, the volume-averaged viscosity at the preceding agitation rates was significantly lower for this digester design ( $\langle \mu \rangle = 5.2$  Pa s) than for the design involving Rushton turbine ( $\langle \mu \rangle = 9.3$  Pa s). To compare both systems, the definition of ‘dead zones’ proposed by Bridgeman (2012) may also be used. This author proposed to reference as dead the zones in which velocities remained lower than 5 % of the highest velocity. Considering this definition, the critical values of liquid velocities were found to be 0.001 m s<sup>-1</sup> and 0.0017 m s<sup>-1</sup> for the bioreactors respectively equipped with the Rushton turbine rotating at an agitation rate of 110 rpm and the helical ribbon rotating at an agitation rate of 10 rpm. Using these values, it could be shown that 91 % of the volume of the reactor equipped with Rushton were dead zones, while this value dramatically dropped to less than 1 % in the case of the digester using the helical ribbon. Till now, the use of helical ribbons in a digester was not referenced in literature. However, the results obtained clearly showed that it could limit the fraction of dead zones in comparison with digesters whose hydrodynamics was described in the literature, for instance the ones mixed by gas recirculation (Karim et al., 2004; Vesvikar and Al-Dahhan, 2005; Latha et al., 2009), by liquid recirculation (Wu and Chen, 2008), or mechanically mixed by Rushton turbine (Low et al., 2012). Lastly, in the case of digestate showing yield stresses, the use of helical ribbon should also be recommended (Paul et al., 2004) and its benefits on liquid homogenization performance would

probably be amplified in comparison with turbines or propellers, thanks to a limitation in cavern occurrence. Using the simulated velocity fields, the mixing time was numerically determined for each of the six digester configurations. For both stirrers and as expected, mixing time decreased with the increase in agitation rates with values between 20 s and 190 s in the vessel mixed by the ribbon and between 2,800 s and 11,700 s for bioreactor mixed by the Rushton turbine (Table 3.1B). It could be also noticed that a constant ( $N \cdot t_M$ ) product (dimensionless mixing time) with values of 34 and 4600 approximately for the ribbon the Rushton turbine respectively were obtained for all configurations, which should be classically obtained in mixing vessels. It is also important to note that, for the two configurations showing a similar power dissipation (helical ribbon at 10 rpm and Rushton turbine at 110 rpm) the ratio ( $t_{(M,ribbon)}/t_{(M,turbine)}$ ) reached a value of 15. This difference could be explained by the zero-velocities in the region of cellulose addition, restricting mass transport to diffusive mass transport only.

Lastly, the results showed that the total energy required to obtain liquid homogenization  $E_{homogeneity}$  was systematically lower with the ribbon than with the Rushton turbine (Table 3.1B), even for similar power dissipation. This clearly showed the great potential of helical ribbons use in digesters, both from the minimization of homogenization times and consumed energy points of view.

### 3.3.3 Impact of hydromechanical stress on biogas production

The numerical characterization of bioreactor hydrodynamics can be used to discuss the variabilities of biogas production and composition observed experimentally from one configuration to each other. Indeed, the delayed onset of biogas production observed experimentally after each cellulose addition in the bioreactor equipped with the Rushton turbine could probably be related to the higher mixing times determined by CFD simulations. Considering that the homogenization of cellulose was significantly slower with the Rushton turbine, its availability for the micro-organisms was also slower, entailing the delay of biogas production. In particular, while the experimental ratios of production delay times  $\tau_{turbine}/\tau_{ribbon}$  were found equal to 7 approximately, the ratio of mixing times was of the same order of magnitude (approximately 15). However, it is also important

to note that, quantitatively, the delay times of biogas production were two orders of magnitude higher than the mixing times, indicating that homogenization performance was probably not the sole phenomenon explaining the difference in biogas production profiles. First, this difference could be explained by the fact that the numerical tracer added in the CFD study was considered as liquid. Thus the determination of mixing time did not consider a possible solubilization duration, expected experimentally. Moreover, microbial cellulose hydrolysis and consumption could probably begin before its complete homogenization in the bioreactor, imposing a third characteristic time in the system. Indeed, the kinetic constant of cellulose degradation was found to be about  $1.25 \text{ d}^{-1}$  (Noike et al., 1985) leading to a characteristic degradation time of about  $1/1.25 = 0.8$  day, which was significantly higher than the mixing time numerically determined. This suggested that, once the cellulose was dispersed, biogas production followed cellulose degradation and thus promoted similar biogas production rate for all configuration with the Rushton turbines. Hoffmann et al. (2008) and Karim et al. (2005a) showed that mixing at high intensity had negative effects during the initial startup, which may seem not in total agreement with the present results. However, it was also showed that mixing should rather be considered in terms of homogenization capacities rather on mixing intensity or only power dissipation. Indeed, these mixing properties should be carefully used in the case of bioreactors operating with caverns and important dead zones, namely with turbines or propellers, due to significant viscosity gradients. Our results showed that high mixing performances were necessary to begin the biogas production earlier and so to increase biogas production performances.

Despite the positive impact of helical ribbon use for production onset, a clear negative impact of agitation rate was also observed on the organic acids consumption as shown by the slower increase of pH, spreader peak of biogas production and lower  $\text{CH}_4$  content at the highest agitation rates of 50 and 90 rpm (Figure 3.4, Table 3.1A). In anaerobic digesters, pH variations mainly result from the accumulation and the consumption of the organic acids synthesized during acidogenesis and acetogenesis and consumed during methanogenesis.

Following conclusions of Dolfing (1992); Conrad et al. (1985); Whitmore et al. (1987); Hoffmann et al. (2008) explained the negative effects of agitation rate on the biogas flowrate by the

disruption of microbial flocs, which disadvantaged syntrophic relationships. Using metagenomic analysis, Yang et al. (2017) demonstrated that shearing had a noticeable effect on microbial population, by improving diversity and evenness at intermediate shearing. However, these authors also showed that high level of shearing decreased microbial diversity in the digester. In a fluidized bed, Kundu et al. (2014) showed that microbial community structure was negatively impacted by hydrodynamic shear for liquid vertical velocities higher than  $6 \text{ m h}^{-1}$ . If this assumption of possible floc disruption is made here, this break-up phenomenon should be mainly related to the shear stress encountered in the bioreactor. The CFD simulation results provided values of the volume-averaged shear stress  $\langle \sigma \rangle = 5.4, 9.1$  and  $11 \text{ Pa}$  (equation 3.12) for the helical ribbon operating respectively at agitation rates of 10, 50 and 90 rpm while  $\langle \sigma \rangle$  was only 1.3 and 1.6 Pa for the Rushton turbine rotating at 66 and 110 rpm respectively. Considering the maximal values of shear stress, which is also commonly used to characterize floc breakage (Henzler et al., 2000), the values obtained were roughly  $\sigma_{max} = 26, 46$  and  $52 \text{ Pa}$  for the helical ribbon rotating at 10, 50 and 90 rpm and  $\sigma_{max} = 25$  and  $29 \text{ Pa}$  for the Rushton turbine at 66 and 110 rpm respectively. Thus, the process conditions that promoted similar pH and biogas production peaks (helical ribbon rotating at 10 rpm and Rushton turbine rotating at 66 rpm) were also conditions for which the maximal shear stress were close (26 vs 25 Pa). For higher maximal shear stresses ( $\sigma_{max} > 30 \text{ Pa}$ ), a slower acid consumption and lower  $\text{CH}_4$  contents were measured. This suggests that, regarding the physical mechanisms characterized by CFD simulations, floc disruption or at least an impact of shear stresses on biogas production is consistent with the present results. Generalizing the maximal shear stress of 30 Pa approximately as a critical value impacting biogas production rate would be speculative. Similarly, in wastewater treatment process, Jiang et al. (2016) have recently shown that an increase in shear rate above  $5 \text{ s}^{-1}$  provoked an abrasion of the anaerobic sludge granules and, as a consequence, a decrease of biogas flowrate and  $\text{CH}_4$  content. Thus, it could be clearly advised to firstly estimate the value of shear stress before designing anaerobic digesters, especially the impeller type and rotation frequency.

## Conclusion

Combined experimental and CFD numerical approaches were used to characterize the impact of shear stress and impeller design on biogas production. These results demonstrated that the use of helical ribbon in digesters, which is original in literature, was particularly adapted when rapid dispersion of fresh substrates was looked for. The helical ribbon allowed a 50 % higher methane production rate than the Rushton turbine with less energy consumption for substrate dispersion. It has been also demonstrated that maximal shear stress was a robust parameter for digester design to avoid the slow-down of methane production rate, observed at highest agitation rates.

## Acknowledgments

The authors would like to thank the French government (Programme Investissements d'Avenir) and ADEME for their financial support.

## Conclusion

L'agitation d'un milieu complexe tel que le lisier bovin nécessite une attention particulière car son comportement rhéologique rhéofluidifiant et les fortes viscosités mesurées à faible cisaillement rendent difficile son homogénéisation. Pour identifier l'impact de l'agitation sur la production de biogaz, deux designs de bioréacteurs de méthanisation ont été comparés, l'un muni d'un agitateur classique, type turbine Rushton, l'autre agité par un double-ruban hélicoïdal, plus généralement utilisé pour agiter les fluides visqueux complexes. La production expérimentale de biogaz a été mesurée dans des réacteurs de 2 L, initialement inoculés avec du digestat provenant de lisier bovin, et alimentés régulièrement par de la cellulose, chaque ajout de cellulose conduisant à une production de biogaz de quelques jours. Des créneaux de fréquences d'agitation ont été appliqués pour chaque configuration et les écoulements escomptés dans chacun de ces 2 réacteurs ont été simulés numériquement par utilisation du logiciel ANSYS Fluent, afin de mieux décrire les phénomènes fondamentaux impliqués, notamment par la détermination de champs de vitesses, de viscosités, les temps de mélange et les contraintes de cisaillement.

Ainsi, le présent travail a permis, grâce à la combinaison des résultats expérimentaux et des simulations numériques, de mettre en évidence l'impact des performances de mélange sur la vitesse de production du biogaz. L'utilisation d'un agitateur de proximité tel que le double-ruban hélicoïdal a, au final, permis une augmentation expérimentale de la vitesse de production du biogaz de 50 %. Ce phénomène a pu être expliqué par les résultats de simulations numériques qui montrent avec l'utilisation du ruban, une diminution considérable du temps de mélange, une augmentation des vitesses moyennes et une diminution des viscosités locales et moyennes, l'ampleur de ces phénomènes variant suivant la fréquence d'agitation appliquée.

Tout ces éléments permettent une dispersion beaucoup plus rapide des substrats apportés quotidiennement, par rapport à l'utilisation d'une turbine de pompage classique. Ceci conduit alors à une consommation du substrat par les bactéries, démarrant beaucoup plus rapidement, augmentant ainsi la productivité. Suivant une préconisation de similitude géométrique, le pilote de 100 L sera donc agité par un double-ruban hélicoïdal, ce qui permettra d'une part une bonne répartition du lisier ajouté quotidiennement, mais également une bonne dispersion du gaz injecté

en continu.

Par ailleurs, il a été montré que la fréquence d'agitation avait un impact sur la productivité en biogaz dans la mesure où son augmentation conduisait à une baisse globale du débit de production. Ce résultat, corrélé au suivi en ligne du pH, a été relié à l'augmentation du taux de cisaillement et donc à la contrainte maximale obtenue dans le réacteur. Une augmentation de ces paramètres peut effectivement conduire à la destruction des floccs microbiens, diminuant les relations syntrophiques entre les différentes familles de microorganismes et ralentissant alors la production du biogaz. L'un des résultats majeurs de ce chapitre est que, malgré les différences importantes entre les écoulements macroscopiques engendrés par les deux configurations d'agitation, une contrainte maximale unique et égale à 30 Pa environ a été identifiée pour ces deux systèmes, contrainte au-delà de laquelle les performances de production de biogaz ont été négativement impactées. L'agitation du pilote de 100 L doit donc intégrer ces préconisations. Ainsi, appliquer une similitude sur les contraintes des cisaillements entre les deux échelles d'étude est équivalent à appliquer une fréquence d'agitation similaire entre l'échelle de 2 et 100 L (en régime laminaire  $\dot{\gamma} \propto N$ ).





## Chapitre 4

# Conception et dimensionnement d'un pilote de méthanation biologique de 100 L



## Introduction

### Un méthaniseur innovant...

Les procédés de méthanisation « industrielles » reposent sur l'utilisation de bioréacteurs de très grande taille et constituent, en soi, parmi les plus grandes échelles de bioréacteur actuellement rencontrées (on pourra citer également, entre autres, les bassins de traitement biologique des eaux résiduaires). Ainsi, tandis que les méthaniseurs agricoles présentent des volumes de l'ordre de 500 à 1000 m<sup>3</sup>, les plus grands méthaniseurs atteignent des volumes de l'ordre de 10 000 m<sup>3</sup>. De manière générale, ceci pose la problématique de la montée en échelle de ces systèmes de production et notamment l'apparition progressive d'hétérogénéités spatiales, que ce soit de la phase liquide (champs de concentration), solide (distributions volumiques) ou de la phase biologique (états physiologiques, compartimentation biologique). Ce constat pose *de facto* la question de la représentativité des expériences menées à petite échelle (quelques litres) et de la pertinence des méthodologies ou des critères d'extrapolation utilisés pour réaliser la montée en échelle du procédé. Même si ce travail de thèse n'a pas pour objectif de proposer, d'étudier ou de valider ces critères d'extrapolation, le choix d'une échelle d'étude techniquement et économiquement envisageable mais suffisamment grande pour appréhender certaines des questions précédemment énoncées a été très tôt discuté lors de ce travail de thèse. Les premières constatations ont permis d'identifier un certain nombre d'éléments indispensables à insérer dans le cahier des charges tels que :

- La définition d'une technologie nouvelle d'ajout d'hydrogène et d'agitation par ruban hélicoïdal non disponible sur le marché des fournisseurs de bioréacteurs.
- La nécessité de suivre et, dans une moindre mesure, de contrôler un certain nombre de paramètres opératoires du procédé (T, pH, débits de gaz injectés et en sortie, composition des gaz produits).
- Disposer d'un volume de travail suffisant pour réaliser des suivis cinétiques en continu robustes et s'affranchir d'éventuelles hétérogénéités des substrats.
- La possibilité d'alimenter de manière journalière le digesteur sans une logistique trop complexe. Cette alimentation ne doit par ailleurs pas perturber le fonctionnement du digesteur

du fait d'une modification sensible de la composition des gaz dans le ciel du bioréacteur, par exemple.

Ce cahier des charges induit lui-même des contraintes sur :

- L'emplacement géographique du digesteur dont le choix doit trancher entre la proximité de la source de lisier bovin (induisant plutôt une installation à la ferme) et la facilité de suivi des installations (induisant plutôt une installation dans les locaux du laboratoire).
- Le design du bioréacteur permettant d'intégrer les technologies spécifiques.
- La nécessité d'externaliser une partie de la conception de la cuve et l'identification d'un fournisseur ou d'un chaudronnier capable de répondre aux exigences du cahier des charges, notamment pour les normes ATEX.
- L'environnement du digesteur en termes de sécurité et d'impact environnemental (biogaz, déchets).
- L'instrumentation du bioréacteur à mettre en œuvre.

### **...dans un nouvel environnement**

L'utilisation de gaz similaires aux gaz de cockeries (fortes teneurs en hydrogène, présence de CO) et la production de biogaz contenant un minimum de 55 % de méthane impose de placer le digesteur dans un environnement sécurisé vis-à-vis des risques d'explosivité (ATEX). L'absence de zones ATEX existantes ou adaptables au sein du LRGP a impliqué la mise en place de cette zone, à la ferme de la Bouzule, dans une salle initialement non prévue à cet effet. Cette mise en œuvre a été dictée par un cahier des charges rédigé par le bureau extérieur Veritas (dont le rapport est fourni en annexe). Cette mise en sécurité a concerné l'ensemble des zones situées à moins de 50 cm du bioréacteur ou de tout raccord situé sur les canalisations d'hydrogène.

Au final, la conception, la construction, l'instrumentation et l'implémentation du digesteur de 100 L a constitué une part importante de ces travaux de thèse et une originalité technologique. Ce travail a impliqué plusieurs services du laboratoire (atelier, électronique/instrumentation, informatique), de l'ENSAIA (services techniques) ou extérieurs à l'université, que ce soit des prestataires (ER Ingenierie) ou des fournisseurs.

Ce quatrième chapitre se propose de détailler les caractéristiques et spécificités du bioréacteur (agitation, double-enveloppe), de l'injection de gaz, des organes de sécurité ainsi que de son pilotage, réalisable à distance.

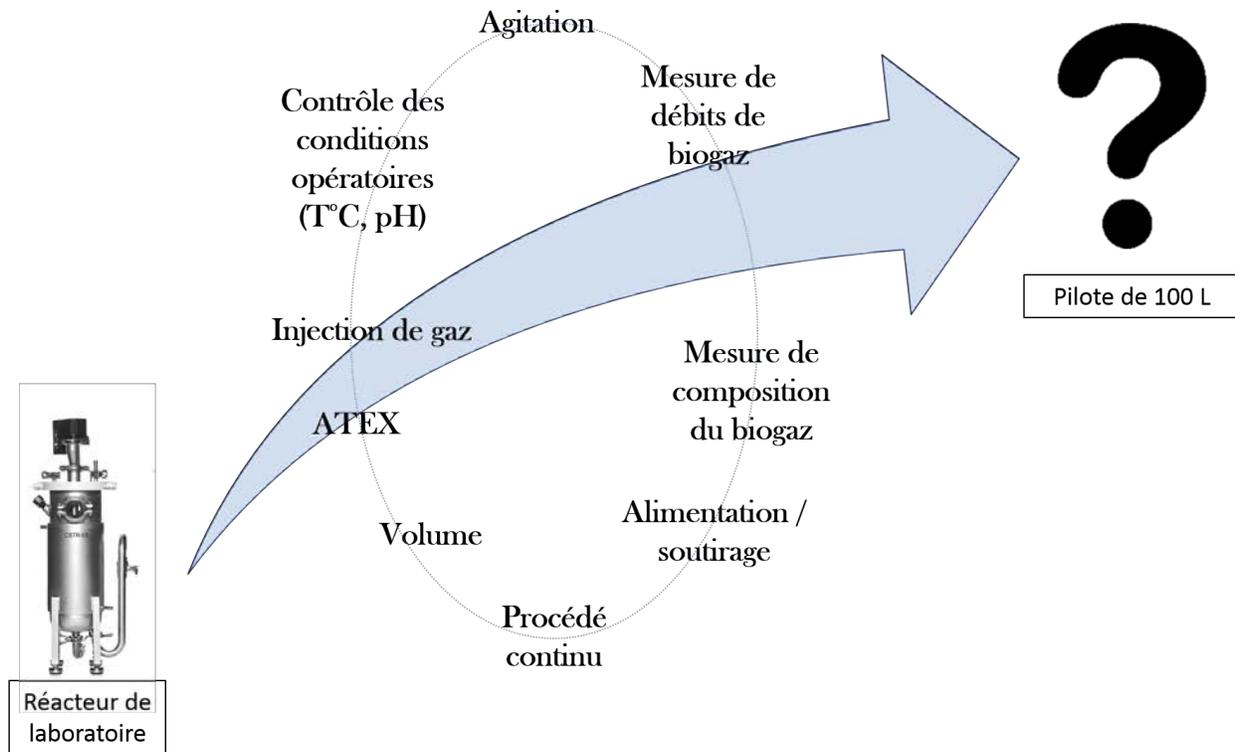


FIGURE 4.1 – Contraintes à respecter pour la construction du pilote.

En outre, la difficulté majeure dans la conception d'un réacteur de méthanation biologique est le design du système d'injection de gaz pour optimiser le transfert d'hydrogène (Luo and Angelidaki, 2012). L'utilisation d'un sparger classique (type anneau perforé) pour l'injection d'un gaz dans un milieu rhéologiquement complexe tel que le digestat (Chen, 1986) risquerait de conduire à la formation de bulles qui s'échapperaient du réacteur avant leur dissolution complète et conduirait à une perte de rendement. C'est pourquoi nous avons choisi d'injecter l'hydrogène par un système de membrane de perméation. Une étude de la perméation membranaire, préalable à la conception du pilote, a donc dû être réalisée en réacteur de 2 L, afin de caractériser les débits et les performances de transfert gaz/liquide, dans le but de concevoir l'ensemble du système d'injection de gaz qui sera implémenté au pilote de 100 L. Ainsi, la première partie de ce chapitre concerne l'étude du transfert de gaz membranaire.

## 4.1 Etude préliminaire de la perméation membranaire en réacteur de 2 L

L'injection efficace d'un gaz comme l'hydrogène dans un milieu aqueux est une opération délicate dans la mesure où la solubilité de l'hydrogène dans l'eau est très faible, de l'ordre de 0,0014 g/L à 40 °C. La membrane qui a été choisie est un tube en silicone, le silicone étant bon marché et perméable à la grande majorité des gaz. Il s'agit d'une membrane dense, dont une photo de la coupe transversale du tube a été réalisée au MEB (Figure 4.2). Le tube est immergé dans le réacteur et, pour optimiser la surface d'échange, il est enroulé sur un support cylindrique métallique. L'hydrogène traverse alors la membrane grâce à la différence de pression entre l'intérieur du tube et l'intérieur du réacteur, à pression atmosphérique.

L'agitateur utilisé dans cette étude est le double ruban hélicoïdal qui a été choisi suite à l'étude de l'hydrodynamique en digesteur anaérobie constituant le chapitre 3. En effet, nous avons mis en évidence l'efficacité d'un double ruban hélicoïdal en ce qui concerne les performances d'homogénéisation. Or, la répartition du gaz dans le réacteur est primordiale pour sa consommation par les micro-organismes ; un agitateur efficace dans ce type de milieu particulièrement complexe est donc nécessaire.

La quantité d' $H_2$  nécessaire à l'alimentation des bactéries méthanogènes hydrogénotrophes étant connue (déterminée d'après la quantité de  $CO_2$  naturellement formé par le processus de digestion), le travail présenté dans la première partie de ce chapitre a pour but de caractériser la membrane utilisée en terme de capacité de débit de transfert et de déterminer les conditions opératoires permettant une alimentation optimale en hydrogène. Le réacteur de 2 L utilisé pour cette étude n'étant pas dans un environnement ATEX comme l'exige l'injection d'hydrogène, cette étude de perméation a été réalisée avec de l'oxygène, des analogies de transfert pouvant être faites rapidement entre les deux gaz.

La première étape de l'étude a été de déterminer la perméabilité de la membrane en silicone, avant d'étudier l'effet de différentes conditions opératoires sur l'efficacité de la perméation, quantifiée non seulement par des mesures de débits, mais également par l'étude du coefficient de

transfert en phase liquide  $k_L a$ .

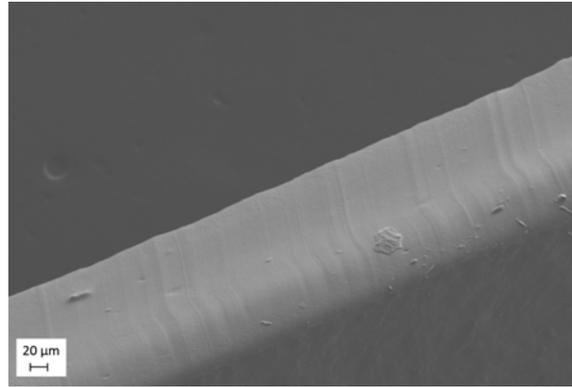


FIGURE 4.2 – Coupe transversale de la membrane observée au MEB.

### 4.1.1 Détermination de la perméabilité de la membrane à l'oxygène

#### 4.1.1.1 Théorie

La perméabilité de la membrane à l'oxygène a été déterminée en évaluant, pour un gradient de pression donné entre l'intérieur et l'extérieur du tube, le débit massique d'oxygène traversant la membrane en l'absence de phase liquide. La perméabilité est alors déterminée grâce à un débitmètre massique mesureur (Brooks, Hatfield, USA) et à un manomètre Leo (Keller, Winterthur, Suisse) par la relation de Darcy.

$$\varphi = \frac{Q \cdot e}{A \cdot \Delta P} \quad (4.1)$$

avec  $\varphi$  la perméabilité ( $\text{m}^3 \cdot \text{m} / (\text{sec} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$ ),  $Q$  le débit volumique ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $e$  l'épaisseur de la membrane (m),  $A$  la surface d'échange ( $\text{m}^2$ ) et  $\Delta P$  la différence de pression de part et d'autre de la membrane (Pa).

#### 4.1.1.2 Résultats

La perméabilité du tube silicone à l'oxygène a été déterminée dans les conditions décrites dans la partie précédente en se plaçant à 1,2 bar relatif dans le tube membranaire. Un débit de 1,1 mL/min a été mesuré pour une longueur de tube de 2 m, soit une surface de 0,013  $\text{m}^2$ . La perméabilité de la membrane à l' $\text{O}_2$  est alors de  $\varphi = 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / (\text{sec} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$  (équation 4.1), valeur en

accord avec les différentes valeurs de la littérature :  $\varphi = 4,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{sec} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$  pour Robb (1968),  $\varphi = 3,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{sec} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$  pour Barrer and Chio (1965) à 0°C et  $\varphi = 5,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{sec} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$  pour Lee et al. (1988) à 30 °C.

## 4.1.2 Etude du transfert gaz/liquide en réacteur de 2 L

Le montage et les conditions expérimentales utilisées pour les expérimentations réalisées dans cette partie sont détaillées en section 2.3.1.

### 4.1.2.1 Mesures de $k_L a$ dans l'eau

#### Méthode de détermination des coefficients de transfert $k_L a$ expérimentaux

Lorsque le temps de mélange est négligeable devant le temps de transfert gaz/liquide, l'évolution de la concentration en oxygène dans la phase liquide s'écrit sous la forme de l'équation 4.2.

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_L a \cdot ([O_2^*] - [O_2]) \quad (4.2)$$

avec  $[O_2]$  et  $[O_2^*]$  respectivement la concentration en oxygène en phase liquide et la concentration en oxygène à saturation (mol/L), et  $t$  le temps (s).

En intégrant l'équation 4.2, l'équation 4.3 est obtenue. Le coefficient volumique de transfert d'O<sub>2</sub>  $k_L a$  est ensuite déterminé en traçant  $\ln \left( \frac{[O_2^*]}{[O_2^*] - [O_2]} \right)$  en fonction du temps.

$$\ln \left( \frac{[O_2^*]}{[O_2^*] - [O_2]} \right) = k_L a \cdot t \quad (4.3)$$

#### Dépendance des $k_L a$ aux conditions opératoires - Théorie

Plusieurs modèles de la littérature permettent la détermination des coefficients de transfert  $k_L a$ . Deux modèles vont être utilisés ici pour comparer leurs estimations aux valeurs déterminées expérimentalement.

**Modèle n°1** Dans les études classiques de transfert de gaz en présence de bulles, le  $k_L a$  est souvent exprimé en fonction de la puissance volumique  $P/V$  et de la vitesse du gaz  $u_G$  selon l'équation 4.4, avec  $A$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  des constantes dépendant de la géométrie du réacteur et de la composition de la phase liquide : (Tecante and Choplin, 1993).

$$k_L a = A \cdot \left(\frac{P}{V}\right)^\alpha \cdot u_G^\beta \quad (4.4)$$

Dans le cas du transfert de gaz membranaire, la vitesse de gaz peut probablement être substitué par le gradient de pression transmembranaire. :

$$k_L a = A \cdot \left(\frac{P}{V}\right)^\alpha \cdot \Delta P^\beta \quad (4.5)$$

Dans cette optique, l'impact relatif de la puissance volumique (de part la fixation de différentes fréquences d'agitation) et de la différence de pression membranaire sur les valeurs de  $k_L a$  peut être étudié. La puissance volumique est alors déterminée par l'équation 2.9 et dépend de la fréquence d'agitation  $N$ , des caractéristiques de l'agitateur et de la viscosité du fluide.

**Modèle n°2** Certaines études de transfert par perméation ont établi des corrélations telles que celle de Henzler and Kauling (1993), permettant la détermination du coefficient de transfert  $k_L$  dans le cas de transfert par perméation membranaire à partir des conditions hydrodynamiques (relation 4.6).

$$Sh = (7,8 + 0,0021 \cdot Re^{1,2}) \cdot Sc^{1/6} \quad (4.6)$$

valable pour  $250 < Re < 6000$  et  $200 < Sc < 500$ ,

Avec

—  $Sh = \frac{k_L \cdot d_{ext}}{\mathcal{D}}$  le nombre de Sherwood et  $\mathcal{D}$  (m<sup>2</sup>/s) la diffusivité du gaz dans le liquide,  $k_L$  (m/s) le coefficient de transfert en phase liquide et  $d_{ext}$  (m) le diamètre externe du tube de perméation.

—  $Re = \frac{\rho \cdot N \cdot D \cdot d_{ext}}{\mu}$  le nombre de Reynolds et  $\mu$  (Pa.s) la viscosité,  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>) la masse volumique,  $N$  (tr/s) la fréquence d'agitation,  $D$  (m) le diamètre de l'agitateur et  $d_{ext}$  (m) le diamètre externe du tube de perméation.

—  $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot \mathcal{D}}$  le nombre de Schmidt.

La diffusivité de l'oxygène dans l'eau à 40 °C est prise à  $3,25 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Connaissant le coefficient  $k_L$  et la surface spécifique de la membrane  $a$ , il est alors possible de déterminer le  $k_L a$ .

### Détermination des $k_La$ expérimentaux - Résultats

Le suivi de la concentration en oxygène au cours de la perméation conduit à l'obtention de courbes brutes telles que sur la figure 4.3 montrant la répartition de l'oxygène injecté entre sa fraction solubilisée, mesurée à la sonde immergée et sa partie non solubilisée mesurée au volumètre en sortie du réacteur. Au départ, la solubilisation est majoritaire avec un débit de solubilisation non nul, ce débit diminue au cours du temps au profit du débit mesuré au volumètre. Lorsque le débit de solubilisation devient nul, le débit de sortie au volumètre devient logiquement égal au débit injecté indiquant que la saturation du liquide est alors atteinte. La courbe de solubilisation obtenue grâce à la sonde permet de tracer la courbe de la figure 4.4 qui, par linéarisation entre 0 et 30 min, permet de déterminer le  $k_La$ . La non-linéarité obtenue après 30 min met en évidence une limite du système : la linéarité est théoriquement obtenue lorsque le temps de mélange est très petit devant le temps de transfert. Le cas présent semble indiquer que le temps de mélange du système n'est pas négligeable devant le temps de transfert du gaz, même avec une agitation à 50 rpm.

La mesure de la vitesse de dissolution de l'oxygène dans l'eau pour différentes fréquences d'agitation à 1,2 bar relatif dans le tube membranaire, en parallèle de la détermination de la puissance volumique fixée par la fréquence d'agitation, permet d'obtenir les  $k_La$  expérimentaux de la figure 4.5.

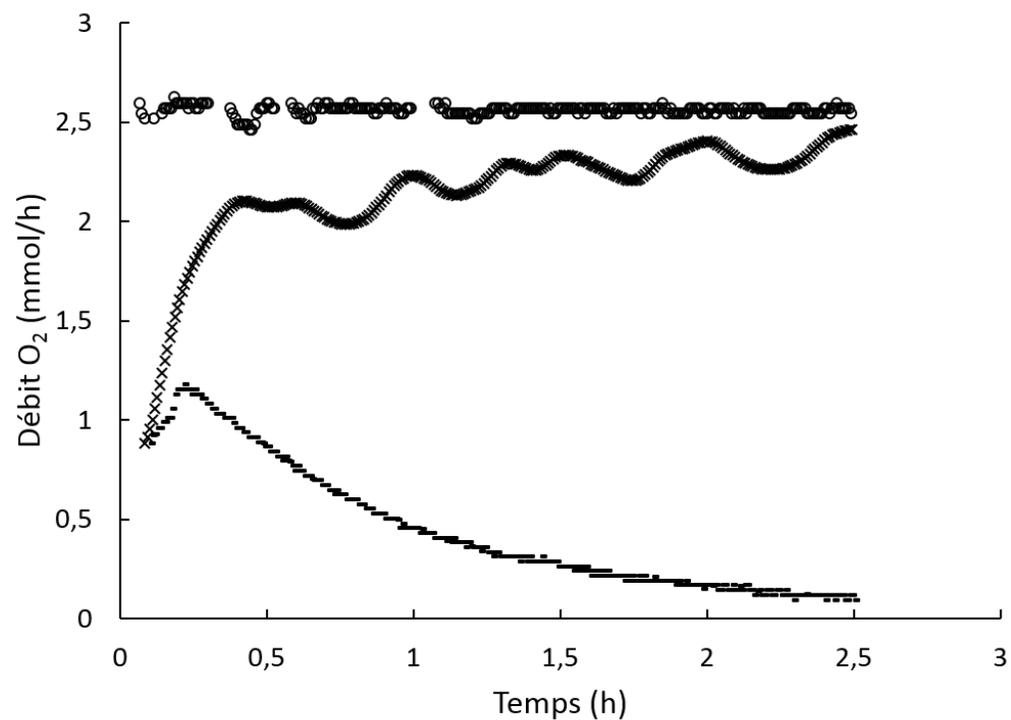


FIGURE 4.3 – Suivi de la répartition de l'O<sub>2</sub> injecté dans l'eau au cours de l'expérience à 1,2 bars dans la membrane et une agitation à 50 rpm. X : Non solubilisé ; O : Injecté ; - : Solubilisé.

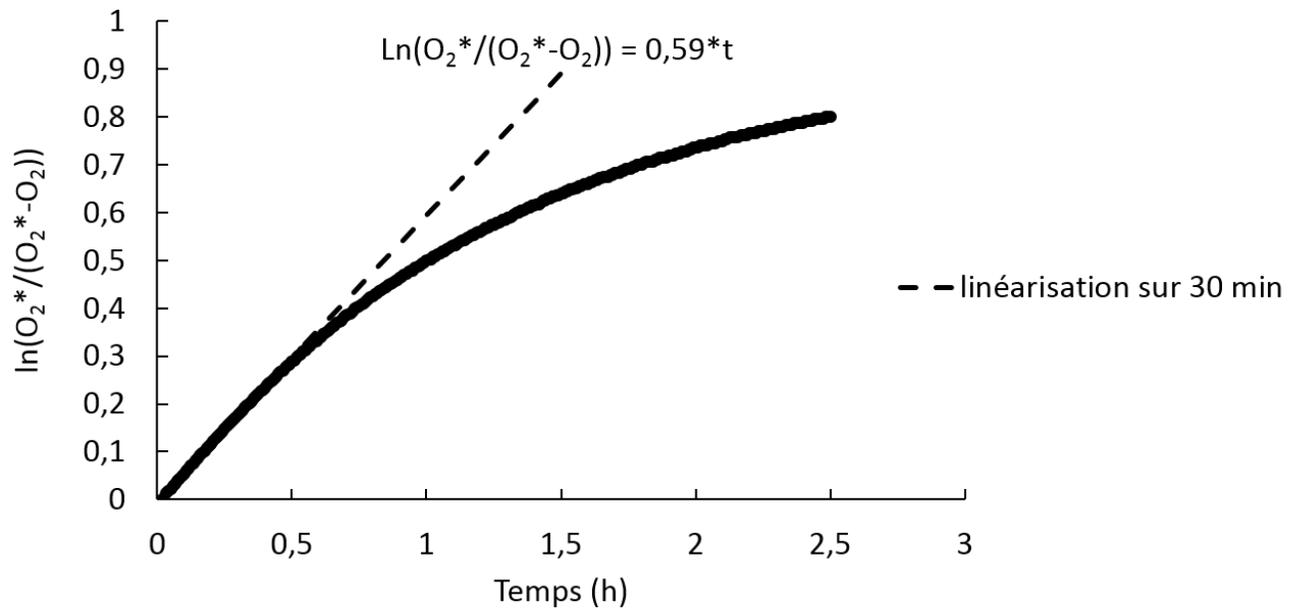


FIGURE 4.4 – Détermination du  $k_La$  à 1,2 bars dans la membrane et à une fréquence d’agitation de 50 rpm.

Pour l’étude à 1,2 bar, les fréquences d’agitation étudiées sont de 10, 30, 50, 80 et 90 rpm, conduisant à des puissances volumiques respectives de 0,005, 0,049, 0,135, 0,345 et 0,487 W/m<sup>3</sup>. Pour chaque autre pression membranaire étudiée (0,4, 0,8, 1 bar) les fréquences d’agitation sont de 10, 50 et 90 rpm. Ainsi, l’ensemble des points obtenus permet, par la méthode de minimisation des moindres carrés, de déterminer les paramètres  $A$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  de l’équation 4.5.

Le modèle alors obtenu est donné par l’équation 4.7.

$$k_{La} = 2,22 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{P}{V}\right)^{0,25} \cdot (\Delta P)^{0,72} \quad (4.7)$$

Les résultats obtenus sont reportés en figure 4.5. Les valeurs obtenues par le modèle (équation 4.7) sont très proches des valeurs expérimentales (erreur relative moyenne de 9,9 %), le modèle est donc validé et l’analogie entre la vitesse du gaz et la différence de pression transmembranaire peut effectivement être faite.

Concernant les  $k_{La}$  obtenus par le modèle de Sherwood, seuls 3 points ont pu être obtenus, les

autres étant en dehors de la gamme de Reynolds pour laquelle la corrélation est donnée. Ces trois points sont relativement proches des valeurs expérimentales (écart relatif inférieur à 30 %). Cette corrélation peut donc être effectivement validée pour notre système de perméation.

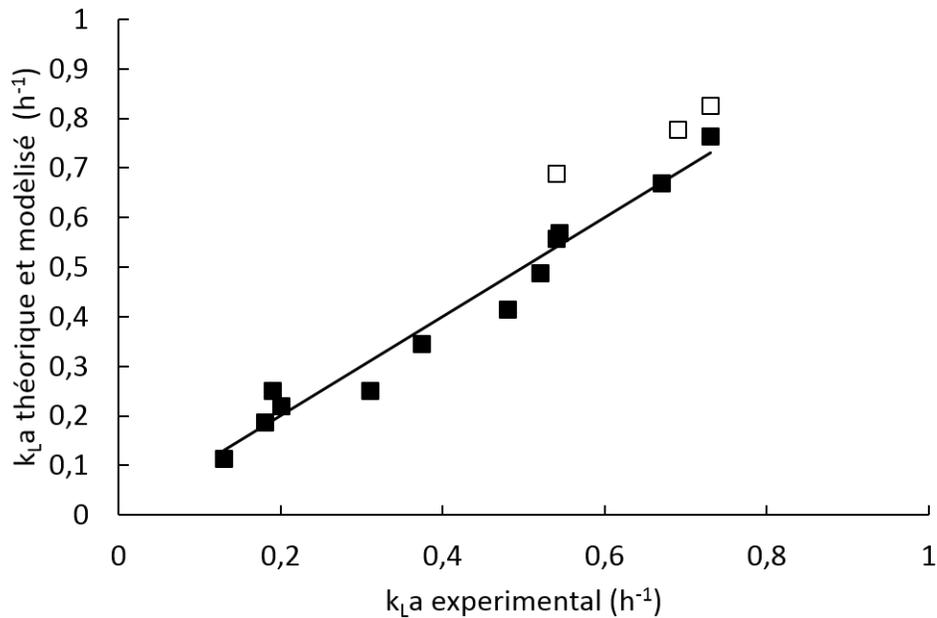


FIGURE 4.5 – Comparaison des  $k_{La}$  expérimentaux, modélisés par l'équation 4.7 (■) et théoriquement obtenus par l'équation 4.6 (□).

Les corrélations obtenues particulièrement avec des systèmes d'agitation à ruban hélicoïdal dans la littérature montrent des exposants en  $P/V$  différents. Kamen et al. (1992) ont en effet trouvé une relation linéaire entre  $k_{La}$  et  $P/V$  en utilisant un double ruban hélicoïdal ainsi que des chicane de surface dans des cuves de 3 L et 11 L remplies d'eau distillée. En revanche, la corrélation établie par Tecante and Choplin (1993) présente un exposant autour de 0,2, ce qui se rapproche beaucoup plus de nos résultats. Ainsi, malgré la différence dans le système d'injection de gaz et le fluide utilisé entre l'étude de Tecante and Choplin (1993) (sparger classique utilisé avec des solutions de xanthane et de CMC) et la présente étude, les valeurs obtenues pour l'exposant de  $P/V$  restent proches. L'exposant correspondant à  $\Delta P$  n'est cependant pas comparable à celui trouvé dans l'étude de Tecante and Choplin (1993) à une valeur de 0,37 par rapport à la vitesse du gaz. Le système d'injection de gaz étant bien différent et la corrélation déterminée dans cette

étude étant basée sur une analogie, cette différence est attendue.

En ce qui concerne les valeurs de  $k_La$  obtenues, elles sont bien inférieures à celles trouvées dans la littérature, celles trouvées par Beeton et al. (1991) et Wyffels et al. (2004) dépassant les  $5 \text{ h}^{-1}$ . Cette différence est certainement due à la différence de surface membranaire qui est bien supérieure dans ces études que dans le cas présent :  $6,3 \text{ m}^2/\text{m}^3$  dans cette étude, alors qu'elle est de  $23 \text{ m}^2/\text{m}^3$  dans le cas de Wyffels et al. (2004), soit un ration d'environ 4.

#### 4.1.2.2 Calcul des débits de perméation dans l'eau

Le montage utilisé pour déterminer les débits de perméation est le même que celui utilisé pour les mesures de  $k_La$ .

#### Détermination des débits de perméation dans l'eau - Méthodologie

Les capacités de transfert d'oxygène au sein de la phase liquide sont déterminées en écrivant la conservation de la matière entre l'entrée et la sortie du méthaniseur (équation 4.8).

$$\dot{n}_{in} = \dot{n}_{out} + \dot{n}_{gl} \quad (4.8)$$

$\dot{n}_{in}$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est le débit molaire d'oxygène en entrée mesuré par le débitmètre massique (Brooks, Hatfield, USA);  $\dot{n}_{out}$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est le débit molaire d'oxygène en sortie mesuré par un débitmètre volumique (Ritter, Bochum, Allemagne);  $\dot{n}_{gl}$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est le débit molaire d'oxygène transféré à la phase liquide, déterminé par la mesure de la concentration en gaz dissous (sonde  $\text{O}_2$  Mettler-Toledo, Greifensee, Suisse).

#### Détermination des débits de perméation - Résultats

Outre le  $k_La$ , le débit de perméation global est également un point important de l'étude du transfert de gaz.

Les débits de perméation obtenus dans l'eau à différentes fréquences d'agitation (10, 50 et 90 rpm) et pour différentes pressions membranaires (0,4, 0,8, 1 et 1,2 bar) ont été comparés aux débits théoriquement obtenus lorsque la membrane n'est pas immergée, avec la valeur de la perméabilité obtenue expérimentalement ( $\varphi = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{m}/(\text{sec}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa})10^9$ ). Les résultats sont reportés sur la figure 4.6.

Il peut être remarqué qu'à pression fixée, l'agitation n'a pas d'effet significatif sur le débit de perméation et que les débits de perméation dans l'eau sont proches du débit théorique obtenu par le calcul de la loi de Darcy dans l'air. En effet, l'écart relatif entre les points expérimentaux et les points théoriques reste toujours inférieur à 15 % sauf dans le cas des mesures à 0,4 bar où l'écart relatif est d'environ 40 % pour toutes les fréquences d'agitation et le cas à 0,8 bar à 90 rpm où l'écart est de 28 %. Dans les cas où la mesure expérimentale dans l'eau est supérieure à la mesure théorique dans l'air, ainsi que les cas où l'écart est inférieur à 15 %, la précision de la mesure expérimentale peut être incriminée. Dans le cas particuliers à 0,4 bar, même si l'écart relatif est très important, il peut également être imputé à l'imprécision de la mesure également. En effet, le maintien de la pression à une valeur stable était difficile avec le système de régulation utilisé, celle-ci diminuant de manière faible mais continue. Cette déviation a un impact plus significatif à 0,4 bar qu'à des valeurs de pressions supérieures et induit une diminution du débit de perméation. Ainsi, le débit de perméation ne semble pas différer entre la perméation dans l'air et la perméation dans l'eau. **Il semblerait donc que, dans les conditions opératoires testées, la limitation au transfert se situe dans la membrane et non dans la phase liquide.**

**La fréquence d'agitation n'a donc pas d'impact significatif sur le débit global de perméation et lorsque la membrane est immergée, le débit global est similaire au débit global obtenu quand la membrane est dans l'air.**

#### 4.1.2.3 Etude de la perméation de l'oxygène dans le digestat

La mesure du  $k_{La}$  par la sonde n'a pu être réalisée dans le digestat à cause de la formation d'un dépôt sur le capteur, empêchant la mesure. La quantité d'O<sub>2</sub> dissout au cours du temps a donc été déduite de l'équation 4.8.

Des mesures de perméation d'oxygène ont été réalisées en digesteur de 2 L (montage détaillé dans la section 2.3.1), avec une inhibition continue du digestat par des nitrites afin de bloquer la production de biogaz (qui aurait faussé les bilans gazeux). Le suivi des débits pour une fréquence d'agitation à 10 rpm et 3 pressions membranaires différentes sont reportés en figure 4.7. On constate que, pour les 3 conditions de pression étudiées, le débit de gaz mesuré en sortie du réacteur reste

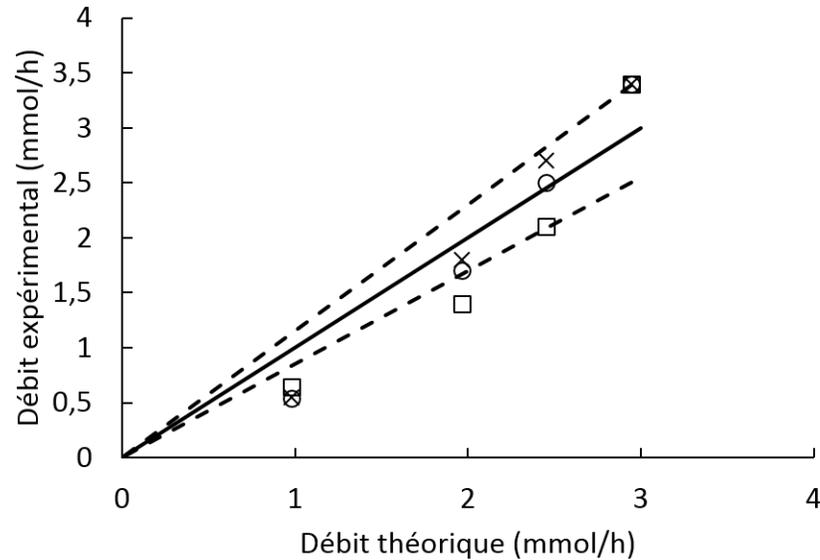


FIGURE 4.6 – Comparaison des débits d'O<sub>2</sub> théoriques et expérimentaux dans l'eau. X : 10 rpm ; O : 50 rpm ; □ : 90 rpm ; -- : +/- 15 %.

faible. Il est effectivement probablement consommé par les microorganismes aérobies présents dans le digestat. Ceci est positif dans la mesure où nous visons une injection d'hydrogène sans que celui-ci ne ressorte du digesteur, en étant consommé au maximum par les microorganismes. Plus précisément, il faut noter qu'à 0,8 bars, aucun débit de gaz n'est mesuré en sortie du réacteur. En revanche, lorsque la pression est augmentée à 1 puis 1,2 bar, le débit de gaz mesuré au volumètre augmente légèrement. Il sera primordial dans le réacteur pilote de 100 L d'adapter le débit d'injection de l'hydrogène pour limiter sa sortie dans le biogaz. Les pics verticaux visibles sur la figure 4.7 au niveau du débit de gaz injecté correspondent à des réajustements du détendeur pour maintenir la pression voulue.

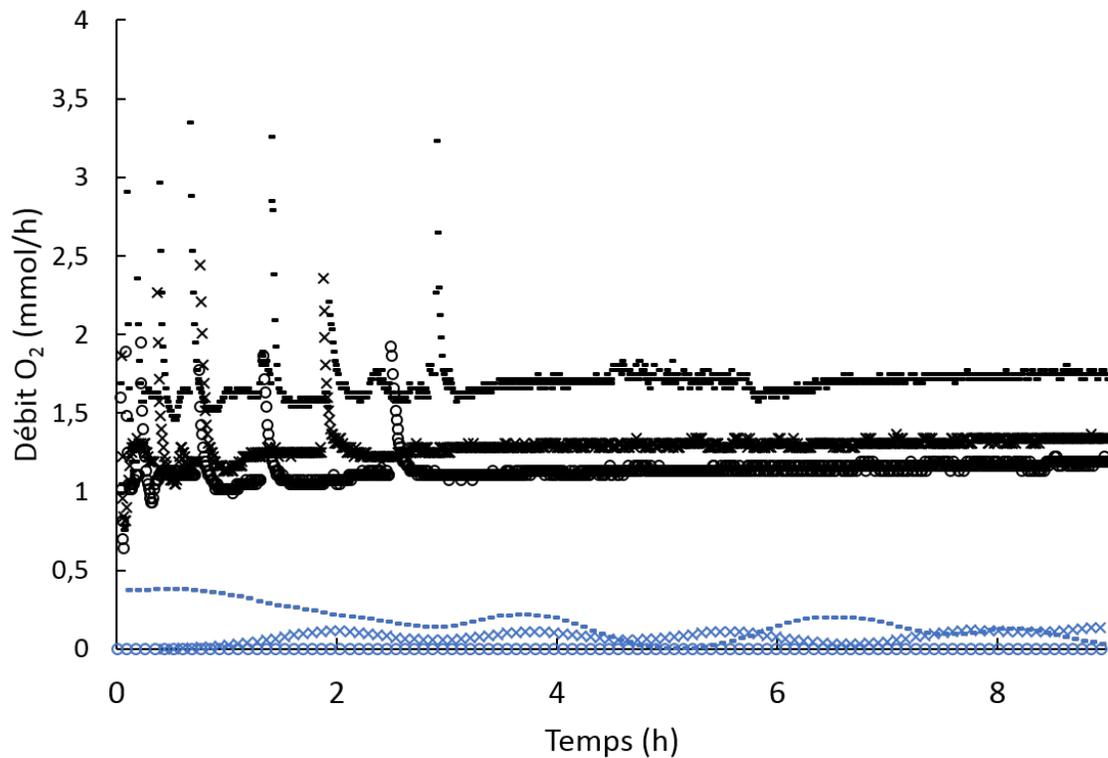


FIGURE 4.7 – Débit d'oxygène mesuré à l'entrée et en sortie du réacteur pour différentes pressions appliquées dans le tube membranaire et pour une fréquence d'agitation à 10 rpm. ○ : Non solubilisé à 0,8 bar ; × : Non solubilisé à 1 bar ; - : Non solubilisé à 1,2 bars ; ○ : Injecté à 0,8 bars ; × : Injecté à 1,2 bars ; - : Injecté à 1,2 bars.

Les résultats reportés sur la figure 4.8 comparent les débits de perméation mesurés dans le digestat avec ceux déterminés théoriquement grâce à la perméabilité de la membrane (équation 4.1). Un écart important est constaté pour toutes les pressions étudiées et pour toutes les fréquences d'agitation, avec des écarts relatifs compris entre 33 et 47 % à 10 et 50 rpm respectivement pour les débits les plus élevés. Ces écarts semblent traduire une résistance importante au transfert dans la phase liquide. Une première hypothèse permettant d'expliquer ces tendances serait la formation d'un biofilm sur la membrane mais ceci semble peu probable compte tenu des faibles durées des expériences. Une seconde hypothèse serait alors un colmatage rapide de la membrane.

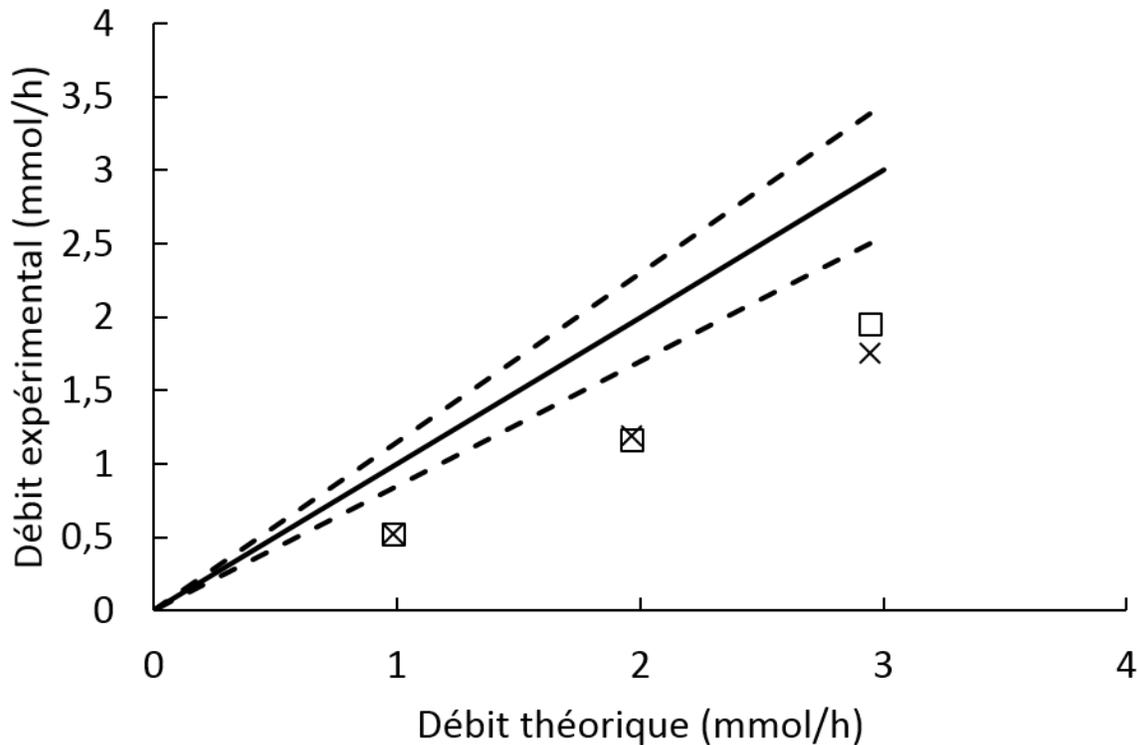


FIGURE 4.8 – Comparaison des débits de perméation théorique et dans le digestat pour différentes fréquences d’agitation. X : 10 rpm ; □ : 50 rpm ; - : +/- 15 %.

Pour étayer cette hypothèse, la membrane a été observée au démontage du réacteur. Deux photos sont présentes en figure 4.9 où il est visible que la partie externe de la membrane semble en bon état, alors que la partie de la membrane située à l’intérieur du support semble effectivement être colmatée. Ceci s’explique par l’existence probable de zones mortes ou insuffisamment agitées au centre du réacteur du fait de la présence du module support. La diminution du débit de perméation entre l’injection dans l’eau et l’injection dans le digestat semble pouvoir être expliquée par ce phénomène.

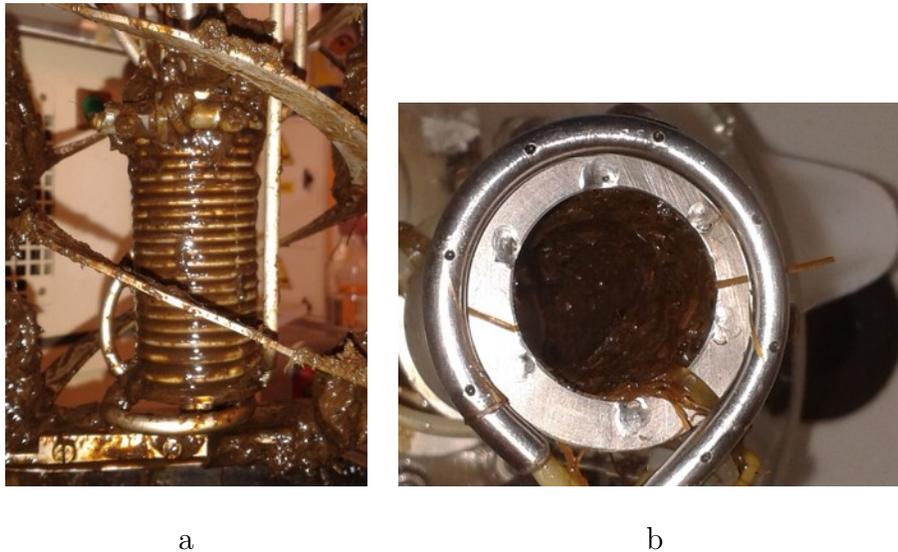


FIGURE 4.9 – Membrane sur son support en sortie du réacteur. a) vue extérieure du support ; b) vue intérieure du support.

#### Détermination des besoins en hydrogène du réacteur de 100 L

Le pouvoir méthanogène du lisier est de 15 L de  $\text{CH}_4$  /L de lisier pour un temps de séjour de 28 jours, soit 0,54 L de  $\text{CH}_4$  / (L de lisier . jour). Ainsi, pour un réacteur de 100 L, et pour un biogaz composé en moyenne de 60 % de  $\text{CH}_4$  et 40 % de  $\text{CO}_2$ , la production représente 89 L de biogaz / jour, réparti en : 53,6 L de  $\text{CH}_4$  et 35,7 L de  $\text{CO}_2$ .

Etant donné la réaction-bilan de production de méthane par les Archae méthanogènes hydrogénéotrophes (relation 4.9), la conversion de la totalité du  $\text{CO}_2$  produit nécessiterait :  $4 \times 35,7 = 142,9$  L de  $\text{H}_2$  / jour, soit 6,0 L / h.



La figure 4.8 montre un débit de perméation maximal de 0,002 mol/h, soit 45 mL/h. Étant donné le débit théorique d'hydrogène dont ont besoin les Archae pour transformer l'ensemble du  $\text{CO}_2$  (6,0 L/h en réacteur de 100 L, soit 120 mL/h dans un réacteur de 2 L), le débit obtenu expérimentalement semble encore insuffisant.

Pour augmenter la capacité de perméation, plusieurs solutions peuvent alors être envisagées :

- *Diminuer l'épaisseur de la membrane.* Ceci est techniquement impossible car cette membrane d'une épaisseur de 0,3 mm n'est commercialement pas disponible à des épaisseurs

plus fines.

- Augmenter la pression dans le tube membranaire. Cependant le tube ne supporte pas une pression de plus de 1,5 bar relatif.
- Augmenter la surface d'échange, c'est-à-dire la longueur du tube membranaire.

Ceci semble possible, notamment par l'augmentation du diamètre du support membranaire. Ceci permettrait alors à la fois d'augmenter la surface d'échange et à la fois de libérer de l'espace pour l'ajout d'une vis d'agitation sur l'axe central retardant l'encrassement de la membrane à l'intérieur du support.

### 4.1.3 Design du support du tube membranaire

Afin de déterminer les dimensions optimales du support de membrane, le transfert de gaz a été simulé par CFD dans le réacteur avec le support initial, ainsi que dans le même réacteur mais avec un support de diamètre plus important. La méthodologie utilisée est présentée dans les paragraphes 2.4.5 et 2.4.6.

#### 4.1.3.1 Simulation de la distribution de l'hydrogène dissout et de son passage sous forme gazeux à saturation locale

La répartition de l'hydrogène dissout dans le réacteur de 2 L a pu être établie avec les caractéristiques géométriques du réacteur utilisé expérimentalement, c'est-à-dire dans un premier temps avec un support de membrane de diamètre 37 mm.

L'injection d' $H_2$  a été simulée en régime transitoire. Les profils de concentrations d'hydrogène dissout en fonction du temps sont reportés en figure 4.11 sur la première ligne, où le débit d'injection a été fixé à  $8,5 \cdot 10^{-5}$  mol/min (débit théorique d' $H_2$  dont auraient besoin les Archae pour transformer l'ensemble du  $CO_2$  en  $CH_4$ ). Les profils montrent une répartition non homogène de l'hydrogène dans le réacteur et une concentration de celui-ci au centre du support membranaire. Fort de ce constat, du constat préalable expérimental de la nécessité d'augmenter la longueur d'enroulement du tube de perméation, ainsi que du constat de l'encrassement expérimental de l'intérieur du support, une deuxième simulation a été réalisée en augmentant le diamètre du support à une valeur de 73 mm.

Le but est alors, d'une part d'augmenter la longueur du tube et, d'autre part, en ajoutant une vis d'agitation sur l'axe central, de créer un mouvement à l'intérieur du support évitant ainsi son encrassement et favorisant le transfert. La géométrie des réacteurs simulés est donnée en figure 4.10. Les résultats ainsi obtenus sur la ligne inférieure de la figure 4.11 montrent une répartition de l'hydrogène bien plus homogène que dans le cas précédent pour le même débit global d'hydrogène.

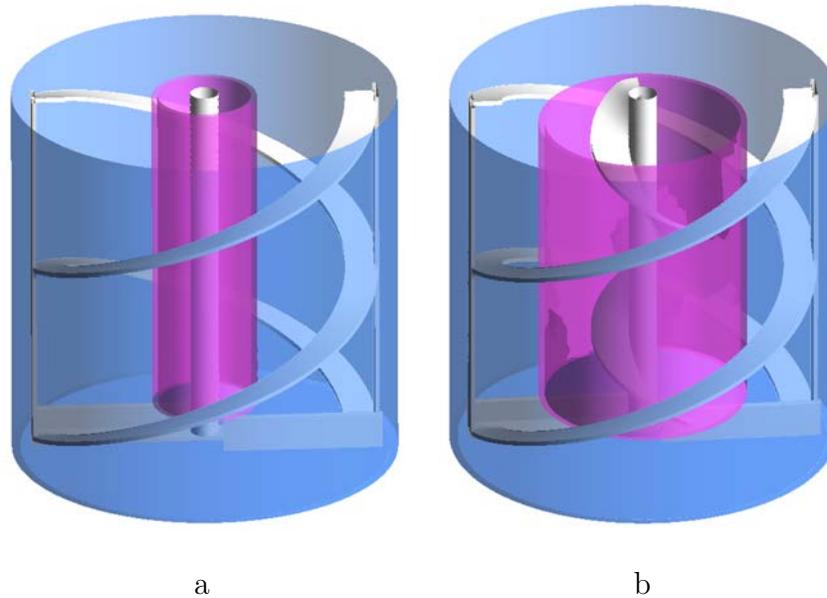


FIGURE 4.10 – Géométries des 2 configurations de réacteur. a) avec le support de membrane de petit diamètre; b) avec le support de membrane de grand diamètre et une vis d'Archimède additionnelle.

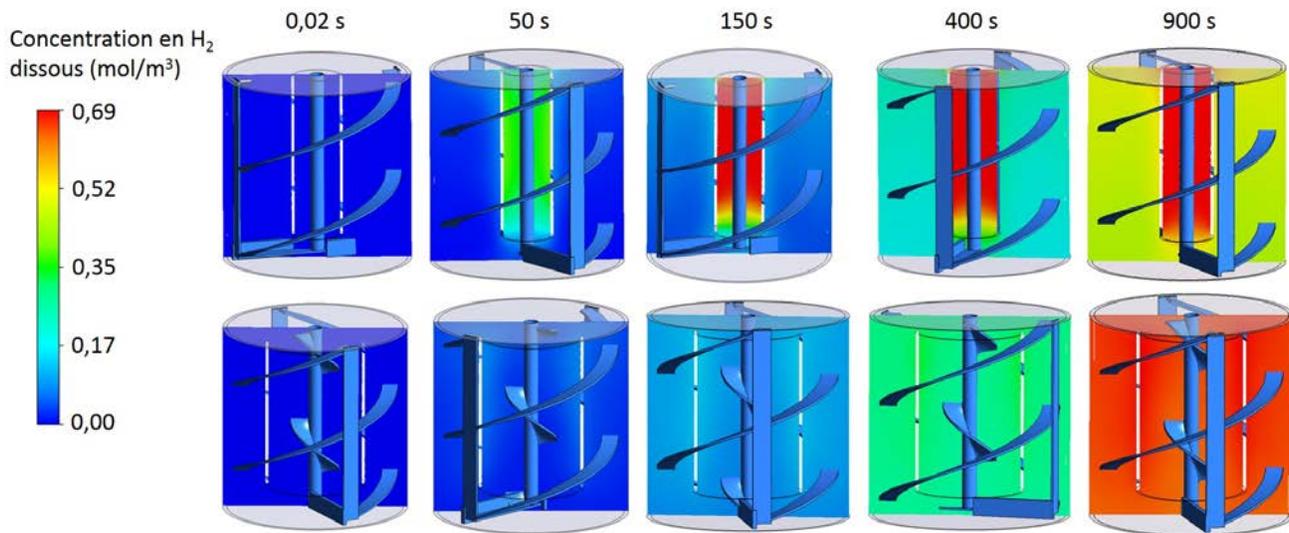


FIGURE 4.11 – Répartition de l'hydrogène en réacteur de 2 L pour 2 formes de support de membrane de perméation. Ligne 1 : support de petit diamètre ; Ligne 2 : support de grand diamètre.

Ces constatations visuelles sont confirmées par les profils simulés par CFD des concentrations moyennes et maximales en  $H_2$  dans chaque réacteur en fonction du temps, visibles sur la figure 4.12. Pour une même durée d'hydrogénation, on constate une différence notable entre la concentration maximale et la concentration moyenne dans le réacteur avec le support de faible diamètre, alors que la différence entre les concentrations moyennes et maximales sont très faibles avec le nouveau support de plus grand diamètre. Cette configuration semble donc favoriser un meilleur accès de l' $H_2$  aux bactéries.

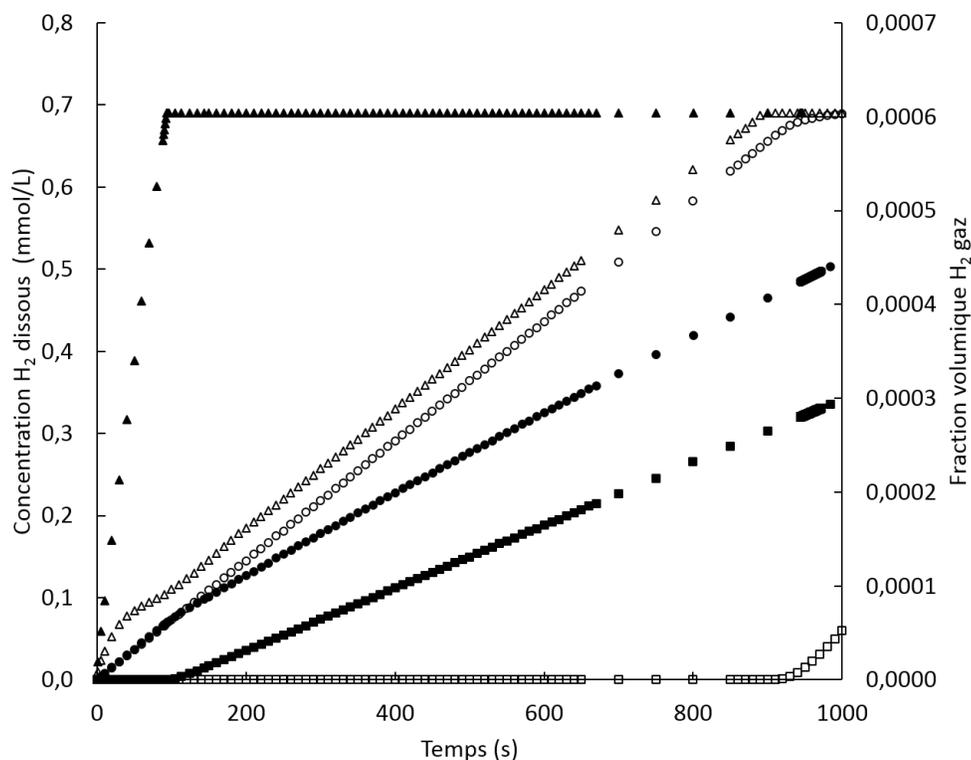


FIGURE 4.12 – Simulation CFD des évolutions des concentrations moyennes d’hydrogène dissous (●,○), des concentrations maximales d’hydrogène dissous (▲,△), et des fractions volumiques d’hydrogène gazeux (■,□) dans les réacteurs, différents de part le diamètre du support de membrane. Les symboles pleins sont utilisés pour les résultats obtenus avec le support de petit diamètre et les symboles vides pour ceux obtenus avec le support de grand diamètre.

Le modèle de simulation numérique prévoit que, si  $C_{H_2,dissous} > C_{H_2,sat}$ , une désorption sous forme de bulles de gaz est attendue, ce qui n’est pas souhaitable puisqu’il ne sera pas consommé par les Archae. Ainsi, lorsque la saturation locale est atteinte (concentration en  $H_2$  à  $6,9 \cdot 10^{-4}$  mol/L), l’hydrogène supplémentaire arrivant passe sous forme gazeuse avant d’être évacué par la surface. L’apparition de gaz est par exemple visible sur la figure 4.12 avec le support de petit diamètre après 93 s d’injection. On constate qu’avant l’apparition de gaz, les deux courbes de concentration d’ $H_2$  moyenne dissoute dans les deux réacteurs se superposent parfaitement puisque tout l’hydrogène injecté reste dans le réacteur. Une fois que du gaz sort pour le réacteur muni du support de faible diamètre, la concentration moyenne dissoute dans le réacteur muni du support

de petit diamètre devient moins importante que celle du réacteur muni du grand support. Le profil de la fraction gazeuse d'hydrogène au cours du temps dans les 2 réacteurs est présenté en figure 4.13. La saturation locale étant atteinte plus rapidement, il est attendu que la phase gazeuse apparaisse plus tôt avec le support de petit diamètre qu'avec celui de grand diamètre. Les prédictions numériques de la fraction volumique moyenne dans chaque réacteur sont reportées en figure 4.12. L'apparition d'une fraction de phase gazeuse non nulle est bien plus tardive avec le support de grand diamètre (environ 900 s) qu'avec celui de petit diamètre (environ 93 s). La fraction de la phase gaz augmentant plus rapidement avec le support de petit diamètre, on peut voir sur la figure 4.14 que le débit de gaz s'échappant par la surface du réacteur est également bien plus élevé avec le support de petit diamètre qu'avec celui de grand diamètre.

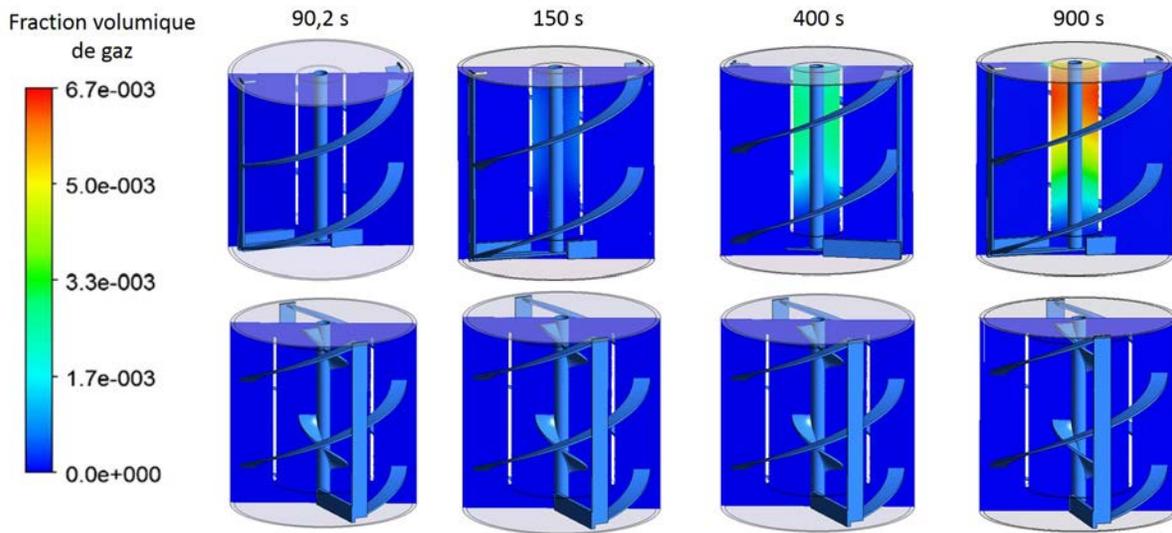


FIGURE 4.13 – Répartition de la fraction volumique de gaz simulée par CFD pour les deux configurations.

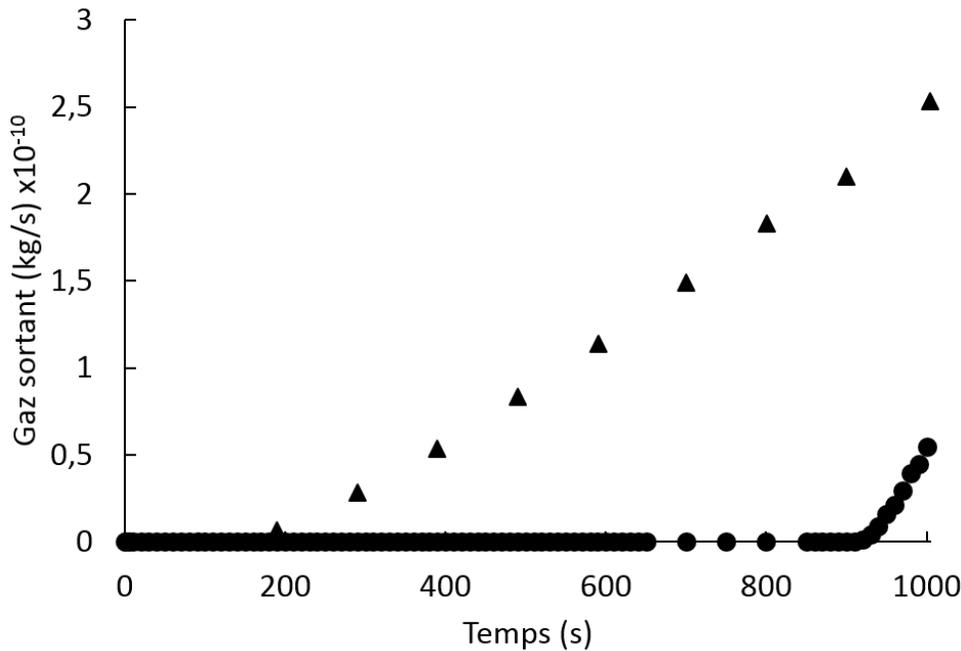


FIGURE 4.14 – Débit d’hydrogène gazeux s’échappant du réacteur (kg/s) pour le support de petit diamètre (▲) et celui de grand diamètre (●).

#### 4.1.3.2 Étude expérimentale avec un support de grand diamètre

Une étude expérimentale a été réalisée avec un support de plus grand diamètre (même diamètre que celui utilisé pour la simulation CFD), mais en conservant la même longueur totale de tube que l’étude expérimentale précédente, afin d’évaluer spécifiquement l’impact du colmatage de la membrane. Les fluides utilisés sont l’eau et le digestat. Les résultats de la figure 4.15 montrent que les débits obtenus à un gradient de pression de 1,2 bar sont proches de ceux obtenus avec le support de plus faible diamètre (différence non significative), avec une différence encore notable entre la perméation dans l’eau et la perméation dans le digestat. Au démontage du réacteur, le colmatage membranaire semble très significativement diminué, ce qui semble indiquer que le colmatage apparent à la fin de la première série d’expériences ne devait donc pas impacter de manière significative le débit de perméation. *La résistance visible dans les débits de perméation provient donc peut-être de la viscosité du digestat qui n’est pas favorable au transfert de matière de manière générale. Cette configuration va tout de même être conservée pour la construction du pilote*

de 100 L étant donné que la longueur possible d'enroulement de la membrane est ainsi augmentée.

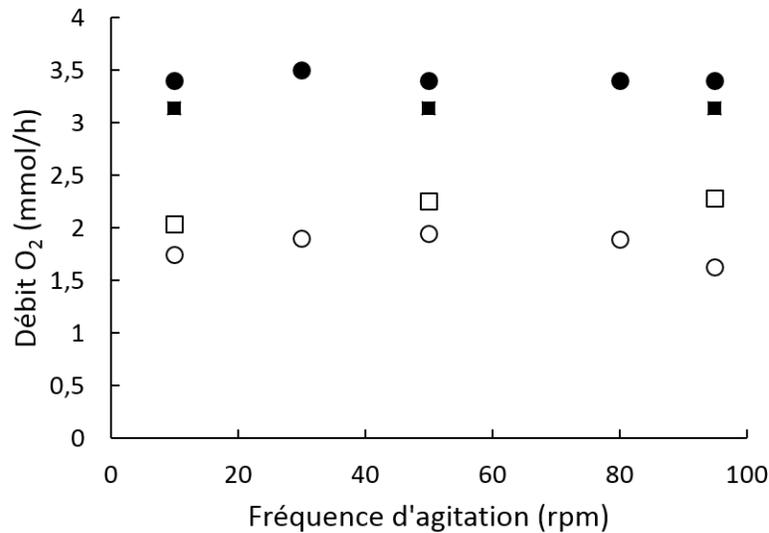


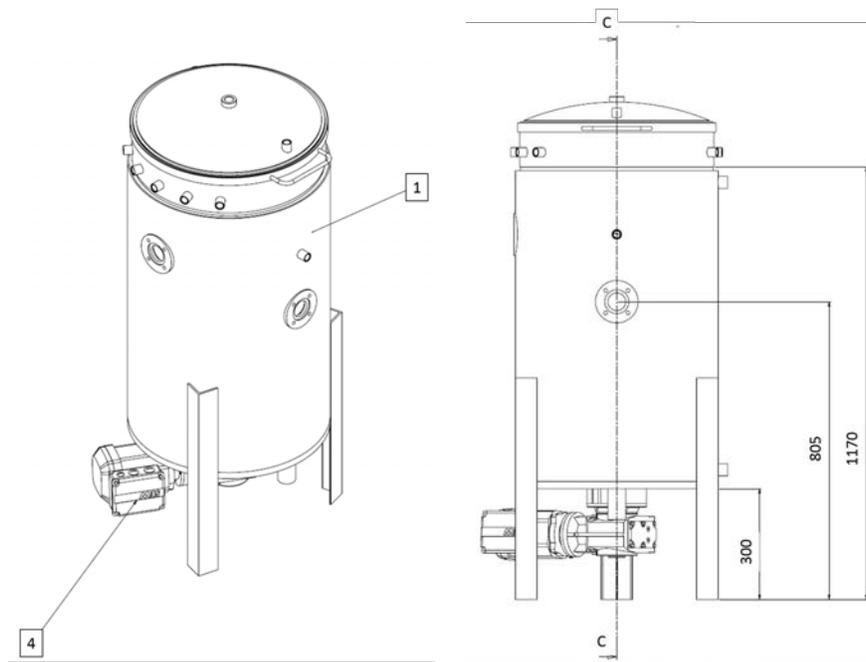
FIGURE 4.15 – Débits de perméation d'O<sub>2</sub> pour deux configurations de support utilisés à des pressions transmembranaires de 1,2 bars relatifs. (●,○) : Support de petit diamètre; (■,□) : Support de grand diamètre. Les symboles pleins correspondent aux expériences dans l'eau; les symboles vides correspondent aux expériences dans le digestat.

## 4.2 Dimensionnement et conception du pilote de 100 L

### 4.2.1 Caractéristiques de la cuve et de son instrumentation

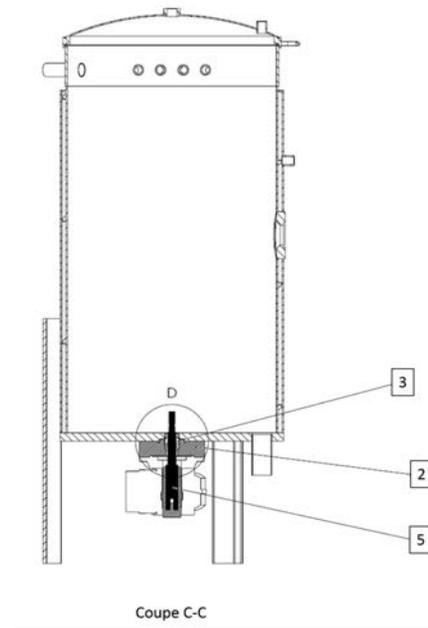
#### 4.2.1.1 Dimensions de la cuve

La cuve d'un volume total de 142 L, d'un diamètre de 50 cm et d'une hauteur de 76 cm est instrumentée par l'ensemble des éléments décrits ci-dessous. Les plans du réacteur dans son ensemble sont sur la figure 4.16 et les plans se focalisant sur la cuve sont sur la figure 4.17.



Vue générale du réacteur

Vue latérale du réacteur



Coupe verticale du réacteur

FIGURE 4.16 – Plans du réacteur dans son ensemble. 1 : Cuve ; 2 : Support moteur ; 3 : Garniture mécanique ; 4 : Motoréducteur ; 5 : Arbre moteur



#### 4.2.1.2 Agitation du réacteur

Compte tenu de l'étude bibliographique réalisée (Chapitre 1), des études préliminaires concernant les simulations d'écoulements et de transfert de gaz en réacteur de 2 L, ainsi que les résultats de cinétique de production de biogaz obtenus en réacteur de 2 L (Chapitre 3), l'agitateur choisi est un double ruban hélicoïdal muni d'une vis d'Archimède sur l'axe d'agitation (Figure 4.18), le tout relié à un moteur ATEX. Le ruban est dimensionné en similitude géométrique avec celui du réacteur de 2 L, fournissant ainsi les caractéristiques suivantes :

Pour le ruban :

- pas de l'hélice : 500 mm.
- largeur du ruban : 48 mm.
- diamètre interne du ruban : 384 mm.
- sens de l'enroulement : anti-horaire de haut en bas.

Pour la vis sur l'axe :

- pas de l'hélice : 298 mm.
- largeur de la pale : 54 mm.
- rayon interne : 12 mm.
- sens de l'enroulement : horaire, de haut en bas (sens inverse de celui du ruban externe).

L'agitateur est également muni d'un racleur en téflon d'une hauteur de 35 mm permettant d'éviter la formation d'une croute au fond du réacteur.

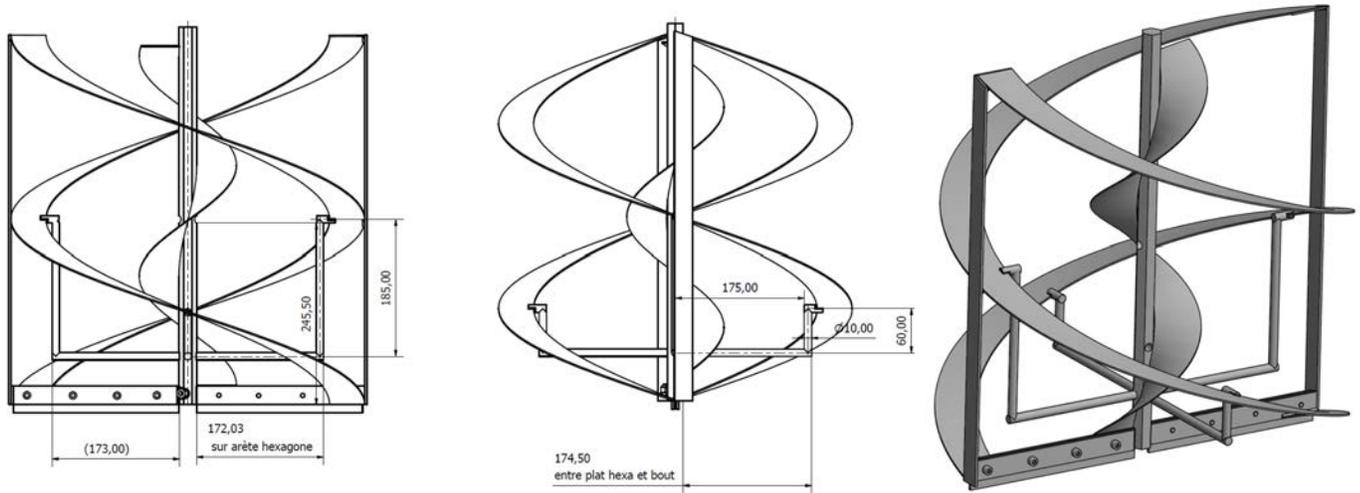


FIGURE 4.18 – Plans de l'agitateur

#### 4.2.1.3 Régulation de température - Dimensionnement de la double-enveloppe

La température de travail choisie est de 40°C afin de favoriser les micro-organismes mésophiles, impliquant une régulation de la température. Pour cela, une sonde PT100 ATEX (Correge sensors, Paris, France) est utilisée et reliée à un bain thermostaté (Huber CC415, Offenburg, Allemagne). Le réacteur est muni d'une double enveloppe qui a été dimensionnée au cours de ces travaux.

Le transfert de chaleur entre la double enveloppe et l'intérieur du réacteur se caractérise par l'équation 4.10.

$$q = h_g \cdot A \cdot (\Delta T)_{ml} \quad (4.10)$$

avec  $q$  (W) le transfert de chaleur,  $h_g$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) le coefficient de transfert thermique global,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) la surface d'échange globale et  $(\Delta T)_{ml}$  (K) la moyenne logarithmique des différences de température entre les fluides.

Le coefficient de transfert global se décompose selon les relations 4.11 et 4.12 avec  $R_G$ ,  $R_{pro}$ ,  $R_{calo}$  et  $R_p$  respectivement les résistances au transfert global, coté procédé, coté caloporteur et résistance à l'intérieur de la paroi en inox.

$$R_G = R_{pro} + R_{calo} + R_p \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{A \cdot h_G} = \frac{1}{A_{pro} h_{pro}} + \frac{1}{A_{calo} \cdot h_{calo}} + \frac{e_p}{\lambda_p A_{ml}} \quad (4.12)$$

où  $A_{pro}$  et  $A_{calo}$  ( $m^2$ ) sont les surfaces d'échanges côté procédé et côté caloporteur respectivement,  $h_{pro}$  et  $h_{calo}$  ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ) sont les coefficients de transfert côté procédé et côté caloporteur respectivement,  $e_p$  (m) est l'épaisseur de la paroi séparant la double-enveloppe de l'intérieur de la cuve et  $\lambda_p$  ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ) est la conductivité thermique de l'inox (matériau constituant la paroi).

### Résistance au transfert thermique dans la paroi :

La paroi de la cuve a les caractéristiques suivantes :  $e_p = 4$  mm ;  $\lambda_p = 16,3$   $W.m^{-1}.K^{-1}$  ;  $A_{ml} = 1,277$   $m^2$ , ce qui conduit à une résistance dans la paroi  $R_p = 1,92 \cdot 10^{-4}$  K/W

### Resistance au transfert thermique côté procédé :

Le coefficient de transfert coté procédé dépend de la fréquence de rotation de l'agitateur selon les relations 4.13 et 4.14 :

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda}{D_{cuve}} \quad (4.13)$$

avec  $Nu$  (-) le nombre de Nusselt et le  $D_{cuve}$  (m) le diamètre de la cuve. Il existe dans la littérature des corrélations permettant de déterminer le nombre de Nusselt pour une cuve agitée par un ruban hélicoïdal. Celle choisie dans le cas présent est la corrélation 4.14 fournie par Desplanches and Chevalier (1999).

$$Nu = 0,17 \cdot Re^{0,16} \cdot Pr^{1/3} \cdot Vis^{0,19} \cdot n_{rub}^{0,22} \cdot (ef/d)^{-0,45} \cdot (p/D_{cuve})^{-0,24} \quad (4.14)$$

Avec  $Re$  (-) le nombre de Reynolds,  $Pr$  (-) le nombre de Prandtl,  $Vis$  (-) la viscosité adimensionnelle ( $\mu/\mu_p$  avec  $\mu_p$  la viscosité à la paroi) estimée à 0,8 dans le cas présent (Desplanches and Chevalier, 1999),  $n_{rub}$  le nombre de ruban (ici égal à 2),  $ef$  (m) l'entrefer (distance entre le bord de la cuve et le ruban),  $d$  (m) le diamètre externe du ruban et  $p$  (m) le pas de l'hélice.

Les nombres de Reynolds et de Prandtl sont définis par les formules 4.15 et 4.16.

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot D^2}{\mu} \quad (4.15)$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot Cp}{\lambda} \quad (4.16)$$

où  $C_p$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) la capacité thermique massique à pression constante et  $D$  (m) le diamètre de l'agitateur. La viscosité dépendant du taux de cisaillement, elle est modélisée par une loi de puissance utilisant les paramètres  $K = 5 \text{ Pa.s}^{0,32}$  et  $n = 0,32$  déterminés dans le chapitre 3. Ainsi, il est possible d'établir la courbe figure 4.19 permettant de relier le coefficient de transfert dans la cuve à la fréquence de rotation du ruban hélicoïdal.

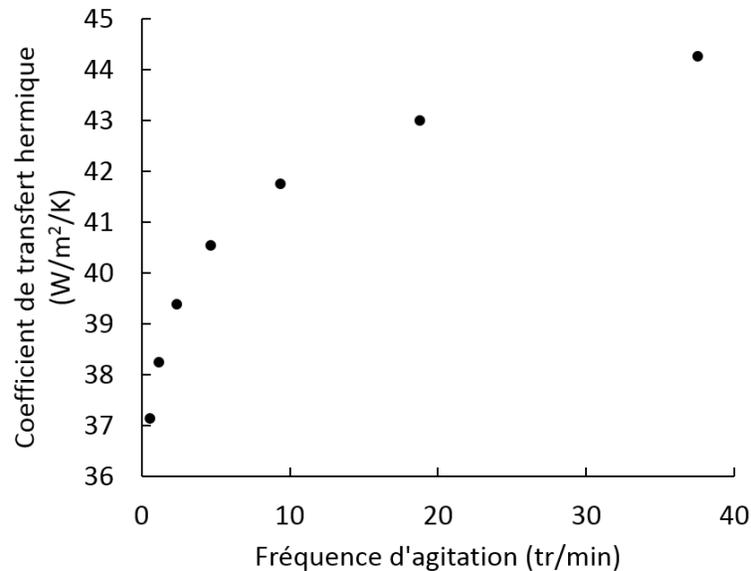


FIGURE 4.19 – Evolution du coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur de la cuve selon la fréquence d'agitation du ruban.

Certes, l'augmentation de la fréquence d'agitation permet un meilleur transfert, mais l'impact de l'agitation reste modérée vue la dépendance de  $Nu$ , proportionnel à  $Re^{0,16}$ . Par ailleurs, plus la fréquence d'agitation augmente et plus la consommation d'énergie est importante, ce qui nécessite de trouver un compromis entre puissance thermique à fournir et puissance mécanique consommée. D'après ces considérations, nous nous sommes placés à 10 rpm pour la suite de cette étude, correspondant à un coefficient de transfert de 42  $\text{W/m}^2/\text{K}$ . A noter que la chauffe induite par la dissipation visqueuse n'est pas considérée ici, ce qui conduit *a priori* à une sous-estimation du coefficient de transfert thermique.

**Résistance au transfert thermique dans la double-enveloppe :**

Afin d'augmenter les performances de transfert de chaleur, la double-enveloppe est munie d'une chicane hélicoïdale, visible sur le plan de la cuve sur la figure 4.17, coupe G-G et sur la figure 4.20. Pour déterminer le coefficient de transfert dans le caloporteur, cette chicane ne sera pas prise en compte, le coefficient de transfert sera donc légèrement sous-estimé.

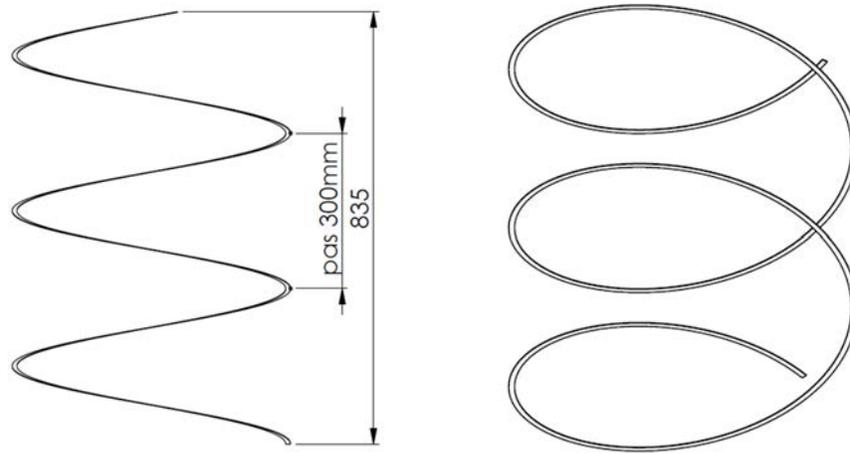


FIGURE 4.20 – Plan de la chicane placée dans la double enveloppe.

La formule 4.13 est aussi valable, et le nombre de Nusselt est déterminé par la corrélation 4.17 de Whitaker (1972).

$$Nu = 1,86 \cdot (Re \cdot Pr)^{0,33} \cdot \left(\frac{e_{de}}{L}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0,14} \quad (4.17)$$

avec  $e_{de}$  (m) l'épaisseur de la double-enveloppe,  $L$  (m) la hauteur du réacteur et  $\mu_p$  (Pa.s) la viscosité à la paroi côté calo (ici, on prendra  $\mu = \mu_p$ ).

Ainsi, avec un débit de circulation fixé à 9 L/min (caractéristique du bain thermostaté utilisé), l'évolution du coefficient de transfert  $h_{calo}$  en fonction de l'épaisseur de la double enveloppe est déterminée (Figure 4.21).

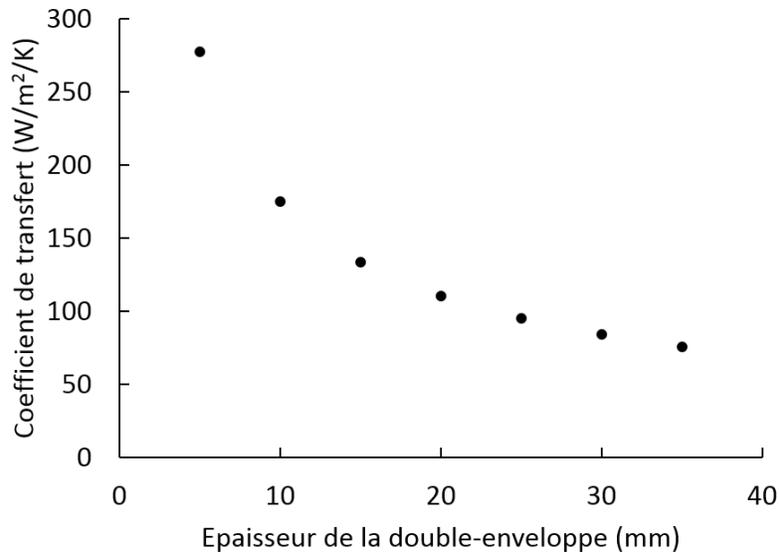


FIGURE 4.21 – Evolution du coefficient de transfert dans la double-enveloppe  $h_{calo}$  en fonction de son épaisseur.

Ainsi, il faut trouver l'épaisseur de double-enveloppe permettant de considérer la résistance dans la double-enveloppe, négligeable devant celle dans la cuve. En fixant un rapport de 4 entre les deux coefficients de transfert, le coefficient de transfert recherché dans la double enveloppe doit être de l'ordre de  $170 \text{ W/m}^2/\text{K}$  fixant alors son épaisseur à 1 cm.

### Détermination des résistances

Dans les conditions précédemment déterminées, les résistances respectives sont égales à (équations 4.11 et 4.12) :  $R_p = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ K/W}$  ;  $R_{calo} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ K/W}$  ;  $R_{pro} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ K/W}$

Les résistances dans la double-enveloppe et dans la paroi sont bien négligeables devant la résistance au transfert côté procédé.

### Détermination du temps nécessaire pour atteindre 40 °C

La puissance à fournir pour monter la température du fluide à 40°C est donnée par la relation 4.18.

$$q = \frac{m \cdot C_p \Delta T}{t} \quad (4.18)$$

avec  $m$  (kg) la masse de liquide à chauffer et  $C_p$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) la capacité calorifique du fluide et  $t$  (s) le temps nécessaire pour chauffer la masse  $m$ .

En égalisant les équations 4.10 et 4.18, on obtient l'expression 4.19, qui permet de tracer la courbe de la figure 4.22, représentant la montée en température du réacteur au cours du temps ( $T_0$  et  $T_p$  (K) étant respectivement la température initiale coté procédé et la température à la paroi, supposée constante).

$$T(t) = T_p - \exp\left(-\frac{h_G \cdot A}{m \cdot C_p} \cdot t\right) \cdot (T_p - T_0) \quad (4.19)$$

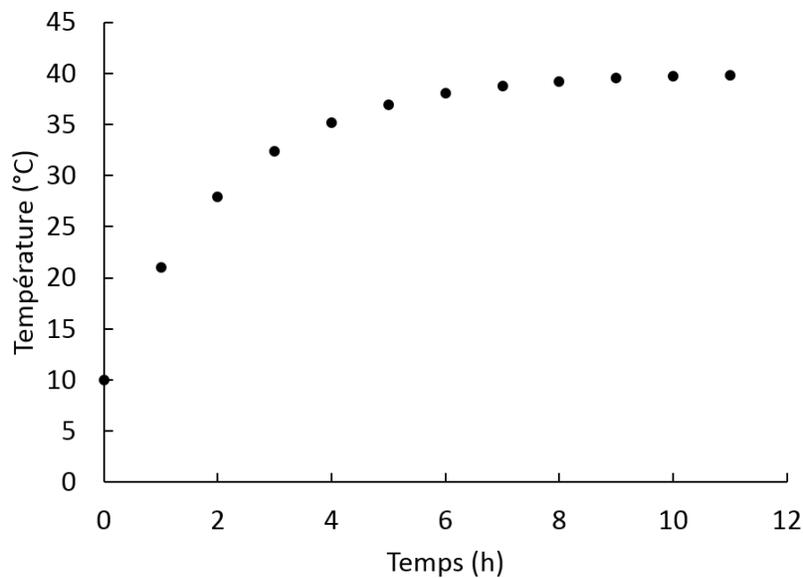


FIGURE 4.22 – Evolution de la température au sein du réacteur avec les paramètres précédemment fixés.

Avec une double enveloppe à 40 °C, 7 h sont nécessaires pour atteindre 95 % de la température cible (40 °C). Comparé au temps de séjour (28 jours), ce temps de chauffe semble convenir.

#### 4.2.1.4 Pompes d'alimentation et de soutirage

Le réacteur est en fonctionnement continu. Le temps de séjour choisi ici est de 28 jours, ce qui implique un soutirage et une alimentation quotidienne de 3,5 L de lisier bovin. Ce milieu étant particulièrement visqueux, deux pompes à queue de cochon (Air et Eau systèmes, Ludres, France)

pouvant atteindre une pression de 12 bars sont connectées au réacteur. A ces deux pompes sont ajoutés des débitmètres BAMO dont la plage de mesure est comprise entre 0,25 L/min et 5 L/min, permettant le contrôle du volume et de la vitesse de l'alimentation et du soutirage.

Par ailleurs, un système de filtration du lisier à 6 mm est mis en place dans la trémie d'alimentation afin d'éviter le bouchage de la pompe (figure 4.23).

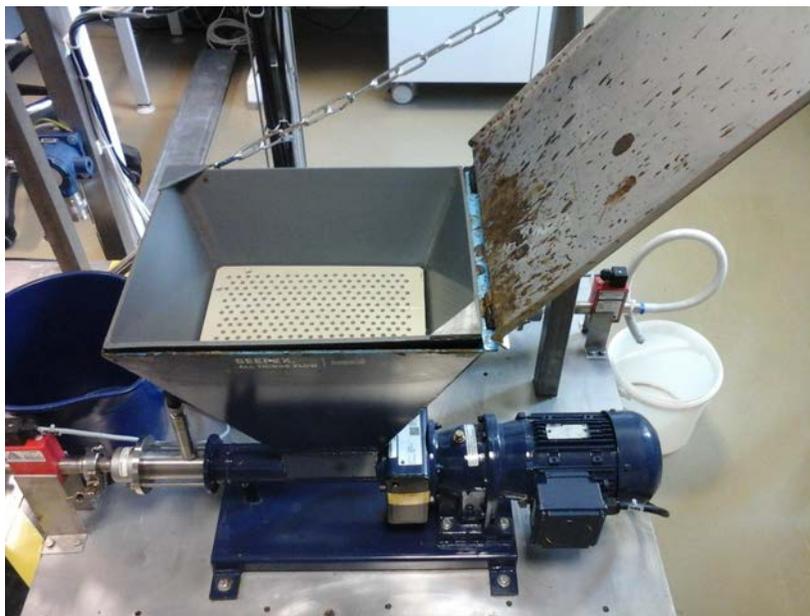


FIGURE 4.23 – Pompe d'alimentation avec système de filtration.

#### 4.2.1.5 Traitement du biogaz

A sa sortie, le biogaz est condensé à 10 °C (bain thermostaté LAUDA, Lauda-Königshofen, Allemagne) puis passe par un micro-chromatographe en phase gaz dont le fonctionnement a été détaillé dans le chapitre 2 et qui permet d'accéder à la composition du gaz en ligne. Avant d'être évacué à l'extérieur du laboratoire, le débit de biogaz est mesuré à l'aide d'un volumètre TG05 (Ritter, Bochum, Allemagne). Un piège et un filtre sont ajoutés entre le condenseur et le chromatographe afin de protéger ce dernier de la présence éventuelle de liquide s'échappant de la cuve.

Pour choisir le volumètre adapté, la production de biogaz a dû être estimée au préalable : Le pouvoir méthanogène du lisier bovin est d'environ 15 L de CH<sub>4</sub> / L de lisier sur un temps de séjour de 28 j. Soit, en réacteur de 100 L, et en considérant un biogaz à 60 % CH<sub>4</sub> / 40 % CO<sub>2</sub>, une

production de 89 L de biogaz est attendue par jour, ce qui correspond à un débit de 3,7 L/h. La gamme de travail du volumètre choisi est donc *a priori* fixée entre 1 à 60 L/h.

#### 4.2.1.6 Autres éléments d'implantation

- Une sonde pH ATEX (Liquiline M CM42 Endress-Hauser, Huningue, France) est placée dans le réacteur. Un module de nettoyage en place est ajouté afin de pouvoir nettoyer la sonde sans ouvrir le réacteur.
- L'hydrogène injecté dans le réacteur conduit à une consommation de CO<sub>2</sub> et donc potentiellement à une augmentation de pH. Un système de régulation de ce paramètre opératoire est donc assuré par une pompe de régulation alimentée par une solution d'acide nitrique à 0,1 M reliée à une des entrées du réacteur.
- Afin d'éviter tout problème de montée en pression du réacteur en cas de bouchage de la sortie via le condenseur, une soupape de sécurité est placée sur le couvercle du réacteur, avec une surpression d'ouverture à 0,3 bar (Figure 4.24a). Par ailleurs, afin de suivre l'évolution de la pression à l'intérieur du réacteur, un capteur de pression ATEX (PR23RD, Burkert, France) est également placé sur le couvercle.
- Deux hublots sont placés sur le côté du réacteur, l'un muni d'une lampe, permettant d'éclairer l'intérieur du réacteur, situé au-dessus de la surface de liquide (Figure 4.24b); le second à l'interface entre la phase liquide et la phase gaz, permettant de visualiser le niveau de liquide (Figure 4.24c). Un système d'arrivée d'eau est installé à chaque hublot afin d'assurer leur nettoyage.

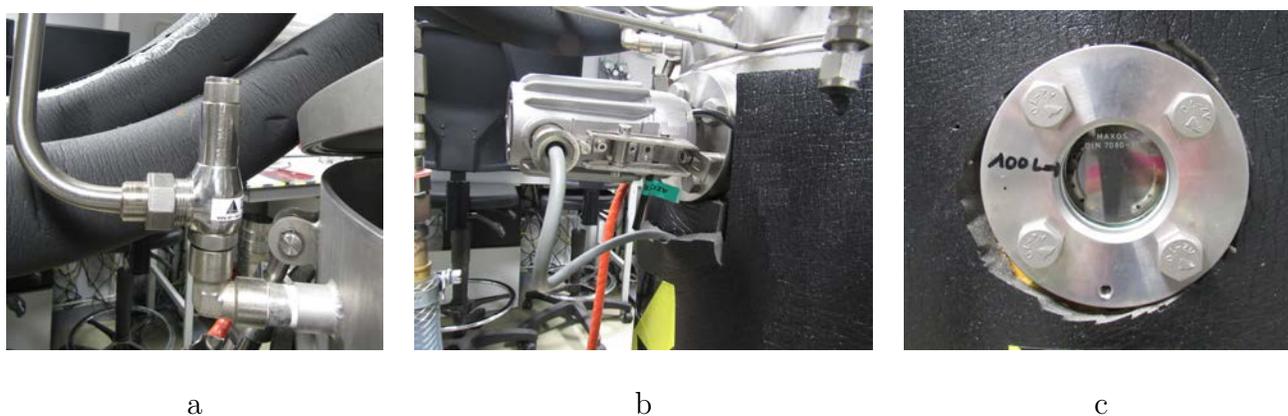


FIGURE 4.24 – Equipements ajoutés à la cuve de 100 L.

## 4.2.2 Design et fonctionnement du système d'injection de gaz

### 4.2.2.1 Dimensionnement de la membrane de perméation

L'injection de gaz dans le pilote de 100 L se fait par la même membrane que celle testée dans les réacteurs de 2 L : une membrane dense, en silicone de diamètre externe 2,6 mm et d'épaisseur 0,3 mm. Il a été supposé dans un premier temps que le débit de gaz était limité par le débit de perméation dans la membrane et que la différence de pression entre les deux côtés de la membrane serait fixée à 0,8 bar. La perméabilité de l'hydrogène dans le silicone étant de  $65 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$  (Zhang and Cloud, 2006), la longueur nécessaire de tube membranaire peut être estimée à 169 m (relation 4.1) pour atteindre un débit de perméation global de  $6,0 \text{ L} / \text{h}$  (cf section 4.1.2.3).

L'étude réalisée par perméation d'oxygène sur le réacteur de 2 L nous a permis de montrer que dans le digestat, le débit de perméation est limité par la présence de la phase liquide en aval de la membrane. En effet, le rapport entre le débit dans l'air et celui obtenu dans le digestat est de 0,6. Ainsi, la surface de perméation et donc la longueur de tube nécessaire pour atteindre le débit de perméation ciblé est à diviser par 0,6. De plus, d'après les résultats des simulations de transfert d' $\text{H}_2$ , l'augmentation du diamètre du support favorise le transfert du gaz dissous. Ce diamètre sera donc maximisé dans le réacteur de 100 L pour permettre d'enrouler une longueur de membrane de l'ordre de 282 m.

Compte-tenu des dimensions de la cuve et de son agitateur, le diamètre maximal du support

sur lequel est enroulée la membrane est de 324 mm. Un espace de 65 mm est laissée entre le haut du racleur placé sur l'agitateur et le bas de l'enroulement du tube membranaire afin de permettre la circulation du fluide. Pour la même raison, un espace de 65 mm est prévu entre le haut de l'enroulement du tube membranaire et la surface du liquide. Dans ces conditions, 100 m de tube au maximum peuvent être enroulés comme le présente la figure 4.25. Ainsi, la longueur est 2,82 fois plus petite que nécessaire. D'après l'équation 4.1, le débit d'hydrogène attendu sera de l'ordre de  $6,0/2,82 = 2,1$  L/h, soit 35 mL/min. Dans ces conditions, l'apport d'H<sub>2</sub> sera théoriquement limitant.

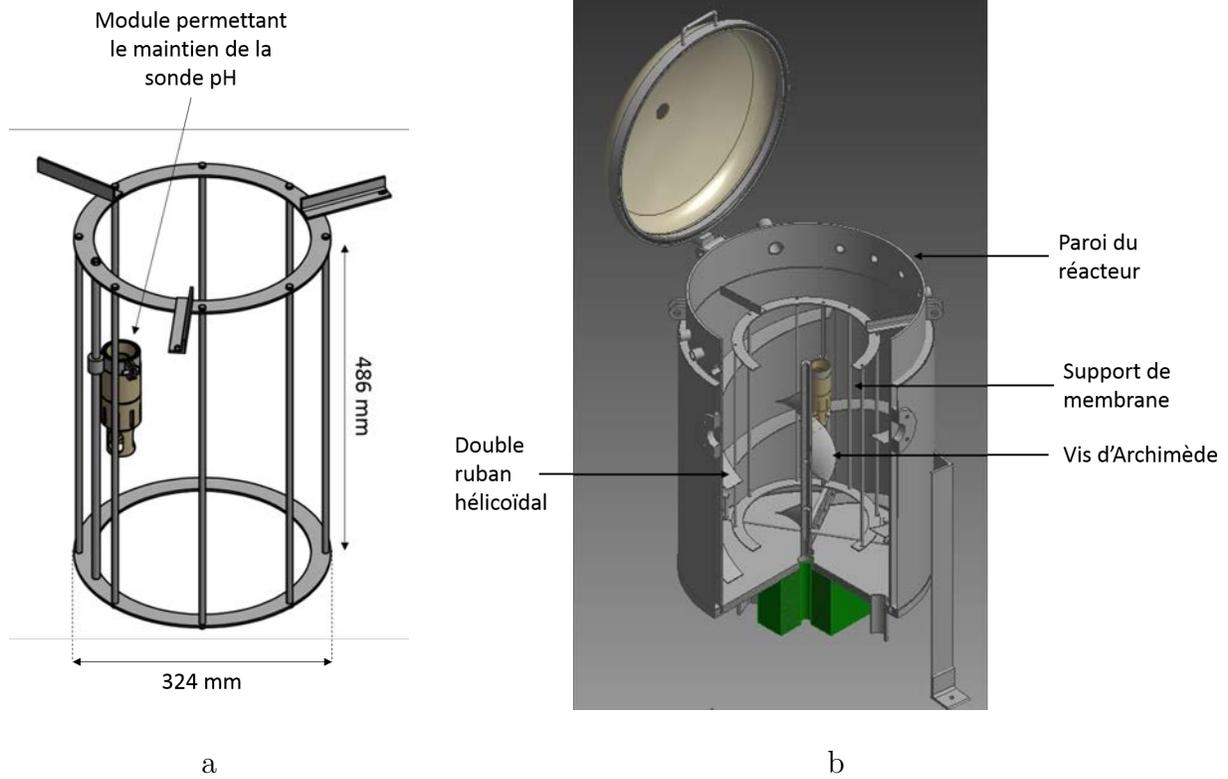


FIGURE 4.25 – Plan du support de membrane (a) ; organisation interne du réacteur (b) ; enroulement de la membrane autour de son support (c).

#### 4.2.2.2 Systèmes d'injection de gaz en amont de la membrane

Le système d'injection de gaz a été conçu dans l'optique finale d'injecter un mélange de gaz similaire à celui des gaz émis par les cokeries d'Arcelor-Mittal. L'installation a été réalisée en collaboration avec les entreprises Serv'Instrumentation et Messer et suit le protocole suivant : le débit d'injection de chaque gaz est fixé par des débitmètres régulateurs, les gaz se mélangent alors dans un mélangeur statique avant leur arrivée dans la membrane de perméation. Afin d'éviter la rupture de la membrane, un système de contrôle de pression est mis en place à la sortie du mélangeur pour couper l'arrivée de gaz en cas de pression trop importante dans la membrane.

L'ensemble des éléments composant cette chaîne est détaillé ci-après et visible sur le PID (Figures 4.26 et 4.27).

- Deux arrivées de gaz sont prévues : une arrivée d'hydrogène et une arrivée pouvant servir soit à du CO<sub>2</sub> pour simuler l'injection d'un gaz de cokerie, soit à de l'azote si besoin de diluer l'hydrogène.
- A la sortie de chaque bouteille de gaz, un débitmètre massique régulateur est placé. Ces débitmètres sont contrôlés par le système de contrôle commande du pilote. La plage de débit du débitmètre régulateur placé sur la ligne d'hydrogène est de 0 à 90 mL/min, qui correspond à la gamme nécessaire d'après les calculs réalisés dans la section 4.2.2.1. Le débitmètre placé sur la seconde ligne a une plage de régulation de 0 à 33 mL/min.
- Les débitmètres régulateurs ne pouvant jamais être complètement étanches, une vanne pneumatique « tout ou rien » est placée derrière chaque débitmètre permettant la fermeture totale de chaque ligne de gaz. La vanne pneumatique présente sur la ligne d'hydrogène est normalement fermée permettant sa fermeture automatique en cas de problème, alors que la vanne pneumatique sur la seconde ligne est normalement ouverte permettant le balayage de l'ensemble de l'installation par de l'azote en cas de problème. Ces vannes pneumatiques sont contrôlées par un distributeur ATEX lui-même relié au logiciel de contrôle.
- La sortie de chaque vanne pneumatique est reliée à un mélangeur statique permettant le mélange homogène des différents gaz. Le mélangeur statique est une colonne remplie de billes ; le mélange se fait naturellement quand les gaz traversent l'ensemble des billes. Afin

de ne pas avoir de retours de gaz dans les différentes lignes, un clapet anti-retour est placé sur chaque ligne entre la vanne pneumatique et le mélangeur.

- La sortie du mélangeur est suivie d'une vanne pneumatique régulée par une électrovanne, elle-même reliée à un capteur de pression mesurant la pression dans la membrane. Si celle-ci dépasse 1 bar il y a un risque de rupture de la membrane. Afin d'éviter ce problème, l'électrovanne envoie un signal à la vanne pneumatique pour fermer l'arrivée de gaz lorsque la pression lue par le transmetteur de pression atteint 1 bar. Cette valeur critique de pression est réglable sur le logiciel de pilotage.

Les vannes pneumatiques, distributeur et électrovanne sont alimentés en azote service par un réseau indépendant. De plus, un pare-flamme est placé en sortie de la bouteille d'hydrogène pour des raisons de sécurité.



FIGURE 4.26 – Photo de l'installation d'arrivée de gaz.

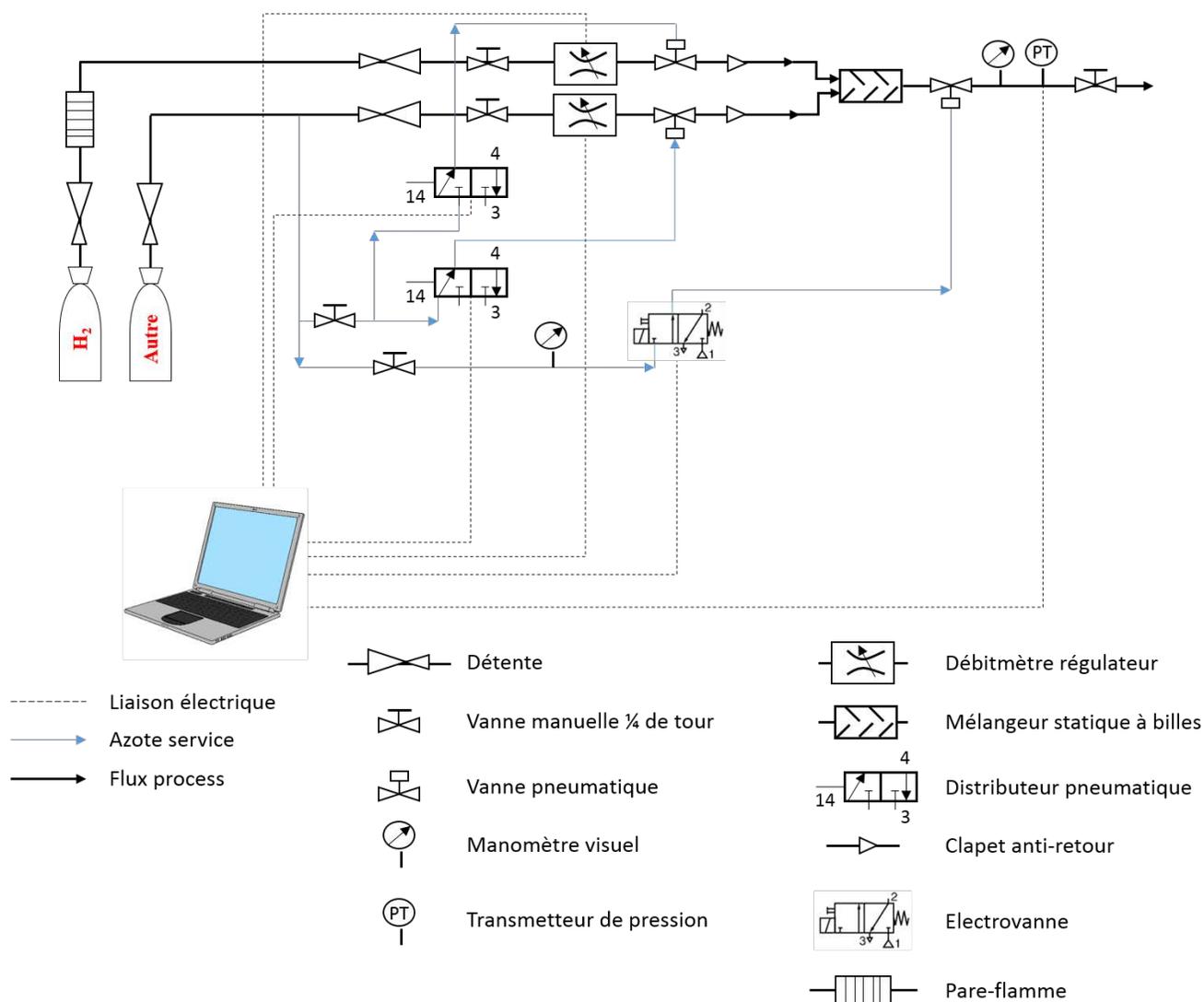


FIGURE 4.27 – Schéma de l'installation du contrôle d'arrivée de gaz.

### 4.2.2.3 Étude de perméation d'hydrogène en réacteur de 100 L - Théorie

#### Détermination de la perméabilité de la membrane à l'hydrogène

Pour assurer le transfert gaz/liquide de l'H<sub>2</sub> dans le réacteur de 100 L, 100 m de tube de silicone ont été enroulés sur le support métallique. Le débit de perméation de l'hydrogène  $Q$  a été fixé par un débitmètre régulateur Brooks et la différence de pression  $\Delta P$  entre l'intérieur du tube et l'intérieur du réacteur a été mesurée par deux transmetteurs de pression (Keller, Winterthur, Suisse et PR23RD, Burkert, France) situés respectivement en amont de la membrane et sur le couvercle du réacteur. La perméation a été étudiée à plusieurs débits : 30, 50 et 70 mL/min dans le réacteur

vide chauffé à 40 °C.

La courbe  $Q = f(\Delta P)$  est ensuite tracée. La perméabilité de l'hydrogène à travers la membrane silicone est alors déterminée connaissant la surface, l'épaisseur de la membrane et la pente de la droite  $A \cdot \varphi / e$  d'après l'équation 4.1.

### Mesures de débits effectifs et détermination de $k_L a$ dans le réacteur pilote

Les mesures de  $k_L a$  ont été réalisées en eau dans le réacteur de 100 L avec de l'hydrogène pur. Le schéma expérimental utilisé est celui décrit dans la section 2.3.2.

Le débit d'injection de l'hydrogène est fixé par un débitmètre régulateur, la pression à l'intérieur du tube est mesurée par un transmetteur de pression. La pression en aval de la membrane est mesurée par un transmetteur de pression situé dans le réacteur (la pression dans le réacteur n'étant pas la pression atmosphérique du fait de la perte de charge provoquée par le tube de sortie en 1/8 de pouce). La légère montée en pression du réacteur est mesurée et le débit de gaz en sortie du réacteur est mesuré par un volumètre Ritter.

Le réacteur est rempli de 100 L d'eau chauffée progressivement à 40 °C pendant 12 h. Avant le démarrage des mesures, une purge du tube membranaire est effectuée à 20 mL/min d'H<sub>2</sub> pendant 20 min afin d'éliminer les gaz pouvant être entrés à l'intérieur du tube. Le tube est ensuite fermé à son extrémité et le débit étudié est fixé au débitmètre. La pression augmente alors dans la membrane. Le débit de gaz sortant du réacteur est observé et comparé au débit de gaz injecté. Théoriquement, lorsque ces deux débits sont égaux c'est que la saturation de l'eau en H<sub>2</sub> à 40 °C est obtenue.

On calcule alors la quantité d'H<sub>2</sub> solubilisée au cours du temps par la différence entre le débit injecté et le débit de sortie. Par le tracé de  $\ln\left(\frac{[H_{2sat}]}{[H_{2sat}] - [H_2]}\right) = f(t)$ , on peut déduire le  $k_L a$  correspondant, avec  $[H_{2sat}]$  la concentration en H<sub>2</sub> à saturation,  $[H_2]$  la concentration en H<sub>2</sub> dans la solution et  $t$  le temps (s).

Des injections continues d'hydrogène ont été effectuées dans l'eau à 10, 30 et 50 mL/min. Ces injections ont permis de déterminer les  $k_L a$  correspondant, ainsi que la courbe de pression en fonction du débit injecté en présence d'eau.

#### 4.2.2.4 Étude de perméation d'hydrogène en réacteur de 100 L - Résultats

##### Perméabilité de la membrane à l'hydrogène

La perméabilité de l'hydrogène dans le silicone à 40 °C a été déterminée pour plusieurs débits d'injection (30, 50 et 70 mL/min). La courbe correspondante est reportée en figure 4.28 (correspondant à la courbe réalisée dans l'air). D'après l'équation 4.1, la pente obtenue nous permet de déterminer une valeur de perméabilité de  $7,33 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$ . Les valeurs de la littérature donnent une perméabilité de l'hydrogène dans le silicone à  $6,5 \cdot 10^{-8}$  et  $9,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg})$ , soit  $4,9 \cdot 10^{-15}$  et  $7,4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$  (Zhang and Cloud, 2006; Bhide and Stern, 1991). Notre membrane semble donc beaucoup plus perméable que ces membranes, étudiées dans la littérature. La différence pourrait être expliquée par une différence dans le silicone utilisé entre ces publications et la présente étude, mais aucune information supplémentaire concernant le silicone utilisé n'a été fournie.

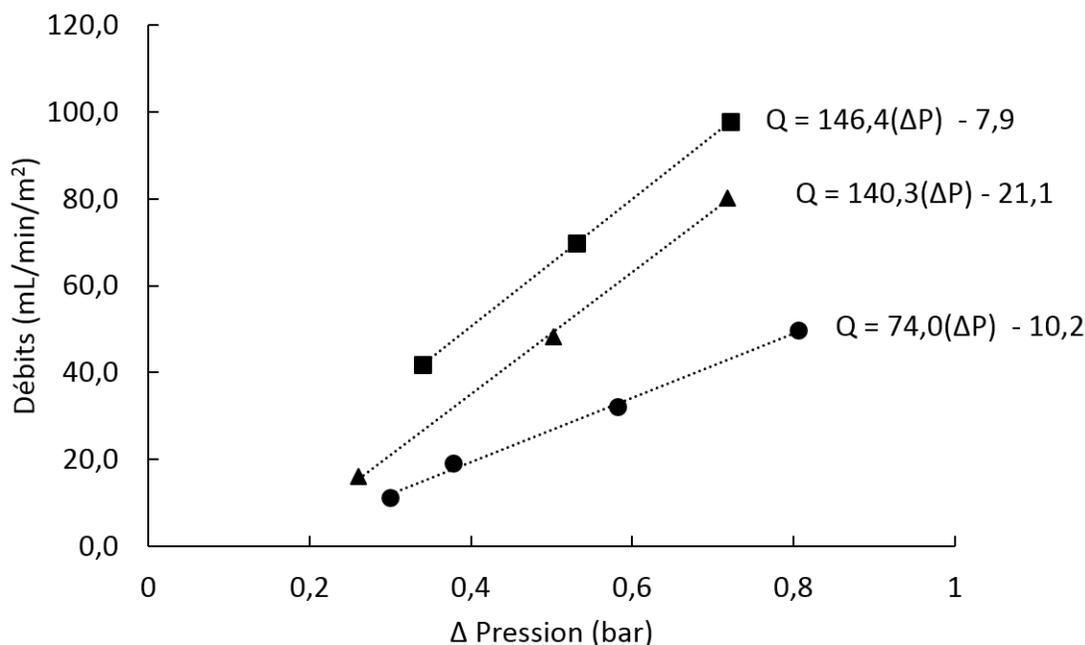


FIGURE 4.28 – Perméation de l'hydrogène dans différents milieux : ■ : air ; ▲ : eau ; ● : digestat.

##### Débits de perméation expérimentaux dans l'eau

La courbe de perméation de l'hydrogène dans l'eau est reportée en figure 4.28. A la différence

des résultats obtenus en réacteur de 2 L, on constate que cette courbe ne se superpose pas avec celle obtenue dans l'air. Les pentes obtenues sont proches (écart relatif de 4 %) mais les ordonnées à l'origine diffèrent presque d'un facteur 3 du fait de la résistance imposée par la phase liquide.

Le transfert gaz/liquide global à travers une membrane peut être modélisé comme une succession de trois transferts locaux, caractérisés par des résistances au transfert (Figure 4.29) : transfert dans la phase gaz, transfert à travers la membrane, transfert en phase liquide.

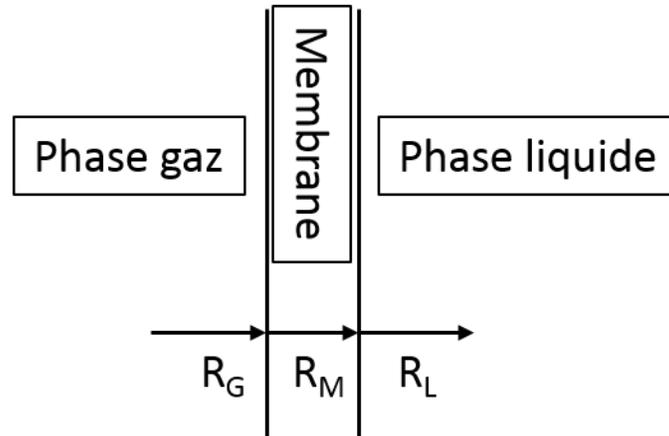


FIGURE 4.29 – Transfert de gaz à travers une membrane.

La résistance au transfert globale  $R_G$  s'écrit comme la somme de ces 3 résistances, avec  $R_g$  la résistance dans la phase gazeuse,  $R_m$  la résistance dans la membrane et  $R_l$  la résistance dans la phase liquide, :

$$R_G = R_g + R_m + R_l$$

En général, dans la configuration de perméation gazeuse telle qu'elle est réalisée ici, la résistance au transfert dans la phase gazeuse est considérée comme négligeable (Beeton et al., 1991).

La résistance au transfert dans la membrane  $R_m$  (s/m), seule résistance rencontrée lors de la perméation dans l'air, s'écrit :

$$R_m = \frac{1}{k_m} \quad (4.20)$$

et le coefficient de transfert d'un gaz dans une membrane en silicone s'écrit (Nguyen, 2011) :

$$k_m = \frac{\varphi \cdot R \cdot T}{v_m \cdot e} \quad (4.21)$$

Avec  $\varphi$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{m} / (\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$ ) la perméabilité,  $e$  (m) l'épaisseur de la membrane,  $R$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) la constante des gaz parfait,  $T$  (K) la température et  $v_m$  ( $\text{m}^3 / \text{mol}$ ) le volume molaire du gaz.

La perméabilité de l'hydrogène dans le silicone est de  $7,33 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / (\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$  alors qu'elle n'est que de  $3,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / (\text{sec} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$  pour l'oxygène. La perméabilité de la membrane à l'hydrogène est donc 20 fois supérieure à celle de l'oxygène. Ainsi, la résistance observée dans la membrane est 20 fois inférieure dans le cas de l'hydrogène que dans le cas de l'oxygène.

Lors de la perméation en présence d'une phase liquide, la résistance au transfert en phase liquide s'ajoute à celle dans la membrane. Ainsi, pour des résistances en phase liquide semblables, si la résistance dans la membrane est importante (cas de l'oxygène), le débit de perméation sera peu différent avec ou sans la présence de la phase liquide. En revanche, si la résistance dans la membrane devient beaucoup plus faible que celle en phase liquide, alors une différence notable pourra être obtenue entre la perméation avec ou sans la présence de la phase de liquide. C'est certainement ce qui explique que les débits d'oxygène dans l'air et dans l'eau sont très proches alors que le débit d'hydrogène obtenu dans l'eau est significativement plus faible que celui obtenu dans l'air.

### **Coefficients de transfert gaz-liquide de l'hydrogène dans l'eau à 40 °C**

La détermination des coefficients de transfert passe par le suivi de l'évolution des volumes solubilisés au cours du temps. Ainsi, les volumes solubilisés obtenus à 10, 30 et 50 mL/min d'hydrogène injecté et à 10 rpm d'agitation ont été déterminés (figure 4.30). Le volume total solubilisé n'ayant pas atteint la saturation théorique, le rapport entre le volume solubilisé à l'instant  $t$  et le volume solubilisé au temps final est représenté pour chaque condition. On constate que, plus la pression dans la membrane augmente, plus la vitesse initiale de solubilisation augmente. Les  $k_L a$  obtenus pour les 25 premières minutes de solubilisation permettent de tracer la courbe de la figure 4.31. Les expérimentations ayant été réalisées à 10 rpm, les puissances volumiques sont les mêmes pour les différents points obtenus. La modélisation de la forme de l'équation 4.5 fournit un exposant de 1,42 sur la  $\Delta P$ , ce qui est le double du coefficient obtenu en réacteur de 2 L. Le nombre de Reynolds (défini comme  $Re = \frac{\rho \cdot N \cdot D \cdot d_{ext}}{\mu}$ ) obtenus avec l'eau à 10 rpm dans le réacteur de 2 L est d'environ 56, alors qu'il est de 216 dans le réacteur de 100 L. La différence du nombre de Reynolds

induit une différence d'écoulement dans le réacteur, ce qui peut être à l'origine de cette différence observée.

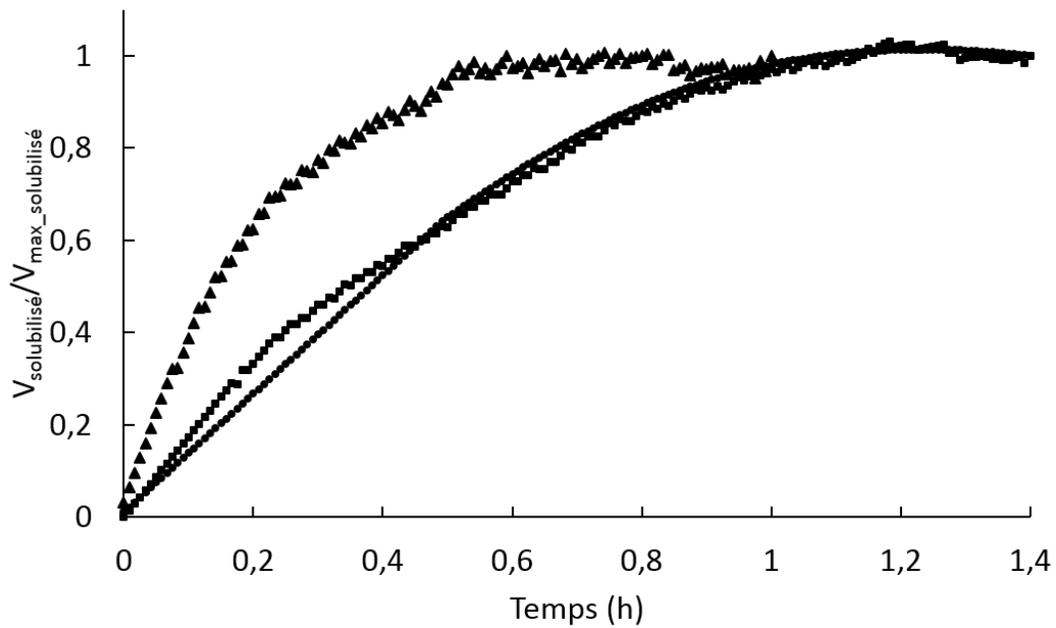


FIGURE 4.30 – Évolution de la solubilisation de l'hydrogène dans l'eau à 40 °C en réacteur de 100 L pour les débits d'injection de : 10 mL/min (●) ; 30 mL/min (■) ; 50 mL/min d'injection (▲).

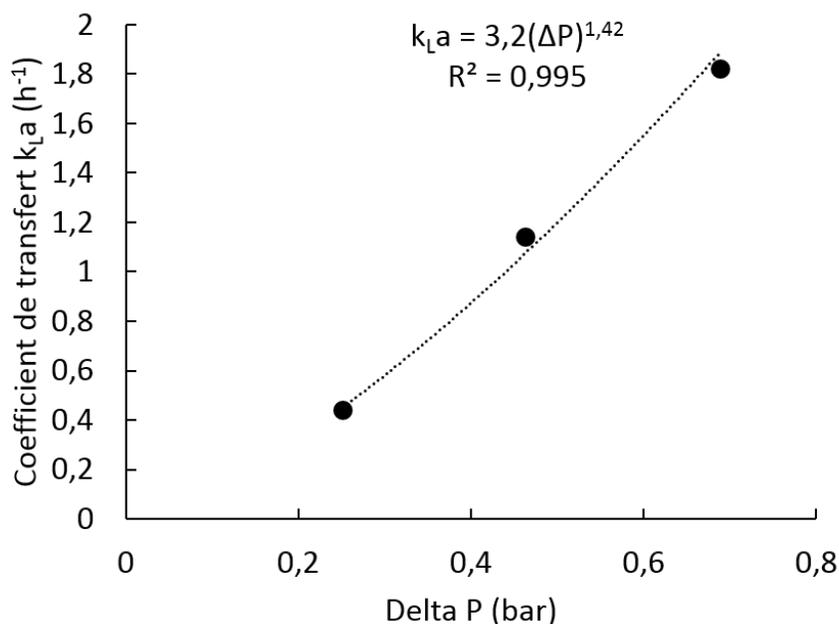


FIGURE 4.31 – Evolution du coefficient de transfert  $k_{La}$  suivant la pression transmembranaire appliquée, pour une fréquence d’agitation de 10 rpm, en digesteur de 100 L.

Par ailleurs, les valeurs de  $k_{La}$  obtenues sont difficilement comparables avec celles de la littérature. En effet, peu d’études de  $k_{La}$  ont été réalisées sur l’injection d’hydrogène par membrane à l’échelle pilote. Parmi elles, on trouve tout de même celle de Díaz et al. (2015) qui ont déterminé des  $k_{La}$  avec une membrane poreuse, de surface spécifique  $30 \text{ m}^2/\text{m}^3$  de réacteur, avec une recirculation du biogaz dans la membrane, conduisant à un débit global de perméation compris entre 400 et 6000 L/jour. L’agitation de la phase liquide est réalisée par une recirculation externe. Dans ces conditions, les valeurs de  $k_{La}$  sont comprises entre 40 et  $400 \text{ h}^{-1}$ . Même s’il s’agit de perméation membranaire en réacteur de taille pilote, les conditions opératoires, notamment les débits de perméation, ne permettent pas une comparaison avec nos résultats.

Les mesures précédentes ayant toutes été réalisées à 10 rpm, la fréquence d’agitation a été augmentée à 40 rpm pour viser une solubilisation plus rapide. Cependant, il a été constaté que l’augmentation de la fréquence d’agitation à 40 rpm ne permet pas d’augmenter la vitesse de solubilisation de d’hydrogène. En effet, des micro-bulles d’ $\text{H}_2$ , formées et accrochées à la membrane, sont décrochées du fait de l’agitation, ce qui a provoqué une sortie soudaine d’ $\text{H}_2$ , et une diminution

de la quantité d'hydrogène globalement solubilisée.

### Perméation d'hydrogène dans le digestat

Les mesures de perméation d'hydrogène dans le digestat avec une fréquence d'agitation à 10 rpm ont conduit aux résultats de la figure 4.28. On constate que le transfert d'hydrogène dans le digestat se fait plus de 2,2 fois moins bien que dans l'air et 1,9 fois moins bien que dans l'eau. Le digestat oppose donc une résistance au transfert supplémentaire par rapport à l'eau, comme cela était également le cas avec les mesures réalisées dans le réacteur de 2 L.

### 4.2.3 Organes de sécurité

L'injection d'hydrogène impose la nécessité de présenter un certain nombre d'organes de sécurité.

Le bureau Veritas a été mandaté pour indiquer les préconisations nécessaires pour faire face au risque explosif. Le rapport est en annexe. Il donne, entre autres, les préconisations suivantes :

- Tout équipement situé dans la zone à moins de 50 cm autour du réacteur doit être ATEX. Il en est de même autour de tous les raccords situés sur la ligne d'injection d'hydrogène.
- La ventilation doit tourner en permanence à 80 m<sup>3</sup>/h et se mettre en renouvellement d'air à 220 m<sup>3</sup>/h en cas de détection de gaz pour un volume de pièce de 50 m<sup>3</sup>.
- Une hotte est placée au-dessus du réacteur avec un débit d'extraction à 0,6 L/min. Son but est d'aspirer dans la hotte les gaz sortant du réacteur en cas de fuite. Pour le bon fonctionnement des capteurs de gaz présents dans cette hotte (paragraphe suivant), le débit d'extraction est relativement bas : 0,6 L/min.
- Par ailleurs, une centrale de détection de gaz est obligatoire. Quatre capteurs de gaz (Oldham, Arras, France) sont placés autour du réacteur (Figure 4.32) : ceux de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> et CO, qui sont des gaz légers, sont placés au-dessus du réacteur, dans la hotte d'extraction ; le capteur de CO<sub>2</sub> est, quant à lui, placé à 30 cm du sol. De plus, un capteur d'O<sub>2</sub> est présent pour palier le risque d'anoxie issu de la présence des gaz inertes (argon, hélium, azote). Cette centrale mesure en continu la concentration de gaz dans le laboratoire. Les mesures pour le CH<sub>4</sub> et l'H<sub>2</sub> sont en % de LIE (limite inférieure d'explosivité ; 4% vol pour l'H<sub>2</sub> ; 5

% vol pour le CH<sub>4</sub>), celles du CO<sub>2</sub> sont en % de volume de gaz alors que celle du CO sont fournies en ppm du fait de sa toxicité.



FIGURE 4.32 – Détecteurs de gaz placés dans la hotte.

Deux types de seuils d'alarme sont implémentés dans la centrale, correspondant à 2 seuils de danger. Ainsi, à l'atteinte du seuil 1, la centrale induit le passage de la ventilation en marche forcée, émet une alarme sonore et envoie une alerte téléphonique grâce à un boîtier GSM. A l'atteinte du seuil 2, la centrale coupe toute l'électricité dans le laboratoire afin d'éliminer tous les risques d'explosion. Les seuils 1 et 2 pour chaque gaz sont indiqués dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Limites de déclenchement de la centrale Oldham.

Gaz	Seuil 1	Seuil 2
H <sub>2</sub>	15 % LIE	30 % LIE
CH <sub>4</sub>	15 % LIE	30 % LIE
CO <sub>2</sub>	1,5 % v	3 % v
CO	50 ppm	100 ppm

### 4.2.4 Système de pilotage

L'ensemble des instruments précédemment cités sont contrôlés par un programme Labview réalisé par le service électronique (service SIEL) du LRGP. Le synoptique du programme est visible sur la figure 4.33.

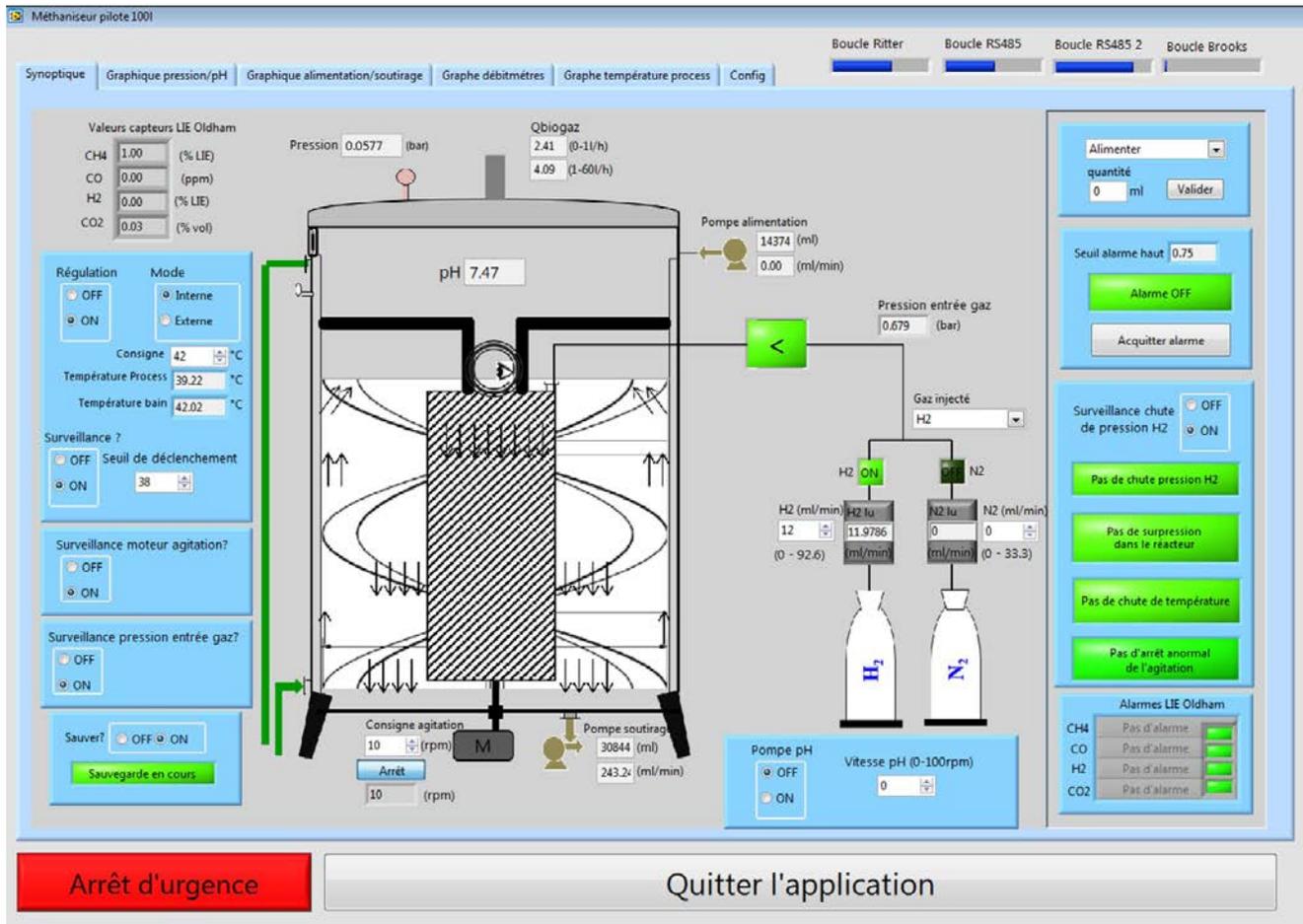


FIGURE 4.33 – Synoptique du logiciel de contrôle/commande du réacteur.

#### 4.2.4.1 Paramètres régulés

Le programme Labview permet de lire ou de réguler un certain nombre de paramètres :

Les paramètres lus sont les suivants : le pH ; la pression dans le réacteur ; la pression dans le système d'introduction des gaz ; le débit de biogaz au volumètre.

Les paramètres régulés sont les suivants : la température ; le sens de rotation et la vitesse du moteur entraînant l'agitateur ; les débits d'injection de gaz par ouverture/fermeture des vannes pneu-

matiques « tout ou rien » et la fixation des débits voulus aux débitmètres massiques régulateurs ; l'ouverture/fermeture des pompes d'alimentation et de soutirage ; la vitesse de rotation de la pompe de régulation du pH (pompe péristaltique).

#### 4.2.4.2 Interfaçage avec les organes de sécurité

Afin d'assurer la fiabilité du réacteur, le programme Labview est aussi couplé à des organes de sécurité.

##### — *Pression dans la membrane*

Pour une utilisation du digesteur sans risque d'éclatement de la membrane, la surpression doit être limitée à 1 bar. Ainsi, le transmetteur de pression situé dans le système d'introduction des gaz est relié à une électrovanne 24 V pilotée par Labview, qui ferme la vanne pneumatique en sortie du mélangeur quand la pression dépasse 0,9 bar.

##### — *Centrale de détection de gaz*

Le programme Labview est également couplé à la centrale de détection des gaz et récupère les teneurs en gaz donnés par la centrale (en ppm ou % suivant la dangerosité du gaz) au cours du temps et crée un fichier de suivi de ces teneurs. Ainsi, en cas d'alerte, il est possible d'accéder à l'historique des teneurs de chaque gaz pour identifier le problème.

#### 4.2.4.3 Alarmes liées au fonctionnement du procédé

Un système d'alarme a été mis en place sur le logiciel pour parer à certaines défaillances du process. Ainsi, dans les cas suivants, un email nous est envoyé afin d'être averti du problème, et les actions suivantes sont réalisées :

##### — *Eclatement de la membrane*

En cas de perçage ou d'éclatement de la membrane, le gaz injecté sortirait dans le ciel du réacteur sous forme de panache de bulles et la pression dans le tube chuterait brutalement. Ainsi, une sécurité est installée sur le logiciel pour détecter la chute brutale de pression dans la membrane et couper alors l'introduction des gaz au niveau de la vanne pneumatique en sortie du mélangeur.

##### — *Bouchage de la sortie du condenseur*

En cas de bouchage de la sortie du condenseur, la pression dans le réacteur va monter. La soupape de sécurité risque de s'ouvrir si la pression atteint 0,3 bar. Pour éviter son ouverture, le logiciel est muni d'une sécurité : si le capteur de pression du réacteur atteint 0,2 bar, la consigne de température du réacteur est passée à 5 °C afin de diminuer le débit de biogaz et l'introduction d'hydrogène est arrêtée. Ainsi, la vitesse de montée en pression du réacteur est minimisée en attendant une intervention humaine.

— *Chute de température*

En cas de défaillance du bain thermostaté, la température du réacteur va chuter doucement. Le logiciel est donc muni d'une alarme envoyant un email lorsque la température passe en dessous de 38°C.

#### 4.2.4.4 Affichage et enregistrement des données

L'ensemble des données est tracé en temps réel sur le logiciel Labview (pression du réacteur, pression de la membrane, température de consigne, température du bain, température dans le réacteur, pH, débits et volumes cumulés de biogaz, les quantités de lisier et de digestat apportées et soutirées ainsi que les débits d'injection de gaz). Ces données sont également enregistrées toutes les 30 s sous forme d'un tableur dans un fichier avec la date et l'heure correspondant à l'enregistrement de chaque donnée.

## Conclusion

La conception d'un réacteur pilote destiné à la méthanation biologique impose un certain nombre de contraintes et soulève différentes questions scientifiques et technologiques, notamment à propos du système d'injection de gaz et de l'agitation du réacteur.

L'étude préliminaire, concernant l'injection expérimentale d'oxygène en réacteur de 2 L, couplée à la simulation numérique du transfert gaz/liquide, a permis de designer le support de la membrane de telle sorte à ce que le gaz se répartisse en théorie de manière homogène dans l'ensemble du réacteur sans arriver à saturation locale. Cette étude a également permis de caractériser le transfert gaz/liquide par la détermination de coefficients de transfert  $k_{La}$ . L'étude de perméation d'oxygène dans le digestat a également permis de mettre en évidence la difficulté du transfert dans un fluide de comportement rhéologique complexe. De cette étude préliminaire a été dimensionné le support de membrane utilisé dans le réacteur de 100 L. Il s'agit d'un support cylindrique de diamètre 324 mm. Ainsi le tube membranaire utilisé pour l'injection de gaz présente une surface de 0,82 m<sup>2</sup> pour le réacteur de 100 L, soit une surface spécifique de 8,2 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de digestat. Cette étude a également permis d'affiner le design de l'agitateur en ajoutant, au double-ruban imaginé dans un premier temps, une vis d'Archimède sur l'axe d'agitation afin d'augmenter l'agitation à l'intérieur du support membranaire.

Les contraintes de fonctionnement en continu, de mise aux normes ATEX, de surpression membranaire, de régulation de température, de production de gaz et de matière première complexe, ont conduit à agrémenter la cuve de différents éléments. Le pilote de 100 L ainsi construit permet une alimentation et un soutirage quotidien pour un fonctionnement en continu ; la température est régulée grâce à la présence d'une double-enveloppe dimensionnée ; le pH est réglable en cas de besoin ; le système d'introduction de l'hydrogène a été pensé de manière à se conformer aux règles de sécurité, tout en permettant un contrôle précis de l'injection. Le débit de biogaz produit est enregistré en continu et sa composition est analysable en ligne. L'ensemble des informations est visible sur une interface graphique claire et pratique. Enfin, l'ensemble du laboratoire est muni de capteurs de gaz pour détecter la présence d'éventuelles fuites, et une centrale d'alarme permet la mise en sécurité de l'ensemble de l'installation en cas de problème majeur.

L'ensemble de l'installation est en figure 4.34.



FIGURE 4.34 – Vue générale du réacteur pilote de 100 L et son instrumentation.





## Chapitre 5

# Impact des conditions opératoires sur l'efficacité de la méthanation biologique en réacteur de 100 L



## 5.1 Introduction

Dans l'optique de recycler les gaz de cokeries, déchets du groupe Arcelor Mittal et contenant principalement de l'hydrogène, du monoxyde et dioxyde de carbone, l'utilisation de la méthanation biologique est envisagée et étudiée dans ce chapitre. L'enrichissement du biogaz par la méthanation biologique consiste en la conversion d'hydrogène exogène en  $\text{CH}_4$  au sein d'un digesteur anaérobie, afin d'augmenter son taux dans le biogaz. Il a été montré que l'injection d'hydrogène n'affecte pas la dégradation des substrats (Ghorbanian et al., 2014). Cependant, la mise en place de la méthanation biologique soulève différents problèmes, dont principalement le transfert gaz/liquide de l'hydrogène (Luo et al., 2012a). En effet, la faible solubilité de l'hydrogène dans les phases aqueuses et la complexité de la rhéologie du lisier bovin (Chen, 1986) rendent difficile l'accessibilité de l'hydrogène aux bactéries consommatrices. Une injection d'hydrogène mal contrôlée conduirait ainsi à la présence non souhaitée d'hydrogène dans le biogaz. L'ensemble des précédents chapitres a permis la conception d'un réacteur pilote innovant d'un volume de 100 L, destiné à l'étude de cette réaction. Ce réacteur est muni d'un agitateur original dans ce domaine applicatif, un double ruban hélicoïdal, et l'injection de gaz est réalisée par une membrane de perméation en silicone. Les caractéristiques du réacteur utilisé sont présentés dans le chapitre 4.

Ce cinquième chapitre présente le suivi cinétique de 152 jours de digestion anaérobie dans un pilote de 100 L, fonctionnant sur un temps de séjour de 28 jours, avec soutirage et alimentation quotidiens de 3,5 L de lisier bovin filtré provenant de la ferme de la Bouzule (Laneuvelotte, France).

Les 152 jours d'expérimentation ont été divisés en plusieurs étapes, permettant l'étude de différents paramètres (Figure 5.1).

- Une première phase a consisté à stabiliser les performances naturelles du digesteur en maintenant seulement l'alimentation en substrat et le soutirage de digestat quotidiens. Les résultats en termes de débit et de composition de biogaz ont été considérés comme référence pour les étapes suivantes.
- La seconde phase a consisté en l'ajout d'hydrogène pur à différents débits. Le transfert de l'hydrogène dans les digesteurs étant un challenge à relever, il est important de vérifier que le système conçu dans le chapitre 4 permet effectivement un transfert d'hydrogène efficace

et ainsi une augmentation significative du taux de méthane dans le biogaz.

- La troisième phase a permis d'étudier l'impact de la fréquence d'agitation du mobile sur les performances du digesteur afin de comparer les résultats obtenus en réacteur de 2 L (chapitre 3) à ceux obtenus à plus grande échelle.
- La quatrième étape a permis l'injection d'un mélange de gaz simplifié simulant un gaz de cokerie, dans le but d'observer l'impact de l'ajout de dioxyde de carbone en supplément de l'hydrogène sur les performances du digesteur. Ces performances ont pu être comparées à celles obtenues avec l'injection d'hydrogène pur.
- Enfin, la dernière étape a qualitativement mis en évidence la cinétique de consommation microbienne de l'hydrogène apporté.

Les débits et la composition du biogaz ont été suivis en continu afin d'établir les bilans de consommation de l'hydrogène et de sa transformation en méthane et ainsi de comparer les performances de production de méthane en fonction des conditions étudiées.

Pour finir, une étude microscopique du biofilm formé sur la membrane après 152 jours de digestion a été réalisée afin de compléter les données recueillies, et ainsi mieux comprendre les phénomènes se produisant au sein du réacteur.

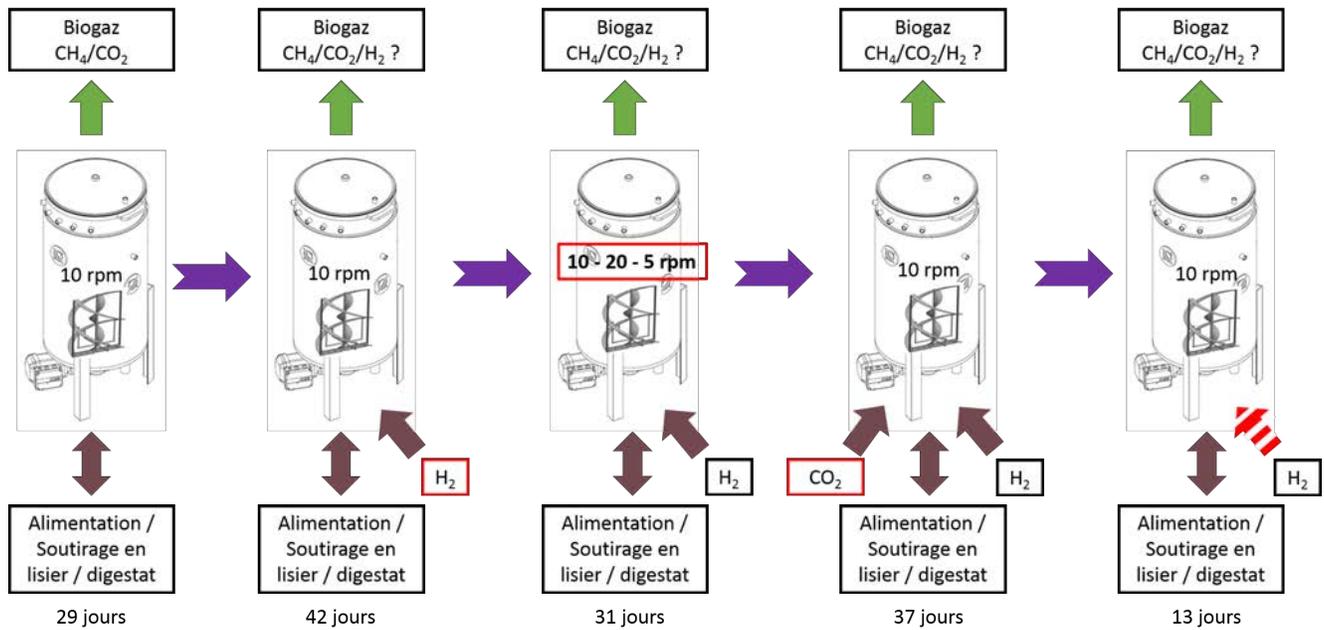


FIGURE 5.1 – Récapitulatif des différentes étapes entreprises pour l'étude de la méthanation biologique dans le digesteur pilote.

## 5.2 Suivi de la composition chimique du digestat pendant l'ensemble des 152 jours de digestion

Le réacteur est alimenté par 3,5 L de lisier filtré à 5 mm et 3,5 L de digestat sont soutirés quotidiennement. Le suivi de la qualité du digestat, notamment en termes de composition, est essentiel afin d'anticiper les éventuels déséquilibres pouvant conduire à un arrêt de la production de biogaz. Le pouvoir tampon, les composés C, H et N et les acides gras volatils sont ainsi mesurés chaque semaine (méthodes décrites en sections 2.5.2, 2.5.3 et 2.5.4). De plus, une étude du pouvoir méthanogène est réalisée chaque mois sur le lisier d'alimentation et le digestat soutiré. Le suivi du pouvoir méthanogène du lisier d'alimentation sert à expliquer une éventuelle diminution du débit de biogaz dans le réacteur. En effet, si le pouvoir méthanogène du lisier d'alimentation diminue, la production de biogaz dans le réacteur diminuera également. Le suivi du pouvoir méthanogène du digestat permet, quant-à-lui, de connaître la quantité de biogaz théoriquement perdue au cours du temps. En effet, la quantité de gaz produite par le digestat après soutirage est une quantité perdue, ce volume ayant pu être collecté en sortie du réacteur si le temps de séjour avait été plus long. Cette mesure permet donc de vérifier que le temps de séjour fixé est correct et que la quantité de biogaz perdue n'est pas trop importante par rapport au potentiel méthanogène du substrat initial.

La figure 5.2 présente le taux d'acide acétique dans le digestat ; les autres acides gras dosés (acide propionique, acide butyrique et acide iso-butyrique) n'ont pas été détectés dans les échantillons. La concentration en acide acétique est très faible (autour de 0,2 g/L), ce qui est nécessaire pour la bonne conduite de la digestion car une trop forte concentration en AGV est inhibiteur de la digestion (AILE, 2011). On n'observe pas d'accumulation significative au cours des 152 jours d'expérimentation, les AGV sont donc consommés au fur et à mesure qu'ils sont produits pour toutes les conditions expérimentales appliquées.

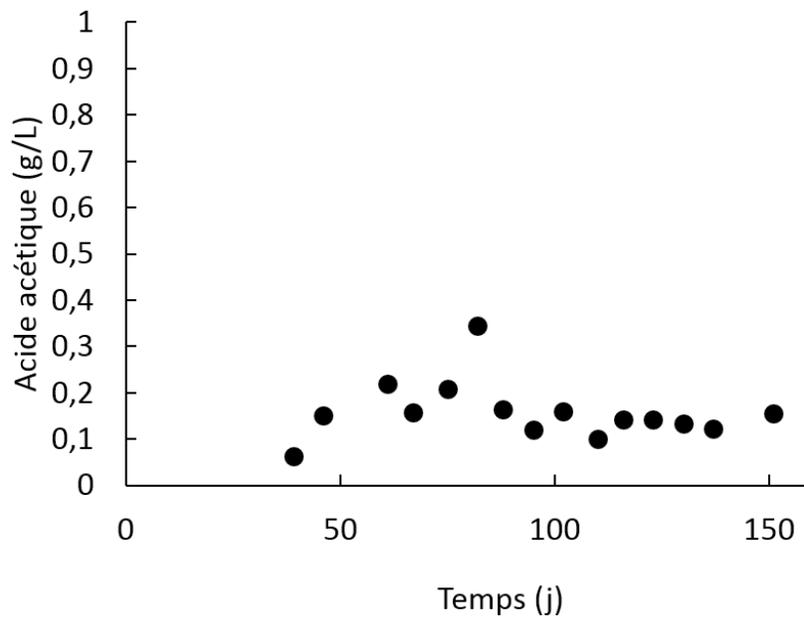
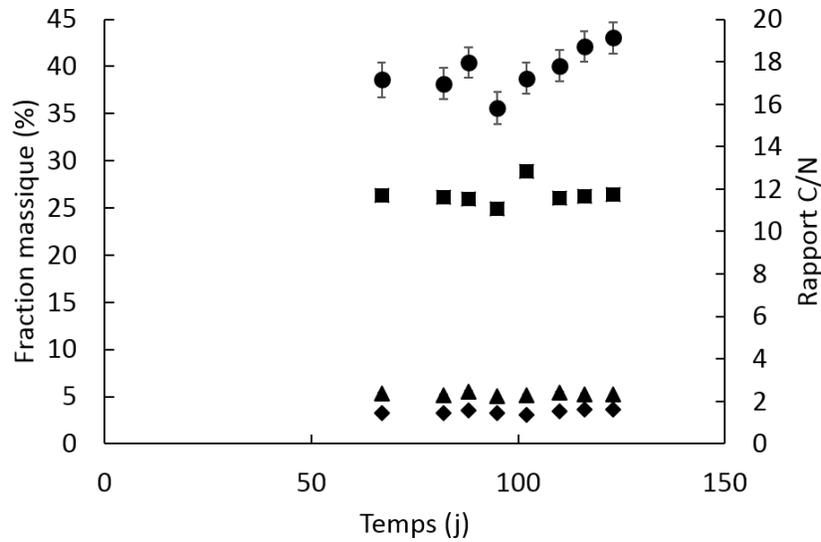
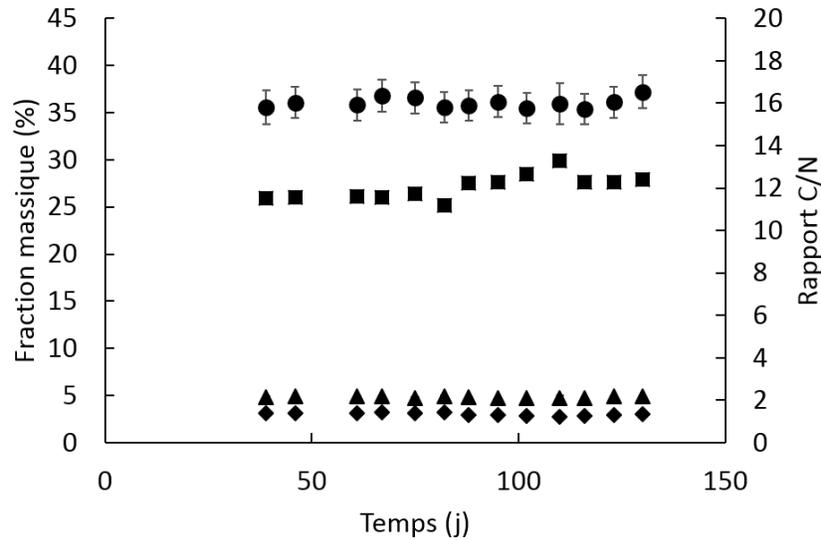


FIGURE 5.2 – Evolution de la concentration en acide acétique dans le digestat pendant les 152 jours de digestion.

La figure 5.3a présente le taux de carbone, d'azote et d'hydrogène et le rapport carbone/azote dans le lisier d'alimentation au cours de la fermentation. De légères variations du taux de carbone sont constatées mais celles-ci sont peu significatives. Les taux d'hydrogène et d'azote sont quant à eux très stables. Cette stabilité est également notée dans le digestat, dont la caractérisation est présentée en figure 5.3b. Le rapport C/N est un rapport habituellement suivi pour surveiller la bonne marche de la digestion. Sa valeur varie suivant le type de matière première utilisée, de 6 pour du lisier de porc à plus de 15 pour du fumier bovin (Martel et al., 2013; Aucordonnier, 2013). Le rapport de 11,5, obtenu dans notre cas, est donc une valeur en accord avec les données de la littérature.



a



b

FIGURE 5.3 – Composés C, H, N et rapport C/N sur une partie des 152 jours de digestion pour a) le lisier d'alimentation filtré à 5 mm b) le digestat. ● : Carbone; ◆ : Azote; ▲ : Hydrogène; ■ : C/N

La figure 5.4 présente le rapport AGV/TAC entre la quantité d'acides gras volatils et le pouvoir tampon du digestat, qui est classiquement mesuré dans les méthaniseurs agricoles. Ce rapport doit être compris entre 0,2 et 0,5 pour le bon fonctionnement du digesteur (AILE, 2011). Il se situe ici autour d'une valeur de 0,24 tout au long de la fermentation. La valeur de ce rapport, relativement

faible, indique tout de même un fort pouvoir tampon et donc une possibilité d'augmenter la charge organique de l'alimentation sans mettre en péril la stabilité du procédé de digestion.

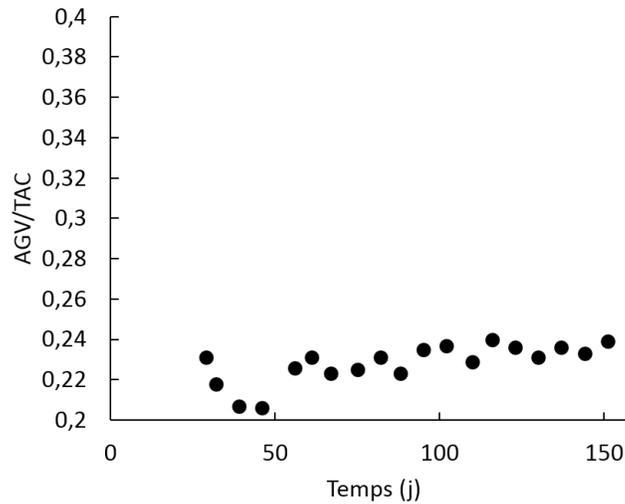


FIGURE 5.4 – Rapport AGV/TAC sur l'ensemble des 152 jours de digestion.

Ces différents indicateurs montrent une grande stabilité du processus de digestion anaérobie pendant les 152 jours de fermentation. L'ajout de gaz ( $H_2$  et  $CO_2$ ) et les modifications des conditions d'agitation n'ont pas affecté la stabilité du procédé.

Par ailleurs, les pouvoirs méthanogènes du lisier brut au 10<sup>ème</sup> jour de digestion, du lisier filtré et du digestat aux 10<sup>ème</sup> et 110<sup>ème</sup> jour de digestion ont été mesurés (Figure 5.5). On constate que la filtration à 5 mm conduit à une perte légère mais significative du potentiel méthanogène. Par ailleurs, les courbes représentant les potentiels méthanogènes du lisier filtré, prélevé aux 10<sup>ème</sup> et 110<sup>ème</sup> jours se superposent, ce qui indique une stabilité dans l'alimentation. En outre, le digestat récupéré en sortie du réacteur au bout de 10 jours de digestion possède encore 35 % du potentiel méthanogène du lisier d'alimentation (Tableau 5.1). Le temps de séjour du réacteur étant de 28 jours et le prélèvement ayant été fait au bout de 10 jours, la matière première avec laquelle le réacteur a été rempli initialement (digestat provenant du fermenteur de la ferme de La Bouzule) est encore bien présente. Ainsi, le régime stationnaire n'est pas encore atteint. Il est donc prématuré pour conclure que le temps de séjour du réacteur est trop faible. Le potentiel méthanogène du digestat au bout des 110 jours de digestion est plus faible qu'après 10 jours mais reste cependant

relativement élevé, avec un potentiel méthanogène du digestat représentant 27,3 % celui du lisier filtré (Tableau 5.1). La vitesse spécifique initiale de production de biogaz déterminée sur les 48 premières heures du test BMP pour le lisier est de  $0,18 \text{ h}^{-1}$  alors qu'elle est de  $0,03 \text{ h}^{-1}$  pour le digestat. Ainsi, même si le pouvoir méthanogène du digestat n'est pas négligeable devant celui du lisier, l'augmentation du temps de séjour conduirait à une perte de productivité importante. Le temps de séjour appliqué (28 jours) semble donc un bon compromis.

Par ailleurs, la valeur d'environ  $25 \text{ L CH}_4/\text{kg}$  de matière brute produit par le lisier bovin utilisé est conforme aux valeurs de test BMP de lisier bovins classiques (Moletta, 2008).

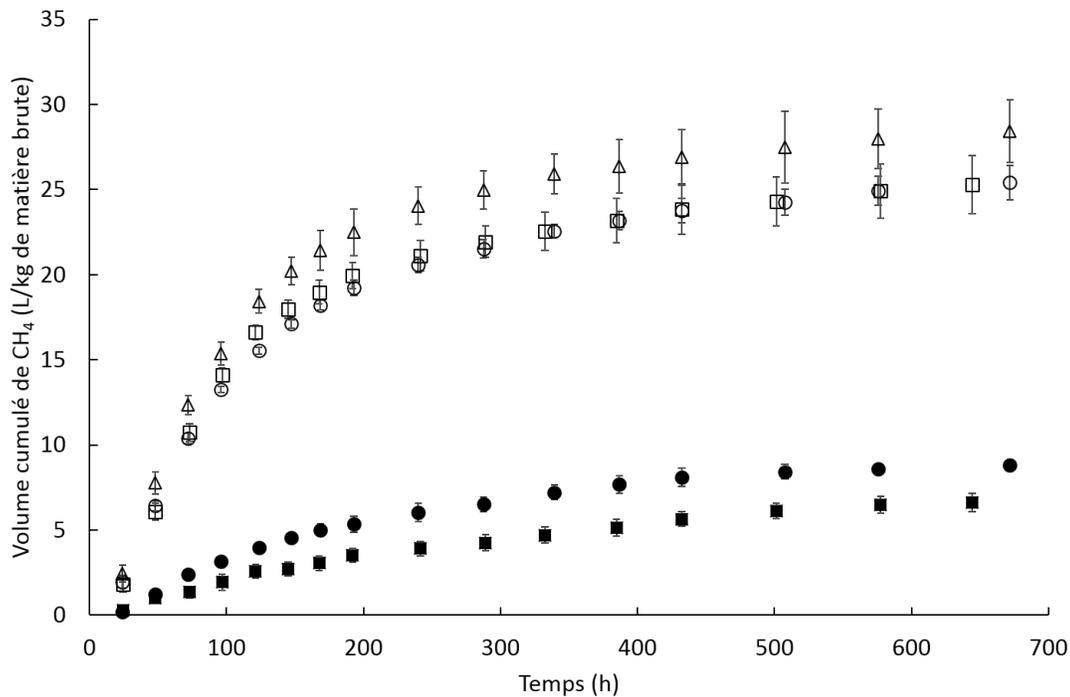


FIGURE 5.5 – Pouvoirs méthanogènes du digestat et du lisier d'alimentation en début de digestion (après 10 jours) et en fin de digestion (après 110 jours).  $\Delta$  : Lisier non filtré au 10<sup>ème</sup> jours ;  $\circ$  : Lisier filtré au 10<sup>ème</sup> jours ;  $\bullet$  : Digestat après 10 jours ;  $\square$  : Lisier filtré au 110<sup>ème</sup> jour ;  $\blacksquare$  : Digestat après 110 jours.

TABLE 5.1 – Récapitulatif des résultats des tests BMP

	Après 10 j	Après 110 j
Volume CH <sub>4</sub> final lisier broyé (L/kg de matière brute)	25,7	26,0
Volume CH <sub>4</sub> final digestat (L/kg de matière brute)	9,0	7,1
Fraction de CH <sub>4</sub> resté dans le digestat (%)	34,9	27,3

## 5.3 Etude de la digestion sans ajout d'hydrogène

### 5.3.1 Débits de biogaz produit sans ajout d'H<sub>2</sub>

La production de biogaz étant enregistrée en continu, il est possible d'observer l'évolution du débit sur 24 h, c'est-à-dire entre 2 alimentations. L'évolution du débit est observé sur 4 jours sur la figure 5.6. Le débit de biogaz augmente immédiatement après l'alimentation pendant 2h30 environ, après quoi le débit diminue progressivement jusqu'à une relative stabilisation avant l'alimentation suivante. A noter que (i) cette évolution est observée pendant toute la durée de la fermentation, avec ou sans ajout d'hydrogène, (ii) l'augmentation observée juste après l'alimentation n'est pas liée à la pompe d'alimentation puisque l'alimentation et le soutirage sont simultanés et durent environ 20 minutes. Celle-ci est donc probablement liée à la dégradation de substrats présents dans le lisier d'alimentation, tels que des AGV et/ou des sucres simples et directement méthanisables par les bactéries présentes dans le digesteur. Ces substrats peuvent être présents dans le lisier d'alimentation.

Le suivi de la présence des AGV dans le lisier d'alimentation a été réalisée ponctuellement pour quelques jours et montre effectivement leur présence à une concentration stable au cours du temps (Tableau 5.2). Pour confirmer cette hypothèse, la conservation de l'acide acétique est écrite. La transformation de l'acide acétique en méthane et CO<sub>2</sub> se fait par la réaction 5.1.



A partir de 1,5 g/ L d'acide acétique dans les 3,5 L de lisier ajouté, 3,9 L de biogaz peuvent donc

être produits. La production totale de biogaz entre 2 alimentations est d'environ 110-120 L et la quantité supplémentaire de biogaz produite par jour correspondant à la surface hachurée sur la figure 5.6 correspond environ à 30 % de la production totale entre 2 alimentations, soit environ 30 L. La production de biogaz par les AGV présents dans le lisier ne peut donc pas, à elle seule, correspondre à cette surproduction additionnelle qui doit être probablement due à la présence de sucres simples qui n'ont été dosés. La stabilisation du débit en fin des 24 h suggère une dégradation progressive des substrats complexes.

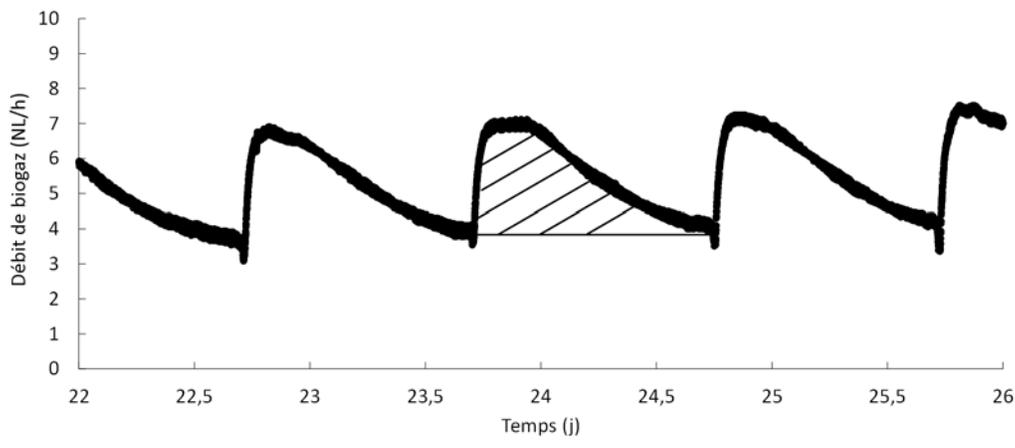


FIGURE 5.6 – Évolution du débit de biogaz sur 4 jours sans injection d'hydrogène

TABLE 5.2 – Dosage des AGV dans le lisier d'alimentation (g/L)

Jour de prélèvement	Acide acétique	Acide propionique	Acide butyrique	Acide isobutyrique
Jour 83	1,53	0,32	0,05	0,06
Jour 116	1,47	0,33	0,06	0,08
Jour 123	2,29	0,47	0,06	0,07

Le débit de biogaz moyenné sur une journée est reporté sur la figure 5.7. Les barres verticales correspondent aux valeurs maximales et minimales des débits entre 2 alimentations successives. On constate une stabilisation du débit de biogaz après environ 17 jours de production à une valeur d'environ 5,0 NL/h, ce qui correspond à une production de 120 L de biogaz par jour. L'alimentation quotidienne étant de 3,5 L de lisier à un taux de matière organique d'environ 11 %, la production

est donc d'environ 312 L/kg MO. Ce résultat correspond aux valeurs attendues de production de biogaz par du lisier bovin (Moletta, 2003).

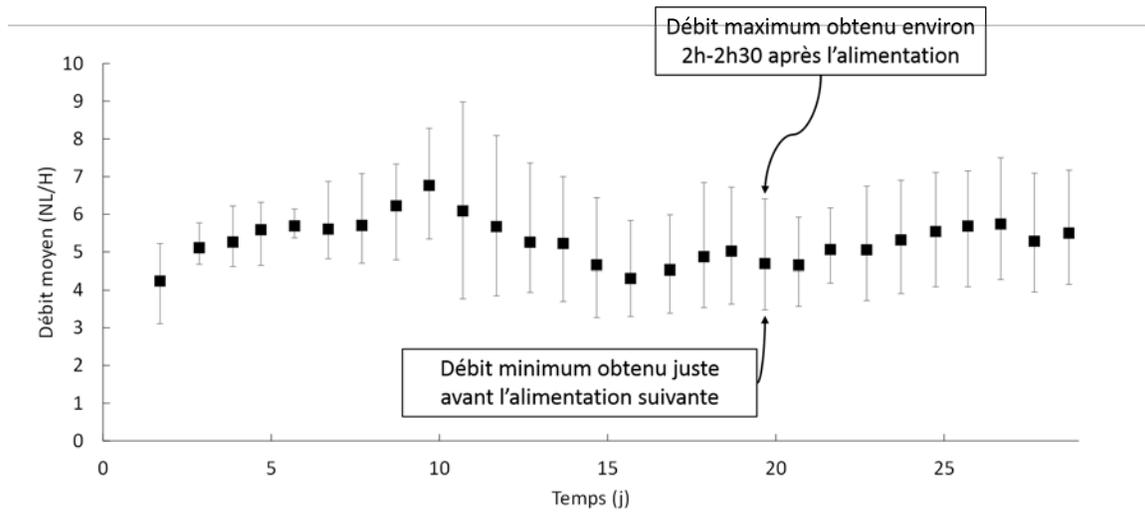


FIGURE 5.7 – Débits de biogaz moyennés sur une journée.

La figure 5.8 présente l'évolution du pH lors de la phase de stabilisation du procédé. Le pH initial est de 7,9, correspondant au pH du digestat avec lequel le réacteur a été rempli initialement. Au cours des 7 premiers jours de digestion, une chute du pH est observée avant une stabilisation vers 7,5 au bout de 20 jours, ce qui correspond aux valeurs classiquement rencontrées dans la littérature, pH de l'ordre 7,5 - 8 pour les digestats (Moletta, 2010; Bassani et al., 2015; AILE, 2011).

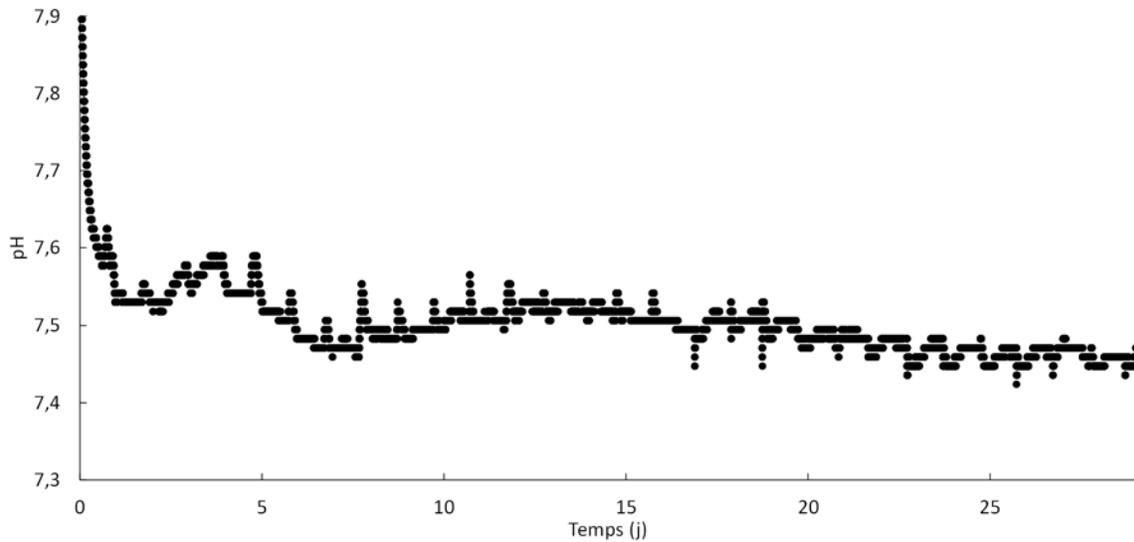


FIGURE 5.8 – Évolution du pH pendant la période de stabilisation de la digestion

### 5.3.2 Composition du biogaz sans ajout d' $H_2$

L'évolution de la composition du biogaz moyennée par jour est reportée en figure 5.9. Avant sa stabilisation à environ 57,7 % en méthane et 42,1 % en  $CO_2$ , la composition du biogaz passe par un taux de méthane maximal de 63,6 % et un taux de  $CO_2$  minimal de 36,3 %. Ce démarrage de procédé en faveur du méthane a déjà été remarqué dans différentes études métagénomiques dont celles de Montero et al. (2008) sur un milieu synthétique et celle de Chachkhiani et al. (2004) utilisant du lisier bovin, et indique une production de  $CH_4$  initialement par la voie des Archae hydrogénéotrophes plutôt que par les acétotrophes conduisant à la diminution du  $CO_2$ . Les taux de  $CH_4$  et  $CO_2$  relevés après stabilisation sont compris respectivement entre 50 et 60 % et entre 35 % et 45 % et donc en accord avec les autres valeurs observées généralement en méthaniseurs agricoles (AILE, 2011).

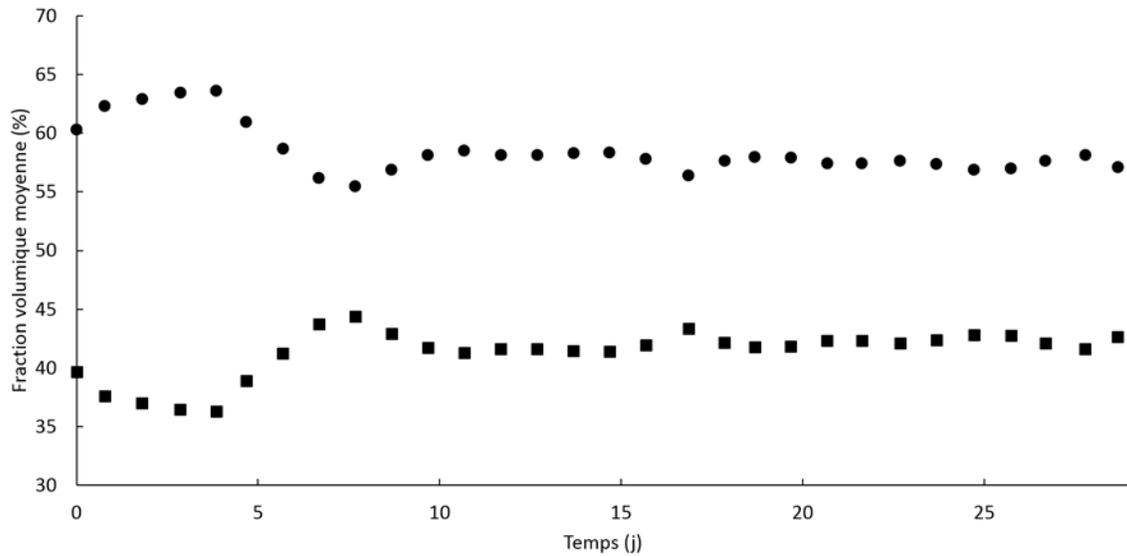


FIGURE 5.9 – Composition du biogaz pendant la phase initiale de l'expérimentation (sans ajout d'H<sub>2</sub>). ● : CH<sub>4</sub> ; ■ : CO<sub>2</sub>.

## 5.4 Suivi de la digestion anaérobie avec injection d'hydrogène

### 5.4.1 Cinétique de production de biogaz avec injection d'H<sub>2</sub>

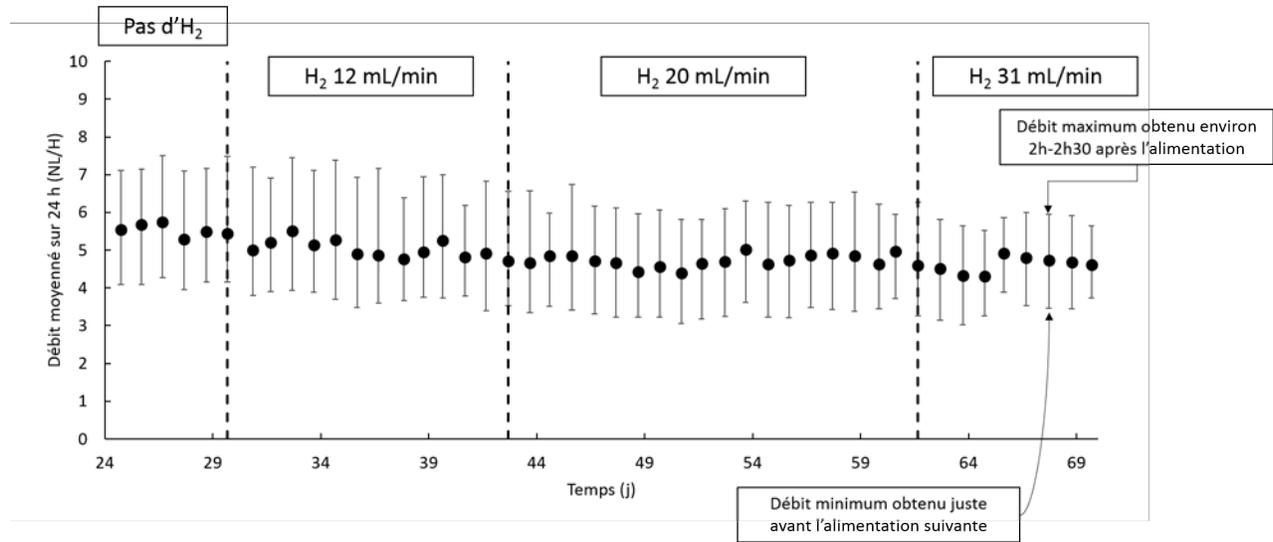
Le débit d'injection d'hydrogène a été augmenté par palier : 12, 20 puis 31 mL/min. L'évolution du débit de biogaz est reportée en figure 5.10a et, afin de s'affranchir de la variabilité de la composition en matière organique du lisier d'alimentation, le débit de biogaz par kg de matière organique est également déterminé et donné en figure 5.10b. L'injection d'hydrogène, quel que soit son débit, ne semble pas modifier significativement le débit de biogaz. Ce résultat est cohérent d'après la stœchiométrie de la réaction 5.2, une molécule de CO<sub>2</sub> étant transformée en une molécule de méthane.



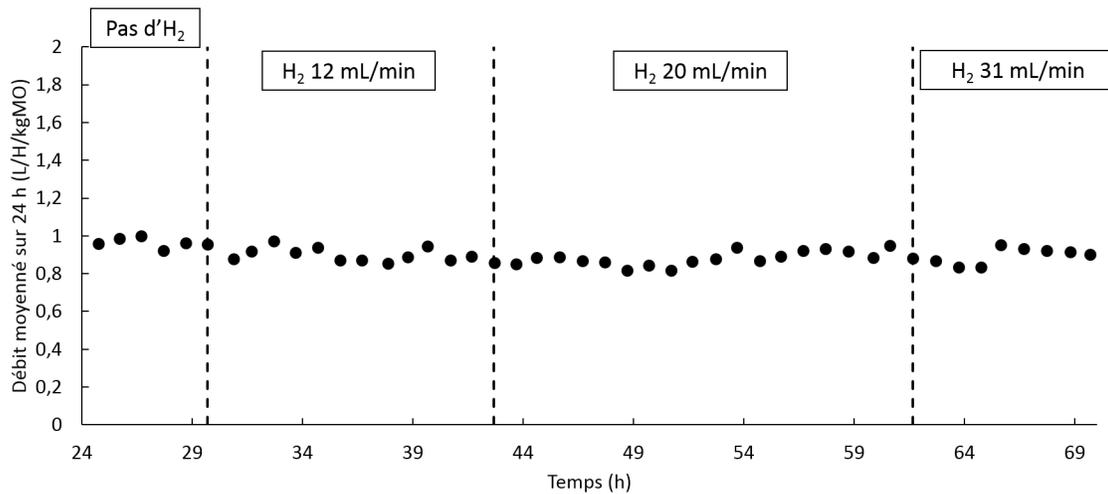
Cela signifie aussi que l'ensemble de l'hydrogène injecté semble être consommé.

La consommation d'H<sub>2</sub> ajouté conduisant à la consommation d'une partie du CO<sub>2</sub> dissous

(équation 5.2), on constate également une augmentation du pH concomitante à chaque augmentation du débit d'hydrogène (figure 5.11) celui-ci passant de 7,5 à presque 7,7 pour un débit d' $H_2$  de 31 mL/min. Cette augmentation, observée dans différentes études de méthanation biologique (Szuhaï et al., 2016; Luo et al., 2012a; Luo and Angelidaki, 2013a), reste faible et ne semble pas impacter sensiblement le procédé de production puisque le débit de biogaz reste globalement conservé (figure 5.10).

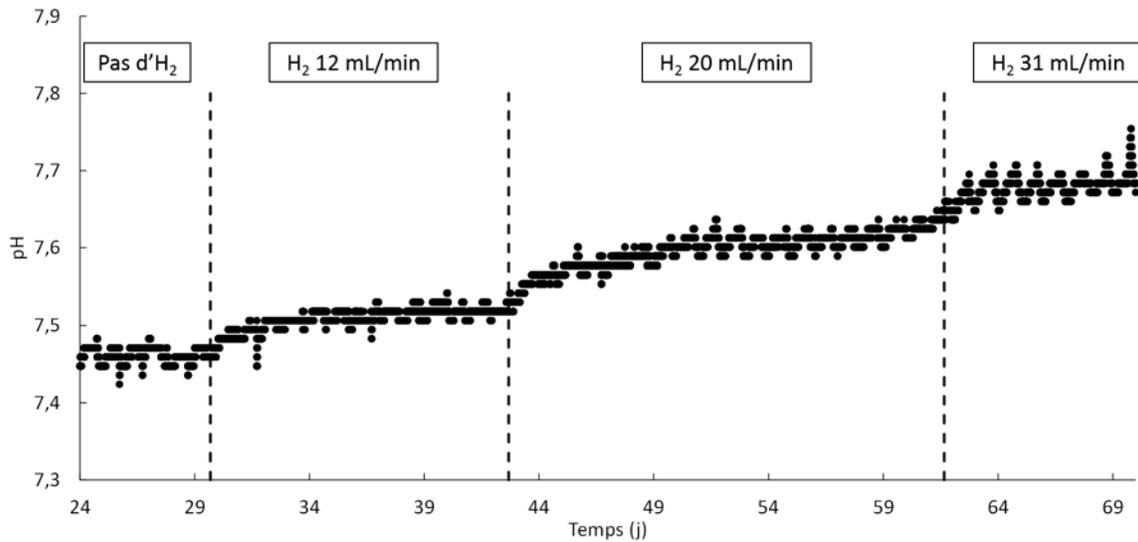


a



b

FIGURE 5.10 – Évolution du débit de biogaz moyenné sur 24 h (a) et du débit de biogaz par kg de MO moyenné sur 24 h (b) lors des différentes injections d'hydrogène.

FIGURE 5.11 – Impact de l'ajout d' $H_2$  sur l'évolution du pH.

## 5.4.2 Évolution de la composition du biogaz

### 5.4.2.1 Résultats

La composition du biogaz en  $CH_4$  et  $CO_2$  dépend significativement du débit d'hydrogène comme l'indiquent les évolutions reportées en figure 5.12, avec une diminution du taux de  $CO_2$  et une augmentation de celui de méthane dans le biogaz.

La figure 5.12 montre que le temps entre la variation du débit d' $H_2$  et l'atteinte du plateau des compositions est de plus en plus rapide : 5 jours sont nécessaires pour atteindre la stabilisation après l'augmentation du débit d' $H_2$  de 0 à 12 mL/min, alors que 3 jours ont suffi pour atteindre la stabilisation après le passage de 20 à 31 mL/min. Cela suggère une adaptation des bactéries à la présence d' $H_2$ , notamment la multiplication des bactéries hydrogénotrophes, permettant une réaction plus rapide vis-à-vis des variations successives de débits.

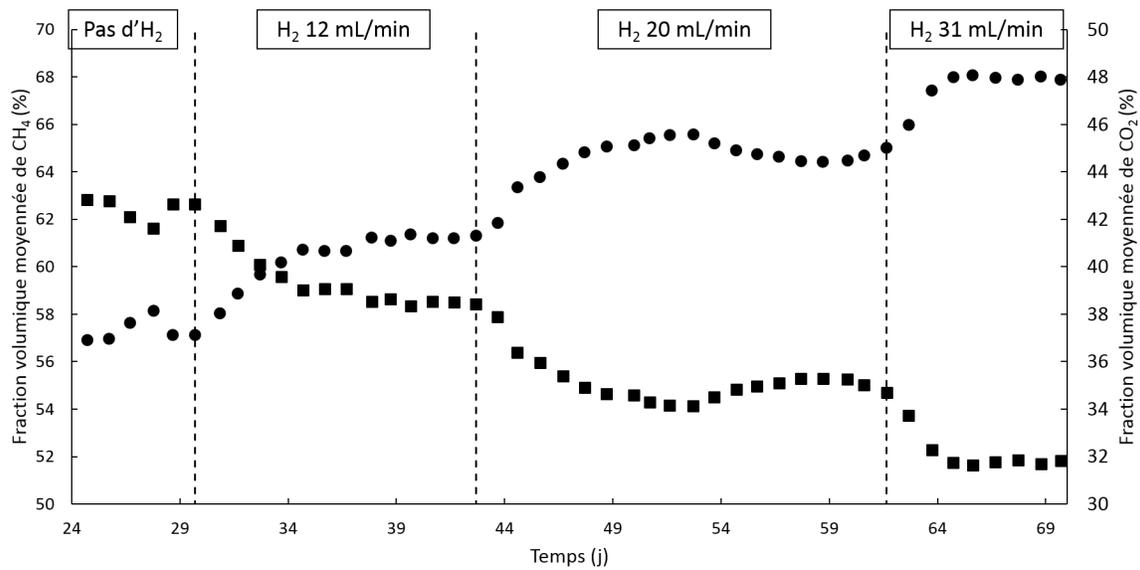


FIGURE 5.12 – Impact du débit d'H<sub>2</sub> sur la composition du biogaz en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>. ● : CH<sub>4</sub>; ■ : CO<sub>2</sub>.

Les valeurs atteintes en taux de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction du débit d'H<sub>2</sub> injecté sont reportées en figure 5.13. Le volume molaire des gaz étant le même quel que soit le gaz utilisé, les linéarisations montrent une quantité de CO<sub>2</sub> consommée égale à la quantité de CH<sub>4</sub> produit, ce qui correspond effectivement à la stœchiométrie de l'équation 5.2. Sachant que le débit de biogaz est de 5,0 L/h, la pente obtenue de 0,35 correspond à 0,3 mL/min de CH<sub>4</sub> supplémentaire pour 1 mL/min d'H<sub>2</sub> ajouté. Théoriquement, avec l'ajout d'1 mL/min d'H<sub>2</sub>, le débit de CH<sub>4</sub> produit devrait être de 0,25 mL/min afin de respecter la stœchiométrie de l'équation 5.2. Un écart relatif de 20 % est donc observé, avec une production de CH<sub>4</sub> supérieure à celle pouvant être obtenue théoriquement, ce qui confirme le rendement de conversion de l'hydrogène en méthane et qui indique que l'hydrogène injecté est intégralement consommé. L'hydrogène ne semble donc pas consommé pour la croissance de la biomasse, comme cela avait été montré dans l'étude de Díaz et al. (2015). La consommation totale de l'hydrogène se vérifie effectivement sur la figure 5.14, correspondant au taux de H<sub>2</sub> présent dans le biogaz, avec des valeurs restant inférieures à 0,05 %. Ces résultats montrent néanmoins des traces d'H<sub>2</sub> à environ 0,04 % à partir de 31 mL/min injecté, ce qui n'est pas le cas aux plus faibles débits d'injection. La présence simultanée de CO<sub>2</sub> à des valeurs encore élevées semble montrer un début de saturation locale dans le réacteur induisant une sortie de l'hydrogène sous forme gazeuse.

Cette quantité reste cependant très faible. L'hypothèse de saturation locale suggérée peut *a priori* être expliquée par deux mécanismes :

- soit il s'agit d'une limitation physique en supposant que l'hydrogène injecté n'est pas dispersé suffisamment rapidement dans le réacteur par rapport à la vitesse d'entrée de l'hydrogène, conduisant à sa saturation locale et à l'apparition d'une phase gazeuse d'hydrogène.
- soit la limitation est biologique si la quantité d'hydrogène injecté est trop importante par rapport à la consommation en hydrogène des Archae.

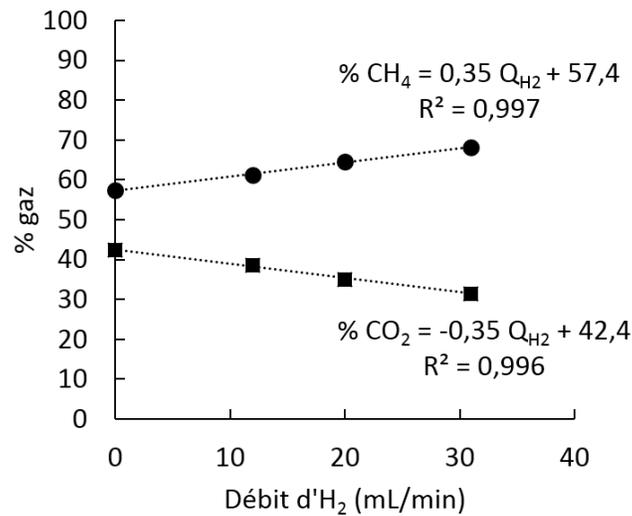


FIGURE 5.13 – Évolution des compositions du biogaz pour les différents débits d'hydrogène injectés.

● : CH<sub>4</sub> ; ■ : CO<sub>2</sub>.

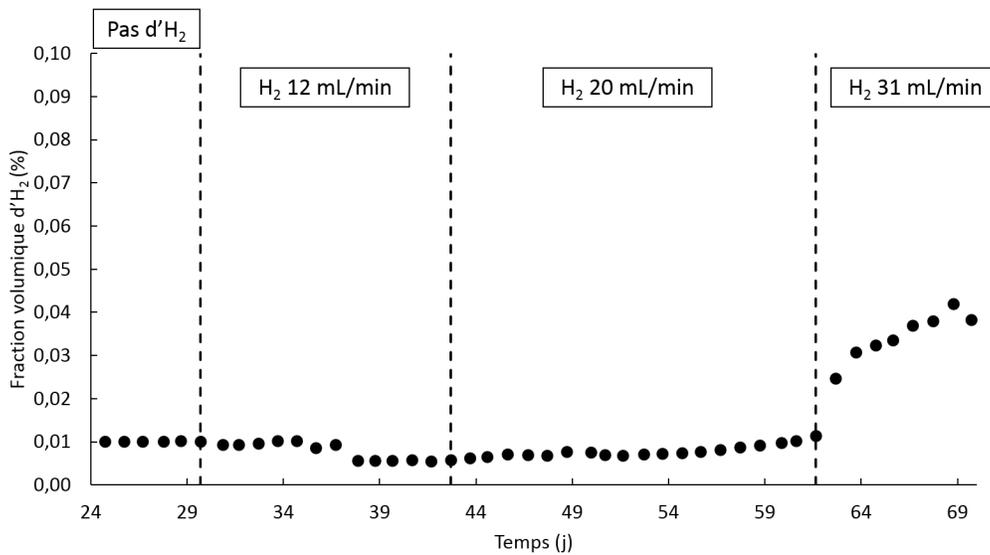


FIGURE 5.14 – Taux de H<sub>2</sub> dans le biogaz pour des débits d'injection compris entre 0 et 31 mL/min.

#### 5.4.2.2 Discussion

Les substrats utilisés pour les différentes études citées ci-après n'étant pas tous identiques, la quantité de biogaz formée diffère également. Les comparaisons établies dans cette section se basent donc sur les taux de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> mesurés dans le biogaz plutôt que sur les débits effectifs.

Les trois études de Luo et al. (2012b), Luo and Angelidaki (2013a) et Bassani et al. (2015) se sont intéressées à l'enrichissement du biogaz par méthanation biologique, par bullage d'H<sub>2</sub> ; les comparaisons de performances de production de biogaz sont résumées dans le tableau 5.3.

L'ajout d'H<sub>2</sub> à 31 mL/min, soit 18,6 mL/L/h permet l'augmentation du taux de CH<sub>4</sub> de 57,7 à 68,0 %, soit une augmentation de 18 % du taux de méthane dans le biogaz et une diminution du taux de CO<sub>2</sub> de 42,1 à 31,7 %. Ces variations sont supérieures à celles obtenues en réacteur agité par Luo et al. (2012b) utilisant 28,6 mL d'H<sub>2</sub>/L/h et permettant l'augmentation du taux de méthane de 62 à 65 % et une diminution du CO<sub>2</sub> de 38 à 15 %. La présence d'H<sub>2</sub> à 20 % dans le biogaz et son faible taux de consommation explique cette faible augmentation du taux de méthane observée.

Les résultats obtenus en terme de taux de méthane obtenu dans le biogaz sont, en revanche, plus faibles que ceux observés par Luo and Angelidaki (2013a) dans des conditions thermophiles et

TABLE 5.3 – Comparaison des performances de l'enrichissement du biogaz par la méthanation biologique dans la littérature avec ceux de la présente thèse.

Référence	Type d'injection	Volume du réacteur (L)	Débit d'H <sub>2</sub> (mL/L de réacteur /h)	% CH <sub>4</sub>			% CO <sub>2</sub>			Fraction H <sub>2</sub> dans le biogaz (%)	Fraction H <sub>2</sub> consommée (%)
				Avant	Après	Gain (%)	Avant	Après	Gain (%)		
Présente étude à 20 mL/min	Perméation	100	18,6	57,5	68,0	17,9	42,1	31,7	24,7	< 0,05	99,87
Présente étude à 31 mL/min	Perméation	100	12	57,5	64,5	12,2	42,1	35	16,9	0,01	99,96
Luo et al. (2012b)	Bullage	4,5	28,6	62	65	4,8	38	15	60,5	20	79,7
Luo and Angelidaki (2013a)	Bullage	0,6	70,8	56,7	75	32,2	43,3	6,6	84,8	18,4	87,2
Bassani et al. (2015)	Bullage	3,5	8	69,8	88,9	27,4	30,3	8,8	71,0	2,3	98,7
Luo and Angelidaki (2013b)	Perméation	0,6	73	55,4	96,1	73,5	44,6	3,9	91,3	< 0,05	99,98

sur un mélange de lisier bovin et de lactosérum, avec une agitation magnétique à 150 et 300 rpm et avec deux types d'injecteur de gaz : un diffuseur colonne de porosité 0,5-1 mm ou un diffuseur céramique de porosité 14-40  $\mu\text{m}$ . La consommation d'hydrogène obtenue est de 1,5 L d' $\text{H}_2$ /L/j pour les 2 types d'injecteurs de gaz. La consommation obtenue dans le présent manuscrit de 0,446 L d' $\text{H}_2$ /L/j est donc bien en-deçà de cette valeur. *Notre système présente cependant l'avantage d'une consommation totale de l' $\text{H}_2$  injecté, au contraire de Luo and Angelidaki (2013a) qui obtiennent un taux d' $\text{H}_2$  de 18,4 % dans le biogaz, soit une consommation de 87,2 % de l'hydrogène injecté dans les meilleures conditions.* L'injection d'une telle quantité d' $\text{H}_2$  permet en revanche la diminution du taux de  $\text{CO}_2$  de 44 à 8,8 %, ce qui indique une consommation supérieure à celle obtenue dans notre système.

L'étude de méthanation biologique de Bassani et al. (2015) permet la production de 94 mL de biogaz/L/j dans le premier digesteur contenant du lisier filtré à 2 mm, sans ajout d'hydrogène, ce qui est en dessous des valeurs obtenues dans ce manuscrit (autour de 1,24 L/L/j). Cette différence peut être expliquée par le fait que les auteurs ont utilisé un digestat filtré à 2 mm contre 5 mm dans notre cas. Dans cette étude, l'injection d'hydrogène réalisée par un diffuseur placé au fond du réacteur est de 8 mL d' $\text{H}_2$ /L/h dans le post-digesteur pour une production de biogaz de 110 mL/L/j. Le rapport entre la quantité d' $\text{H}_2$  injectée par rapport à celle de biogaz produit est de 1,7. Cette injection permet la consommation de 7,4 mL d' $\text{H}_2$ /L/h, ce qui conduit à la présence de 2,3 % d' $\text{H}_2$  dans le biogaz et permet le passage de 69,7 à 88,9 % de  $\text{CH}_4$ , ce qui correspond à un gain de 27,5 %. La quantité d' $\text{H}_2$  injectée dans le présent travail est de 31 mL/min dans un réacteur de 100 L, ce qui correspond à 446 mL d' $\text{H}_2$ /L/j pour une production de biogaz de 1,25 L/L/j. La quantité d' $\text{H}_2$  injectée est donc 2,8 fois inférieure à la quantité de biogaz formée (contre 1,7 pour les travaux de Bassani et al. (2015)). La quantité d' $\text{H}_2$  injectée pourrait donc être largement augmentée pour intensifier encore la consommation de  $\text{CO}_2$ . Le débit d'injection n'a cependant pas été augmenté à cette étape afin de garantir l'intégrité de la membrane pour les études suivantes.

**Ainsi, l'apport de l'hydrogène par perméation conduit à une meilleure efficacité par rapport à un apport par bullage, toutes les injections par bullage conduisant à la présence d'hydrogène dans le biogaz. On notera néanmoins que des gains en**

productivité peuvent encore être escomptés par une augmentation du débit d'H<sub>2</sub> transféré.

### 5.4.2.3 Perspectives

L'étude de Luo and Angelidaki (2013b) utilisant une injection d'hydrogène par des membranes à fibres creuses, non poreuses, en polyuréthane, en réacteur de 600 mL, en conditions thermophiles, présente une très bonne efficacité d'injection (absence d'H<sub>2</sub> détecté en sortie). Les taux de consommation de l'hydrogène sont comparables dans cette étude et dans la notre, un taux de consommation de 100 % étant presque atteint. On constate cependant que le gain en taux de méthane est bien supérieur dans l'étude de Luo and Angelidaki (2013b), ce qui peut être relié au volume réactionnel. En effet, les débits d'hydrogène injectés sont de 930 à 1760 mL/L/j dans l'étude de Luo and Angelidaki (2013b), avec une surface spécifique de 119 m<sup>2</sup> de membrane/m<sup>3</sup> de réacteur, surface 20 fois supérieure à la surface spécifique de notre étude. L'étude de Luo and Angelidaki (2013b) a été réalisée dans un petit volume (600 mL) comparé aux 100 L du présent réacteur, limitant ainsi le volume réactionnel. Le maintien d'une surface spécifique membranaire constante entre les deux échelles de bioréacteur implique une proportionnalité entre la longueur de la membrane et le volume du digesteur. L'application de la surface spécifique utilisée par ces précédents auteurs dans un réacteur de 100 L à l'aide d'un tube en silicone, impliquerait d'augmenter considérablement la longueur du tube en silicone, à environ 2 000 m, ce qui ne semble par réalisable. Si la surface spécifique n'est pas conservée, cela conduirait certainement également à une consommation de l'hydrogène uniquement proche du module, laissant ainsi une grande partie du volume de fluide sans apport d'hydrogène. Cette hypothèse est supportée par l'étude de Garcia-Robledo et al. (2016) qui a montré que l'hydrogène injecté par membrane était consommé dans une couche très fine (quelques mm) en contact avec la membrane. L'optimisation du procédé pourrait donc passer par l'utilisation de fibres creuses, permettant un développement de surface plus grande que le tube en silicone, mais ce changement de système de perméation nécessiterait d'être optimisé en utilisant la méthodologie déjà développée, pour garantir d'obtenir une surface spécifique adaptée.

## 5.5 Impact de la fréquence d'agitation sur les performances du digesteur

Comme il a été remarqué dans la section 5.4.2.1, l'injection d'hydrogène à 31 mL/min, couplée à une fréquence d'agitation de 10 rpm conduit à l'apparition de traces d'H<sub>2</sub> en sortie du réacteur. La fréquence d'agitation a donc été modifiée dans le but d'améliorer la répartition de l'hydrogène dans le réacteur, afin de réduire cette quantité perdue et ainsi permettre une augmentation du taux de méthane. L'étude de l'impact de la fréquence d'agitation est donc réalisée ici en présence d'une injection d'H<sub>2</sub> à 31 ml/min.

### 5.5.1 Impact de la fréquence d'agitation sur le débit de biogaz

L'évolution temporelle du débit de biogaz pour différentes conditions d'agitation est présentée en figure 5.15. L'augmentation de la fréquence d'agitation de 10 à 20 rpm ne semble pas avoir d'impact significatif sur le débit de biogaz. Cependant, la réduction de la fréquence d'agitation de 20 à 5 rpm conduit à une augmentation du débit moyen de 0,89 à 1,14 L/h/kg MO, mais également à des fluctuations temporelles du débit. L'augmentation du débit peut-être reliée aux résultats du chapitre 3 concernant l'étude des performances d'agitation sur le débit de biogaz (Lebranchu et al., 2017). En effet, il a été montré que l'augmentation de la fréquence d'agitation de 10 à 50 puis 90 rpm conduisait à une diminution du débit de biogaz, probablement par l'endommagement de floccs microbiens issu de l'augmentation de la contrainte de cisaillement maximale dans le réacteur.

Cette contrainte de cisaillement peut être exprimée par l'équation 5.3.

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5.3)$$

avec  $K$  (Pa.s<sup>n</sup>) l'indice de consistance et  $n$  (-) l'indice d'écoulement.

Ainsi, la relation 5.4 peut être établie.

$$\frac{\sigma_{max100L}}{\sigma_{max2L}} \propto \left( \frac{\dot{\gamma}_{max100L}}{\dot{\gamma}_{max2L}} \right)^n \quad (5.4)$$

avec  $\sigma_{max100L}$  et  $\sigma_{max2L}$  (Pa) les contraintes maximales respectivement dans le réacteur pilote et dans le réacteur de 2 L, et  $\dot{\gamma}_{max100L}$  et  $\dot{\gamma}_{max2L}$  les taux de cisaillement maximaux dans chacun des réacteurs respectivement.

En supposant que celui-ci est attendu dans l'entrefer du ruban, le taux de cisaillement maximal au sein de la cuve peut par ailleurs être estimé par l'équation 5.5.

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\pi \cdot N \cdot D}{\frac{D_{cuve} - D}{2}} \quad (5.5)$$

Avec  $\dot{\gamma}_{max}$  (Pa) le taux de cisaillement maximal dans la cuve,  $N$  (tr/s) la fréquence d'agitation,  $D$  (m) le diamètre du ruban et  $D_{cuve}$  (m) le diamètre de la cuve.

Or, la largeur de l'entrefer du réacteur de 100 L a été diminuée par rapport à la longueur théoriquement obtenue par similitude géométrique avec le réacteur de 2 L afin d'augmenter le transfert de chaleur et de limiter la formation d'une croûte à la paroi du réacteur. Ainsi, le taux de cisaillement maximal atteint  $12,6 \text{ s}^{-1}$  dans le réacteur de 100 L à 5 rpm, ce qui est 2 fois plus élevé que celui obtenu dans le réacteur de 2 L à 10 rpm ( $6,1 \text{ s}^{-1}$ ). La contrainte de cisaillement maximale obtenue à 10 rpm dans le réacteur de 2 L est d'environ 30 Pa (chapitre 3), ainsi d'après l'équation 5.4, la contrainte de cisaillement maximale obtenue à 5 rpm dans le réacteur pilote est de 37,2 Pa. En utilisant la même méthode de calcul, la contrainte de cisaillement maximale dans le réacteur pilote à 10 rpm est estimée à 47 Pa. Ainsi, la contrainte de cisaillement maximale en 2 L à 10 rpm est similaire à celle escomptée dans le digesteur de 100 L à 5 rpm, et correspond à la contrainte maximale à ne pas dépasser, déterminée dans le chapitre 3. Lors de l'agitation à 10 rpm dans le réacteur de 100 L, la contrainte maximale est donc suffisamment élevée pour conduire à une diminution du débit de biogaz.

Par ailleurs, on peut remarquer que la variabilité du débit est plus importante à une fréquence d'agitation de 5 rpm en comparaison de 10 ou 20 rpm. Ce phénomène n'a pas trouvé d'explication par les mesures réalisées, les relevés instantanés n'ayant pas détecté de brusques fluctuations.

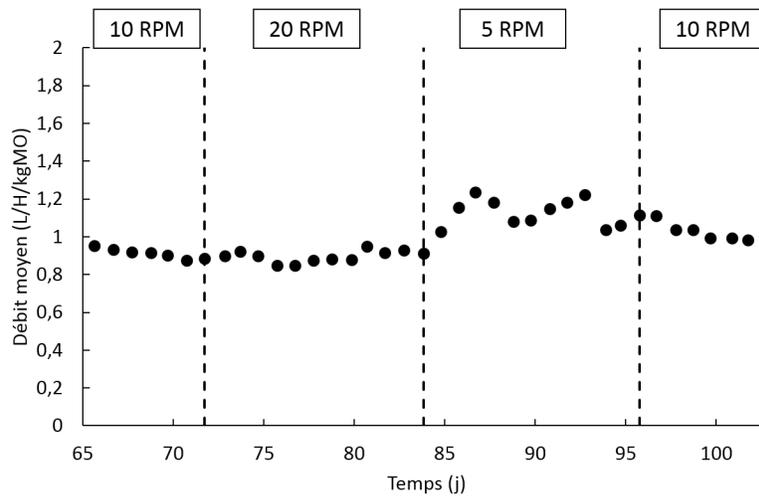


FIGURE 5.15 – Impact de la fréquence d’agitation sur la production de biogaz.

Même si le passage de 20 à 5 rpm provoque une très faible diminution passagère du pH de 7,7 à 7,65 avant son retour à la valeur initiale, la modification de la fréquence d’agitation ne modifie pas significativement le pH du digestat (figure 5.16). La relative stabilité du pH pendant cette période indique que l’équilibre entre la production et la consommation des acides gras volatils n’est globalement pas impacté par la variation de la fréquence d’agitation. Les variations du débit de biogaz observées ne sont donc pas explicables par les variations du pH.

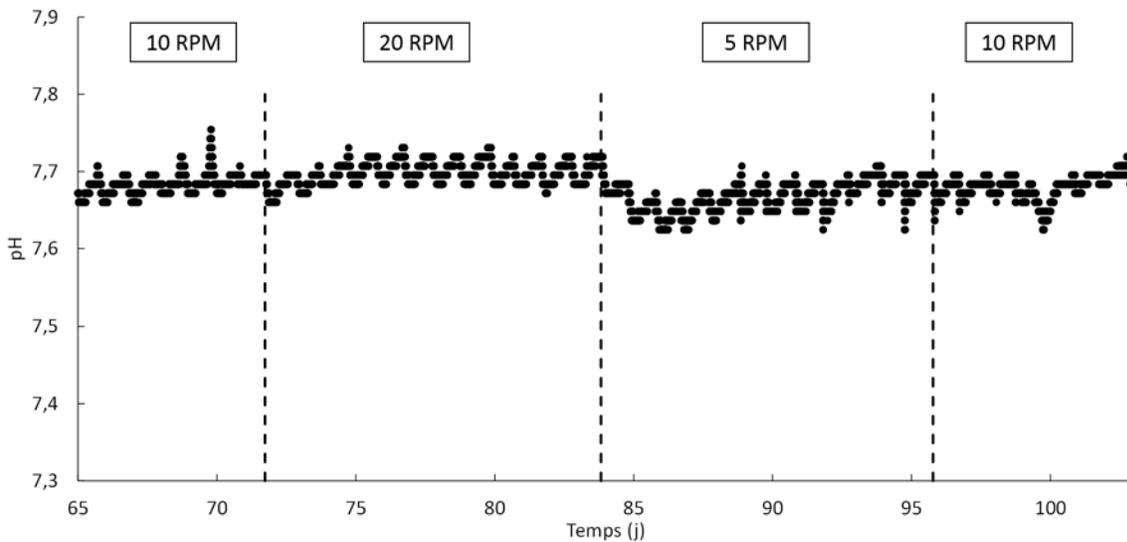


FIGURE 5.16 – Impact de la fréquence d’agitation sur les variations de pH.

### 5.5.2 Impact de la fréquence d'agitation sur la composition du biogaz

Les évolutions de la composition en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  pour les différentes fréquences d'agitation testées (10, 20 et 5 rpm) sont reportées en figure 5.17. L'augmentation de la fréquence d'agitation de 10 à 20 rpm permet une augmentation du taux de  $\text{CH}_4$  de 68,0 à 68,8 % et une diminution du taux de  $\text{CO}_2$  de 31,7 à 30,9 %, simultanément à une diminution du taux d' $\text{H}_2$  résiduel de 0,041 à 0,034 %. Ceci suggère qu'une agitation plus forte a permis une meilleure homogénéité de l' $\text{H}_2$  et donc une consommation plus efficace. Ceci suggère que l'hydrogène est mieux réparti et donc consommé plus efficacement.

Le passage de 20 à 5 rpm conduit en revanche là encore à des fluctuations de la composition du biogaz. Cette déstabilisation est accompagnée d'une diminution du taux de  $\text{CH}_4$  moyen à 66,7 %, une augmentation du taux de  $\text{CO}_2$  à 33,1 % et une augmentation du taux d' $\text{H}_2$  à 0,08 %. Corrélés à l'augmentation du débit global de biogaz, les débits en méthane,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  sont présentés sur la figure 5.19. On observe une légère augmentation du débit d'hydrogène de 1 mL/h à 20 rpm contre 3 mL/h à 5 rpm, ce qui devrait correspondre à une légère baisse du taux de méthane, alors que le débit de méthane augmente de 3,03 L/h à 3,5 L/h. Ainsi, le bilan-matière en hydrogène n'est pas en accord avec celui en méthane, comme on observe l'augmentation simultanée du débit de méthane et de celui d'hydrogène. Ces bilans suggèrent alors que le surplus de méthane formé n'est pas lié à l'injection d'hydrogène mais qu'il pourrait provenir de meilleures relations syntrophiques entre bactéries, comme cela a déjà été avancé dans la section 5.5.1.

**Ainsi, de cette étude, on peut conclure que l'augmentation de la fréquence d'agitation permet une meilleure répartition de l'hydrogène dans le réacteur, en favorisant une diminution du taux d' $\text{H}_2$  dans le biogaz, mais provoque en contre-partie une diminution globale du débit de production de biogaz.**

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le passage de 5 rpm aux conditions d'agitation initiales de 10 rpm ne permet pas de ré-obtenir la composition initialement observée à 10 rpm. Une stabilisation des fractions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  est certes de nouveau observée, mais les compositions restent identiques à celles mesurées précédemment à  $N = 5$  rpm. Cet effet d'hystérésis n'a pu être expliqué avec les mesures réalisées mais pourrait faire l'objet d'études futures.

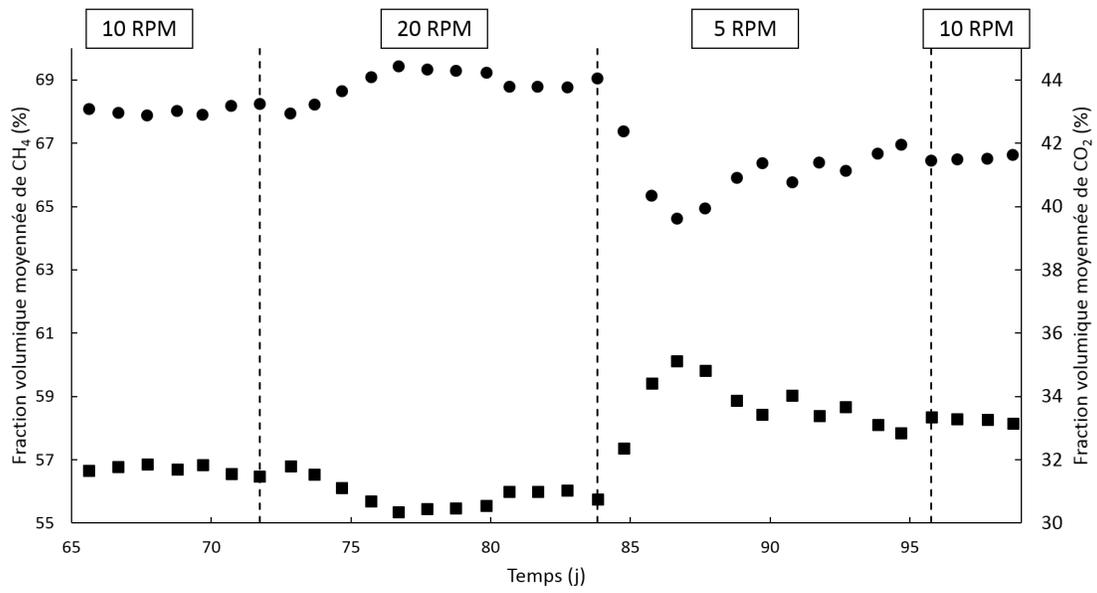


FIGURE 5.17 – Impact de la fréquence d’agitation sur la composition du biogaz. ● : CH<sub>4</sub> ; ■ : CO<sub>2</sub>.

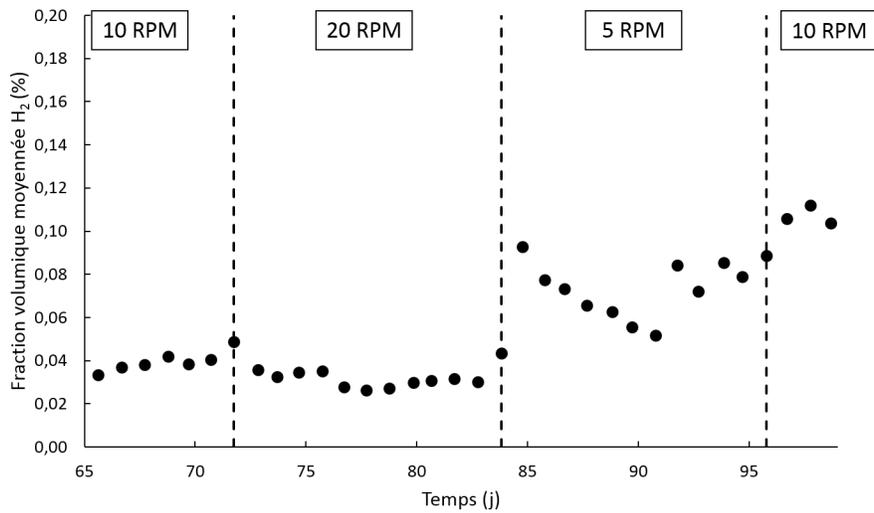


FIGURE 5.18 – Impact de la fréquence d’agitation sur le taux d’H<sub>2</sub> dans le biogaz.

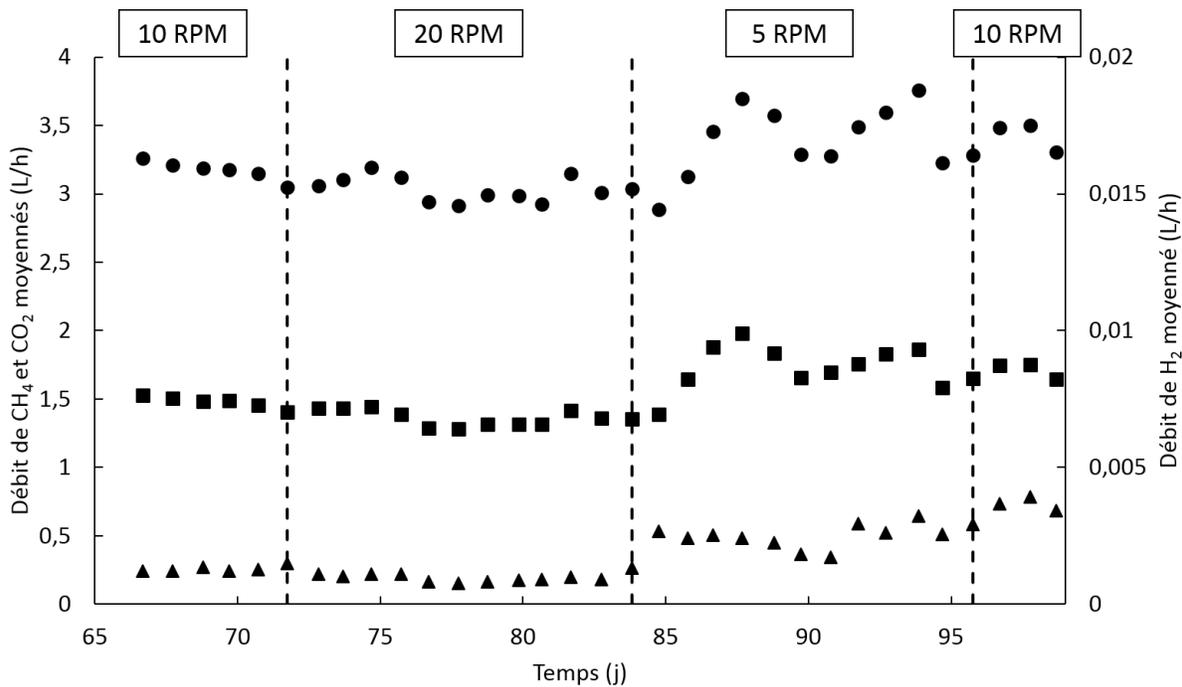


FIGURE 5.19 – Impact des variations de la fréquence d'agitation sur les débits en CH<sub>4</sub>(●), CO<sub>2</sub> (■) et H<sub>2</sub>(▲).

## 5.6 Impact de l'ajout de CO<sub>2</sub> combiné à l'ajout d'H<sub>2</sub>

Les gaz de cokerie sont composés principalement d'H<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> et de CO dans les proportions indiquées dans tableau 5.4. Pour des raisons techniques, l'injection de CO n'est pas envisageable dans le pilote tel que conçu actuellement. Sachant que le CO peut être consommé par les bactéries hydrogénotrophes comme source de carbone avec de l'hydrogène pour faire de la méthanation biologique (Youngsukkasem et al., 2015; Wang et al., 2013), et afin de simuler au mieux les gaz de cokerie, le mélange de gaz injecté dans le pilote est un mélange H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en maintenant constant le rapport H<sub>2</sub>/Carbone entre les gaz de cokerie et le mélange injecté (cf tableau 5.4).

TABLE 5.4 – Composition du gaz de cokerie

	Composition du gaz de cokerie (% vol)	Débit injecté dans le pilote (mL/min)
H <sub>2</sub>	61,32	31
CO <sub>2</sub>	1,69	3,5 (0,21 L/h)
CO	5,31	-
Rapport H <sub>2</sub> /Carbone	8,8	8,8

L'ajout de CO<sub>2</sub> a été réalisé en 2 étapes. La première a consisté en l'ajout d'un débit de CO<sub>2</sub> de 3,5 mL/min, tout en maintenant le débit d'H<sub>2</sub> à 31 mL/min. Lors de la seconde étape, le débit de CO<sub>2</sub> a été maintenu constant à 3,5 mL/min et le débit d'H<sub>2</sub> augmenté progressivement jusqu'à observer la consommation totale du CO<sub>2</sub> injecté.

### 5.6.1 Impact de l'ajout de CO<sub>2</sub> sur le débit de biogaz

Le CO<sub>2</sub> sortant du réacteur est potentiellement un mélange de CO<sub>2</sub> formé par les microorganismes et de CO<sub>2</sub> exogène, non consommé. Ainsi, la représentation du débit de gaz sortant du réacteur ne peut être ramené par kg de MO. La figure 5.20 présente donc ici le débit brut de gaz sortant du réacteur. Une légère augmentation du débit de sortie est constatée pendant toute la période où le CO<sub>2</sub> est injecté, le débit moyen passant de 5,0 L/h avant et après l'injection de CO<sub>2</sub>, à 5,6 L/h pendant l'injection. L'injection de CO<sub>2</sub> est de 0,21 L/h, débit qui doit être retrouvé en supplément dans le biogaz, soit sous forme de CO<sub>2</sub> non consommé, soit sous forme de CH<sub>4</sub> produit. L'augmentation du débit global observée est donc cohérente, bien que cette augmentation soit trois fois supérieure à la valeur attendue.

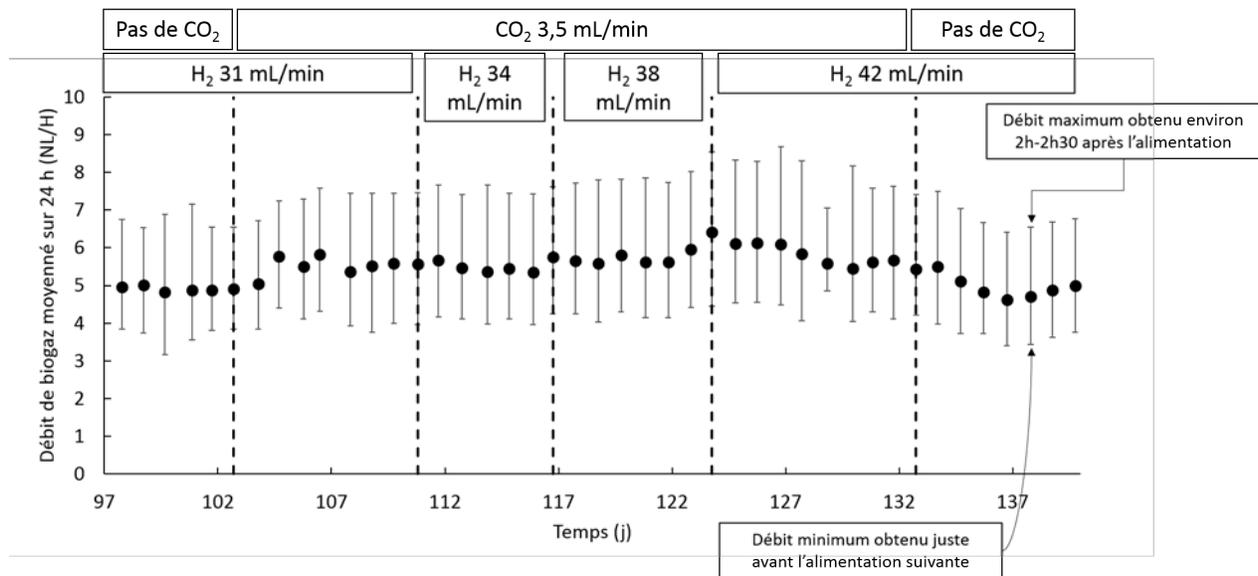


FIGURE 5.20 – Impact de l’injection d’un mélange H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sur le débit de biogaz.

La figure 5.21 présentant l'évolution du pH lors de la période d'ajout de CO<sub>2</sub> n'indique pas de diminution de pH lors de l'ajout de CO<sub>2</sub>. Une diminution du pH aurait signifié une accumulation du CO<sub>2</sub> dans le réacteur. Ceci semble indiquer que le CO<sub>2</sub> reste à proximité de la membrane, et qu'il y est soit consommé, soit qu'il s'y accumule avant de se désorber sous forme gazeuse. Ainsi, si celle-ci prend place dans le système, la diminution du pH doit être locale et restreinte à la proximité de la membrane. L'augmentation progressive du débit d'H<sub>2</sub> conduit quant-à-elle à une augmentation légère du pH de 7,7 à 7,8, ce qui est cohérent avec la consommation du CO<sub>2</sub> naturellement formé par le processus de digestion.

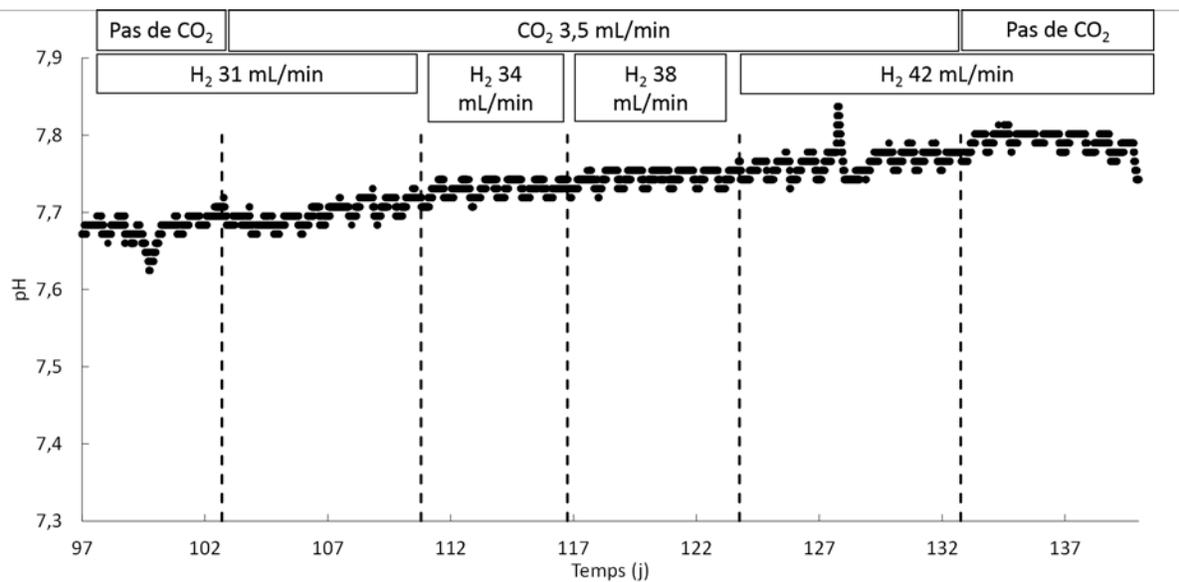


FIGURE 5.21 – Impact de l'injection du mélange  $H_2/CO_2$  sur le pH.

## 5.6.2 Impact de l'injection d'un mélange $H_2/CO_2$ sur la composition du biogaz

### 5.6.2.1 Apport de $CO_2$ à débit d' $H_2$ constant

L'injection de  $CO_2$  à 3,5 mL/min avec un débit d'hydrogène fixé à 31 mL/min conduit à une augmentation du taux de  $CO_2$  dans le biogaz et, par voie de conséquence, une diminution du taux de  $CH_4$  (Figure 5.22). Combiné à l'augmentation globale du débit de biogaz, cette augmentation du taux de  $CO_2$  conduit à l'augmentation du débit de  $CO_2$  en sortie de 1,66 à 1,94 L/h, soit une différence de 0,29 L/h. Sachant que la quantité de  $CO_2$  injectée est de 0,21 L/h, on observe une surproduction de  $CO_2$  dans ces conditions. La figure 5.23 montre que la quantité de  $CO_2$  consommée n'est pas nulle car le taux d' $H_2$  présent dans le biogaz diminue en présence de  $CO_2$ . Le taux d' $H_2$  diminuant de 0,16 à 0,008 %, le débit d' $H_2$  diminue de 8 à 0,5 mL/h. En parallèle, le taux de méthane diminue de 66,7 à 65,1 %, mais l'augmentation du débit global de biogaz conduit à une augmentation du débit global de méthane de 3,34 à 3,66 L/h. L'augmentation du débit de méthane concorde qualitativement avec la diminution du taux d'hydrogène. Cependant, les mesures quantitatives ne correspondent pas avec la stœchiométrie de l'équation 5.2. Il y a

donc une surproduction simultanée de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$ , que l'on pourrait attribuer aux Archae acétotrophes qui produisent à la fois du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$ . La diminution locale du pH évoquée précédemment et également remarquée dans l'étude de Garcia-Robledo et al. (2016), serait alors favorable à l'activité des Archae acétotrophes alors que les Archae méthanogènes hydrogénotrophes seraient plus résistantes à une augmentation du pH. Ce phénomène a été démontré par l'étude de Hao et al. (2013) qui a observé les changements de populations bactériennes lors de changements de conditions de pH. Il a alors été mis en évidence que l'augmentation du pH au dessus de 7,5 conduisait à une inhibition de l'activité des Archae méthanogènes acétotrophes. Ainsi, le pH initial étant de 7,8 dans l'ensemble du réacteur, l'ajout de  $\text{CO}_2$  a pu conduire à une diminution locale du pH en dessous de 7,5, ce qui serait la cause de la surproduction de méthane.

Ainsi, il semble que, qualitativement, l'appauvrissement en  $\text{H}_2$  du gaz de sortie s'explique par une consommation d'une fraction de  $\text{CO}_2$  en sortie. Cette dernière reste difficilement quantifiable du fait de la production accrue de  $\text{CO}_2$  par les Archae acétotrophes.

Par ailleurs, la détection d'hydrogène dans le biogaz pour un débit d'injection de 31 mL/min d'hydrogène pur (observée dans la section 5.4.2.1), malgré la présence macroscopique de  $\text{CO}_2$  pourrait alors être expliquée. En effet, l'ajout supplémentaire de  $\text{CO}_2$  mélangé à l' $\text{H}_2$  permet la consommation totale de l' $\text{H}_2$ . D'après les résultats de l'étude de Garcia-Robledo et al. (2016), la consommation de l' $\text{H}_2$  injecté pourrait aller jusqu'à  $30 \text{ m}^3 \text{ d}'\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ de réacteur/j}$ , ce qui confirme que les bactéries sont limitées en hydrogène que les 31 mL/min injectés. De plus, l'étude de Garcia-Robledo et al. (2016) a montré que la consommation du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{H}_2$  injecté est réalisée dans une couche de faible épaisseur à proximité de la membrane, de l'ordre du mm. Ceci suggère qu'en l'absence de  $\text{CO}_2$  injecté, l'existence d'hydrogène résiduel est due à une limitation en  $\text{CO}_2$  à proximité de la membrane. Une hypothèse réaliste est donc que l'hydrogène injecté réagisse avec le  $\text{CO}_2$  présent localement ce qui, une fois ce dernier intégralement consommé entraîne l'accumulation locale de l'hydrogène au-delà de la limite de saturation, puis sa désorption en sous forme gazeuse. **Il existe donc probablement une limitation au transfert de l'hydrogène de la membrane vers l'ensemble du réacteur et une limitation au transfert du  $\text{CO}_2$  de l'ensemble du réacteur vers la membrane de perméation.**

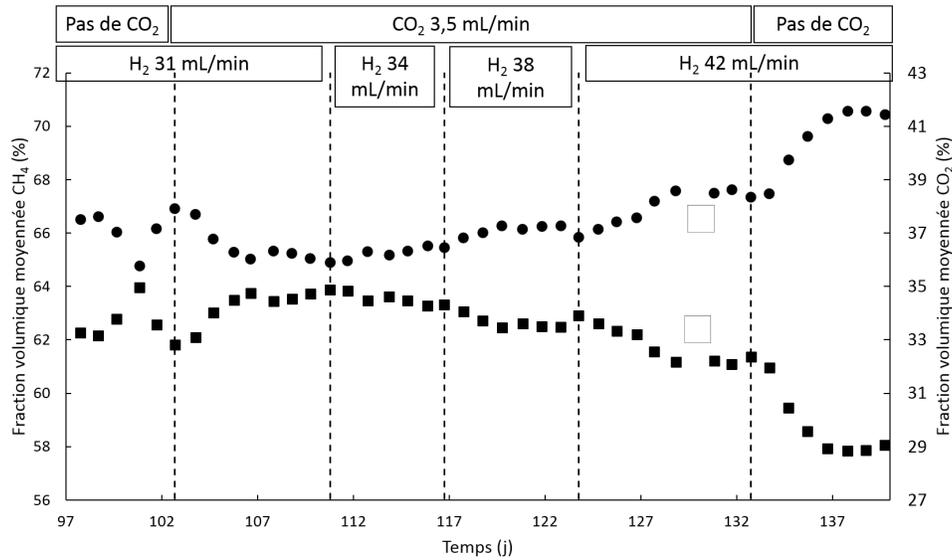


FIGURE 5.22 – Impact de l'injection de mélanges H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sur la composition du biogaz en CH<sub>4</sub> (●) et CO<sub>2</sub> (■).

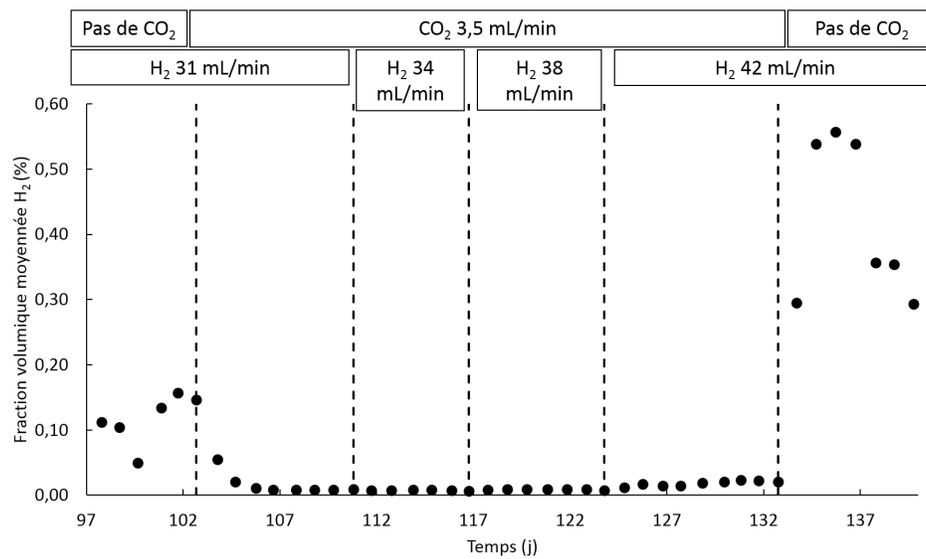


FIGURE 5.23 – Impact de l'injection de mélanges H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sur la teneur en H<sub>2</sub> du biogaz.

### 5.6.2.2 Effet de l'augmentation progressive du débit d'hydrogène à débit de CO<sub>2</sub> constant

Afin de consommer le CO<sub>2</sub> injecté, le débit d'H<sub>2</sub> a été augmenté par paliers tout en gardant le débit de CO<sub>2</sub> constant à 3,5 mL/min. Notons qu'il est nécessaire d'augmenter le débit d'hydrogène jusqu'à 42 mL/min (Figure 5.22) pour atteindre un taux de CO<sub>2</sub> dans le biogaz similaire au taux de CO<sub>2</sub> obtenu avec l'injection d'H<sub>2</sub> pur, c'est-à-dire pour consommer l'ensemble du CO<sub>2</sub> exogène. Même si l'augmentation du débit global de biogaz a été attribuée à une surproduction par les Archae acétotrophes, la consommation de l'hydrogène ajouté montre que les Archae hydrogénotrophes sont toujours présentes et actives. Le débit de biogaz étant stable à 5,6 L/h sur la période, le débit de méthane augmente à 3,8 L/h et celui de CO<sub>2</sub> diminue à 1,8 L/h. La différence est donc de +0,14 L/h en méthane et -0,14 L/h en CO<sub>2</sub>. Le surplus d'hydrogène ajouté est de 42-31=11 mL/min, soit 0,66 L/h, qui correspond théoriquement à 0,17 L/h de méthane supplémentaire et la consommation de 0,17 L/h de CO<sub>2</sub>. La consommation des 0,21 L/h de CO<sub>2</sub> ajouté et l'augmentation du débit de CH<sub>4</sub> de 0,14 L/h sont donc relativement proches des valeurs théoriquement attendues. Pendant toute cette période, l'intégralité du H<sub>2</sub> injecté est consommé, ce qui confirme l'efficacité de la perméation membranaire pour l'intensification de la production tant qu'il reste localement du CO<sub>2</sub> à consommer.

Par la suite, l'injection de CO<sub>2</sub> a été coupée, ce qui a conduit à la diminution du débit de biogaz de 5,6 à 5,0 L/h (figure 5.20), à l'augmentation du taux de CH<sub>4</sub> à 70,5 % , à la diminution du taux de CO<sub>2</sub> à 28,9 % et à l'apparition d'H<sub>2</sub> dans le biogaz à environ 0,4 %. La présence d'hydrogène dans le biogaz tout en gardant un taux de CO<sub>2</sub> de près de 30 % signifie l'apparition d'une saturation locale, vraisemblablement située dans l'environnement de la membrane. Ainsi, le système de perméation tel qu'il est actuellement installé dans le pilote ne permet pas l'ajout d'hydrogène à un débit supérieur à environ 40 mL/min du fait d'une saturation locale et de la limitation des capacités de mélange. L'augmentation du débit pourrait par exemple être réalisée en enroulant un deuxième tube en silicone sur un support de diamètre plus petit.

### 5.6.2.3 Discussion

Les résultats de l'étude de Luo and Angelidaki (2012), réalisée en milieu synthétique, en conditions thermophiles, avec une injection de gaz par un diffuseur céramique, pour différents débits et différentes fréquences d'agitation, montrent également une meilleure consommation de  $\text{CO}_2$  conduisant à un plus haut taux de méthane, mais avec des taux significatifs d' $\text{H}_2$  en sortie, entre 2 et 7 %, suivant les conditions expérimentales. Là aussi, il faut noter que la quantité d' $\text{H}_2$  injectée par litre de réacteur est beaucoup plus importante que dans notre cas (entre 3 et 24 L/L de réacteur/j contre 0,66 L/L de réacteur par jour dans notre étude).

L'injection de mélanges  $\text{H}_2/\text{CO}$  et  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$  a été étudiée dans les travaux de Wang et al. (2013); Kougias et al. (2017); Szuhaj et al. (2016). Le système utilisé par Kougias et al. (2017) présente un système de recirculation du biogaz pour consommer l'ensemble du gaz injecté alors que le système présenté par Wang et al. (2013) est une injection simple par membrane. Ces deux études sont réalisées en petits réacteurs (2 L et 1,4 L). Ces deux systèmes permettent la consommation totale du gaz injecté et permettent d'atteindre plus de 98 % de  $\text{CH}_4$  en sortie, avec consommation quasi-complète du  $\text{CO}$  et du  $\text{CO}_2$  injectés. Les débits d'injection étant beaucoup plus élevés par litre de réacteur (3 et 1,44 L/L de réacteur/j), les taux de méthane atteints sont bien plus importants. La différence d'échelle entre ces systèmes et le pilote de 100 L étudié dans ces travaux est une différence notable qui questionne l'extrapolabilité de ces systèmes étudiés à très petites échelle.

## 5.7 Effet de l'injection d' $\text{H}_2$ sur les cinétiques réactionnelles

Afin de quantifier l'évolution des vitesses réactionnelles microbiologiques suite à l'injection d'hydrogène, l'injection a été coupée pendant une semaine puis remise à 35 mL/min. Sur cette période, le débit global de biogaz par kg MO n'a pas significativement changé (figure 5.24), ce qui est effectivement attendu d'après les résultats obtenus précédemment avec l'ajout d' $\text{H}_2$  pur.

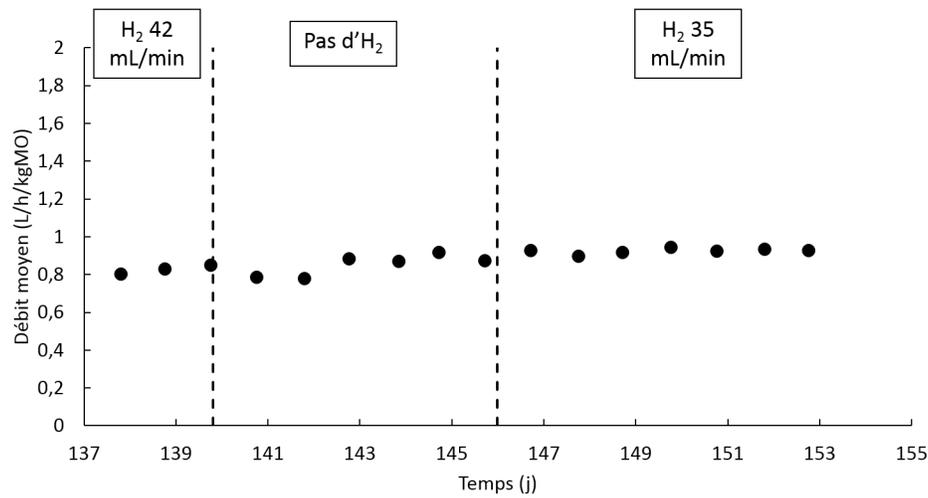


FIGURE 5.24 – Évolution du débit de biogaz avec et sans ajout d'hydrogène.

La diminution de pH obtenue lors de la coupure de l'injection de  $H_2$  indique bien une accumulation du  $CO_2$  en phase liquide lors de l'arrêt de l'injection d' $H_2$  (Figure 5.25). Cette diminution du pH est attendue en l'absence d' $H_2$  exogène à consommer. Le pH revient à une valeur stable de 7,6, sans retrouver sa valeur initiale de 7,5, qui avait été obtenue avant le premier ajout d' $H_2$ . Le procédé ayant subi différentes modifications de conditions opératoires, cette différence de 0,1 point de pH ne semble pas significative.

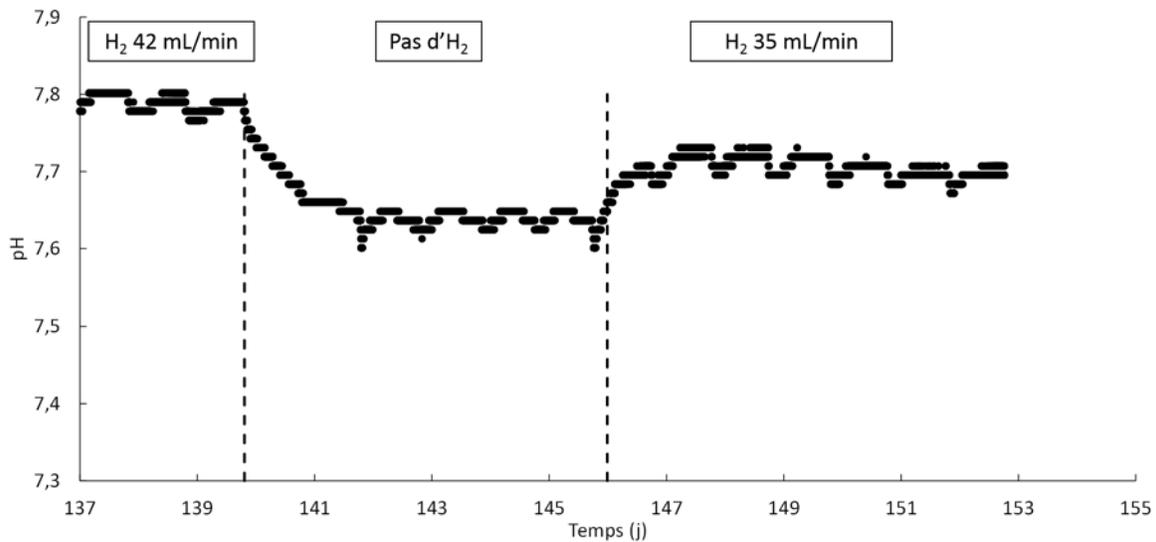


FIGURE 5.25 – Évolution du pH lors de la coupure et de la remise de l'injection d'hydrogène

L'évolution des compositions du biogaz en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  reportées en figure 5.26 montrent que le taux de méthane obtenu à stabilisation après la coupure de l'ajout d' $\text{H}_2$  est de 59,2 %, ce qui est légèrement supérieur à la valeur initiale avant le premier ajout d' $\text{H}_2$  (57,7 %). L'ajout d' $\text{H}_2$  pendant plusieurs mois a vraisemblablement conduit à la multiplication des Archae méthanogènes hydrogénotrophes qui restent présents lors de la coupure de l'injection d' $\text{H}_2$ . Ces microorganismes consommant en priorité l' $\text{H}_2$  et le  $\text{CO}_2$  présents pour former du  $\text{CH}_4$ , il semble cohérent d'obtenir un taux de méthane supérieur à celui obtenu avant l'adaptation de la population microbienne à la présence d' $\text{H}_2$ . Le taux de  $\text{CO}_2$  obtenu après la coupure d' $\text{H}_2$  de 40,5 % (Figure 5.26) est inférieur à celui initial (42,1 %, figure 5.9), ce qui est cohérent avec l'augmentation du taux de  $\text{CH}_4$ .

Lorsque l' $\text{H}_2$  est de nouveau injecté à un débit de 35 mL/min, un taux de  $\text{CH}_4$  de 67,3 % et un taux de  $\text{CO}_2$  de 32,1 % sont mesurés. Pour un débit d'injection de 31 mL/min, le biogaz était composé de 68,0 % de  $\text{CH}_4$  et 31,7 % de  $\text{CO}_2$  (section 5.4.2.1). L'injection d'hydrogène à 35 mL/min aurait dû permettre d'obtenir des valeurs de méthane plus élevées. Il se peut que l'absence d'injection ait impacté négativement le développement des Archae méthanogènes hydrogénotrophes. Le réacteur étant en continu pour l'alimentation en lisier et le soutirage du digestat, un début de lessivage de ces Archae a peut-être eu lieu, diminuant leur concentration, favorisant une baisse le taux de méthane obtenu et de celui du  $\text{CO}_2$  consommé. Le taux d'hydrogène de 0,4 % présent dans le biogaz, soit 10 fois plus élevé que lors de l'ajout à un débit de 31 mL/min supporte cette hypothèse.

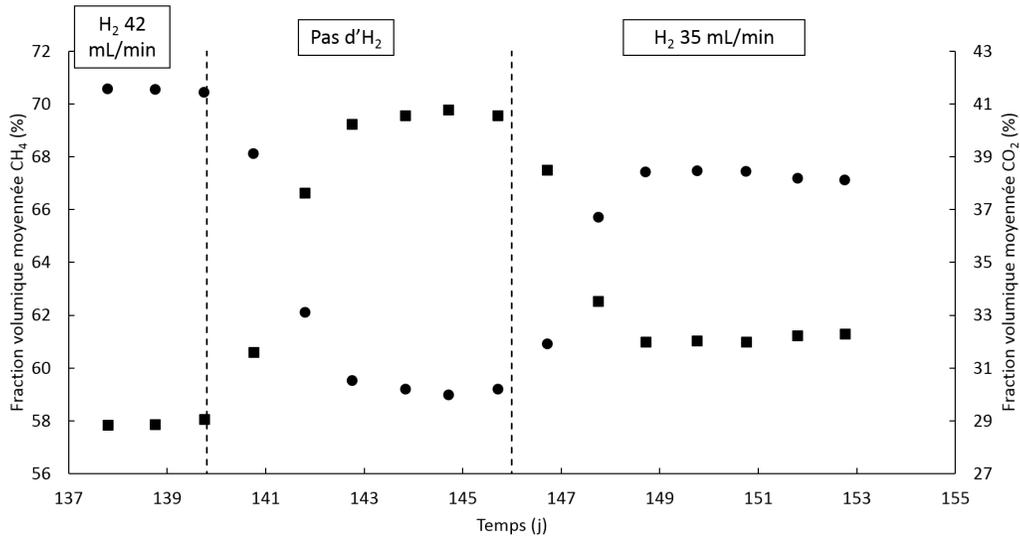


FIGURE 5.26 – Evolution de la composition du biogaz en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> avec et sans injection d'hydrogène. ● : CH<sub>4</sub> ; ■ : CO<sub>2</sub>.

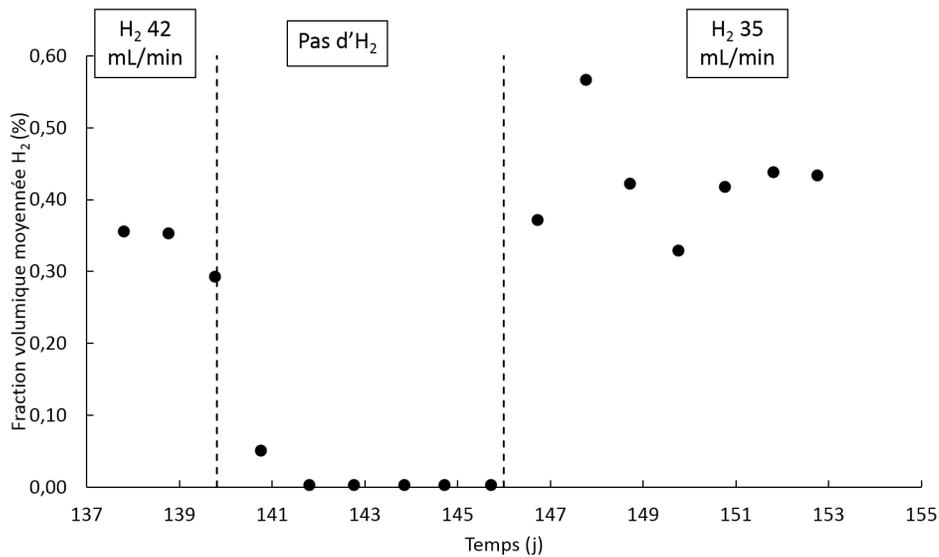


FIGURE 5.27 – Évolution de l'hydrogène présent dans le biogaz avec et sans ajout extérieur d'hydrogène

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer sur la figure 5.26 que, après la coupure de l'injection d'H<sub>2</sub>, 3 jours sont nécessaires pour atteindre une stabilité de la composition du biogaz. L'arrêt de l'injection étant brutal, les Archae consommatrices d'hydrogène arrêtent presque instantanément

leur consommation, après celle, rapide, de l'hydrogène résiduel. Ce délai de 3 jours peut être relié au temps nécessaire pour atteindre la stabilisation de la composition des 42 L de gaz dans le ciel du réacteur. Lors de la nouvelle injection de l'H<sub>2</sub>, on constate que seulement 3 jours sont nécessaires pour atteindre la stabilisation de la composition du ciel. Les temps de stabilisation des phases liquide et gazeuse étant égaux lors de la coupure de l'injection et lors de sa remise en marche, cela semble indiquer la capacité des Archae consommatrices d'hydrogène à transformer celui-ci en méthane dès son injection. Cette rapidité de réaction des Archae a également été remarquée dans l'étude de Garcia-Robledo et al. (2016). Par ailleurs, la figure 5.12 montrait un temps d'adaptation de 5 - 6 jours lors de la première injection à 12 mL/min d'H<sub>2</sub> avant d'atteindre la stabilisation. Ainsi, même s'il semble qu'une partie de la population d'Archae hydrogénotrophes ait été éliminée pendant la période d'arrêt, la proportion d'Archae à se maintenir dans le digestat reste encore supérieure à ce qu'elle était à l'origine de l'expérimentation, permettant ainsi une de meilleures performances du procédé.

## 5.8 Étude du biofilm formé sur la membrane pendant les 152 jours de digestion

### 5.8.1 Etude de la membrane

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB), de la structure superficielle de la membrane, avant et après immersion dans le digestat, est reportée en figure 5.28. Même si la membrane avant immersion présente une surface non lisse, avec la présence de nombreux morceaux constitués de magnésium (probablement issu de talc), l'observation après immersion montre une multiplication des aspérités témoignant de son vieillissement. Cependant, la surface globale de la membrane ne semble pas affectée, ce qui suggère que la perméation membranaire n'a probablement pas été dégradée durant le procédé.

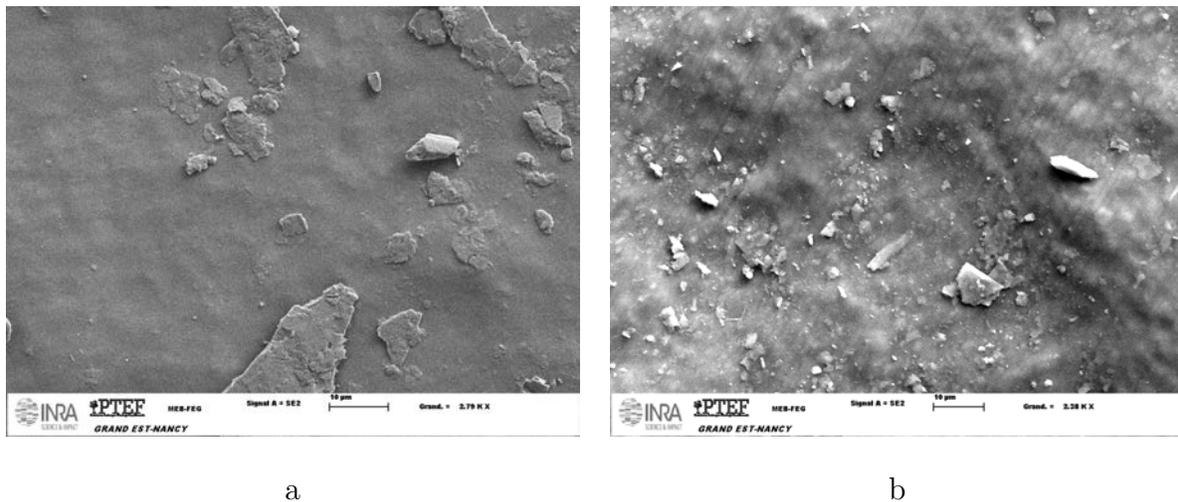


FIGURE 5.28 – Photos au MEB de la membrane de perméation en silicone. a) Membrane en silicone neuve (x 2790) ; b) Membrane en silicone, lavée après 152 jours de digestion (x 2380).

### 5.8.2 Etude du biofilm

A la différence des observations de l'étude de Díaz et al. (2015) utilisant une membrane poreuse (0,4  $\mu\text{m}$ ) en PVDF, les études de Wang et al. (2013) et Luo and Angelidaki (2013b) utilisant des membranes en polyuréthane non-poreuses ont observé la formation d'un biofilm sur l'ensemble de la surface membranaire. C'est effectivement ce qui a été observé dans notre étude à l'ouverture du réacteur. La formation du biofilm est certainement favorisée en l'absence de bulles à la surface de la membrane, ce qui explique qu'il ne se soit pas développé avec le type de membrane utilisée par Díaz et al. (2015). Le biofilm observé dans notre étude est constitué de deux parties distinctes, l'une sur la partie haute de la membrane, l'autre sur la partie basse et ne présentant pas les mêmes caractéristiques (Figure 5.29).

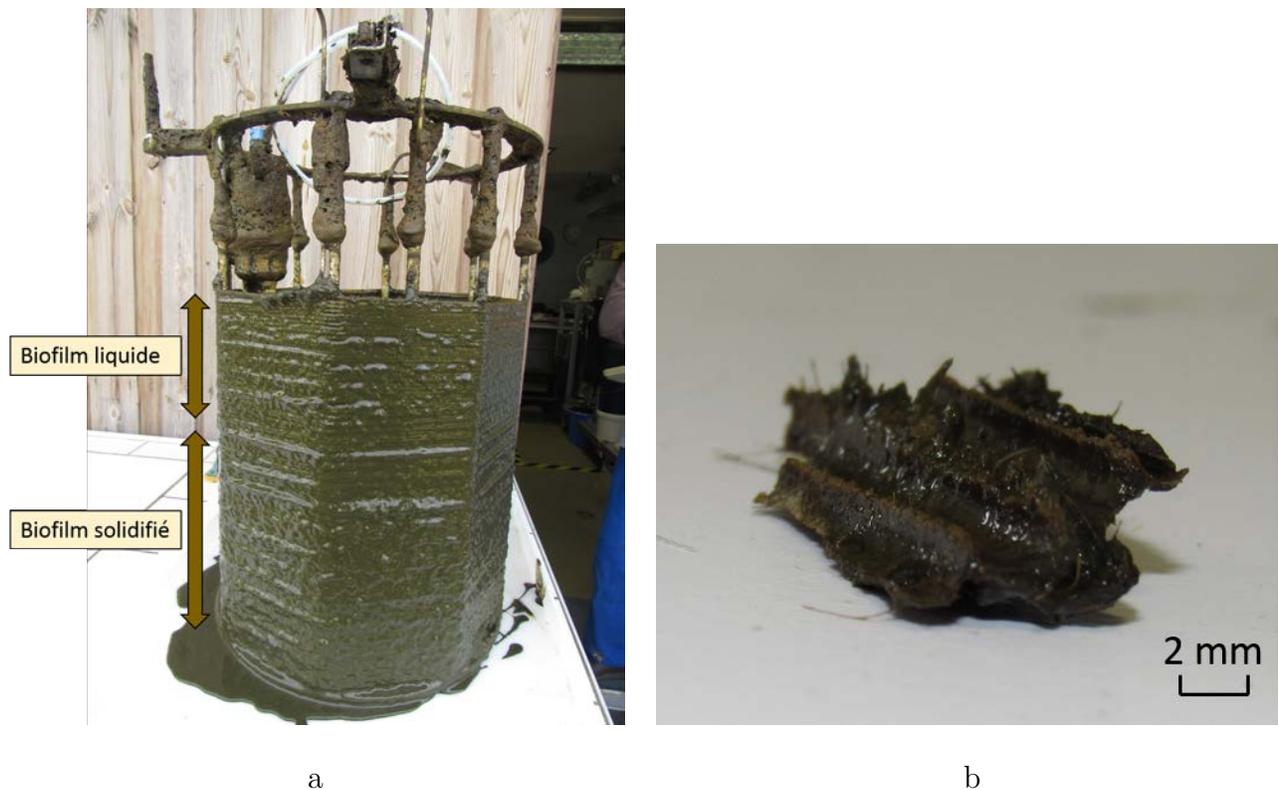


FIGURE 5.29 – Ensemble du module membranaire colonisé par le biofilm (a) et photo du biofilm solidifié (crouste) formé sur la partie basse de l’enroulement de la membrane (b).

Les deux parties du biofilm ont été observées au MEB :

- Le biofilm déposé sur la partie haute du réacteur (1/3 supérieur environ) est un biofilm liquide, visqueux, de très faible épaisseur.
- Le biofilm situé sur les 2/3 inférieurs de la hauteur du réacteur est un biofilm solide, sous forme d’une crouste d’environ 1 mm d’épaisseur.

### 5.8.2.1 Caractéristiques du biofilm déposé sur la partie haute

L’étude du biofilm liquide s’étant déposé sur la partie haute de l’enroulement de la membrane est visible sur la figure 5.30. De nombreux microorganismes, présentant une forme en bacille, peuvent être visualisés (Figure 5.30). La présence de ces bacilles témoigne de la colonisation de la membrane par laquelle l’hydrogène est transféré dans le digestat. Du fait de leur localisation, il peut être émis l’hypothèse que ces microorganismes sont susceptibles de consommer l’hydrogène, appuyant l’hypothèse d’une consommation locale de l’hydrogène injecté.

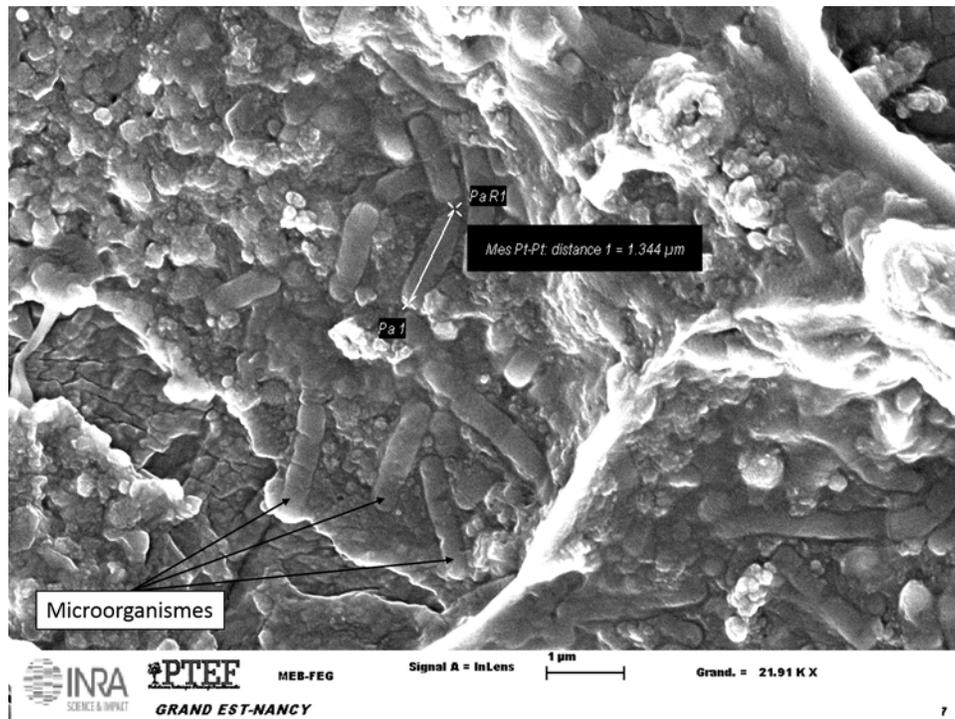
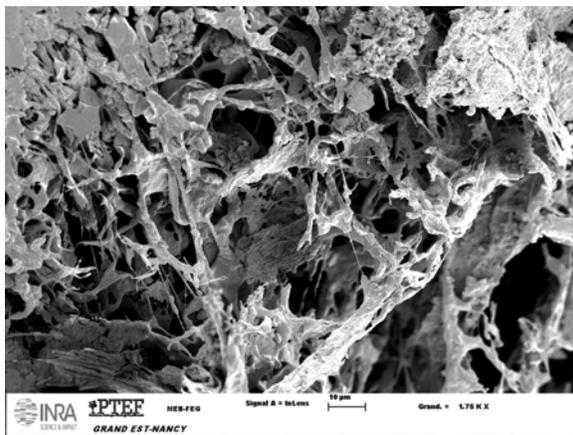


FIGURE 5.30 – Photos au MEB du biofilm liquide déposé sur le haut de la membrane après 152 jours de digestion (x 21910).

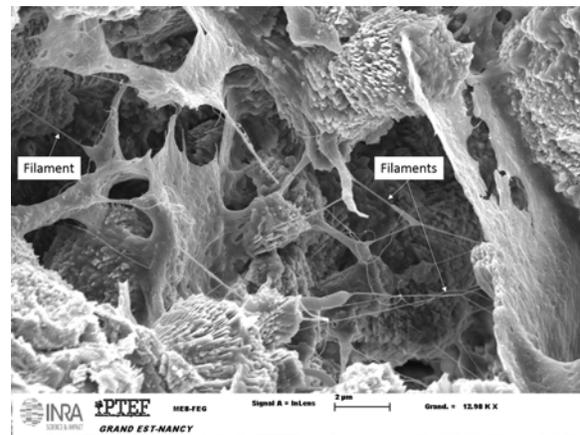
### 5.8.2.2 Caractéristiques de la croûte solide formée sur la partie basse

L'étude de la partie solidifiée a été réalisée en plusieurs étapes. La première étape a été une observation au MEB à plusieurs agrandissements (Figure 5.31). Les 4 images présentées montrent clairement que la croûte est poreuse. Cette porosité est susceptible d'engendrer des problèmes de diffusion de liquide de l'ensemble du réacteur vers la membrane, entraînant ainsi des gradients de concentrations de l'hydrogène transféré. Sur les figures 3b et 3c, outre la formation de cristaux, on observe la présence de filaments, que l'on retrouve dans certaines études de biofilms dans la littérature (Fratesi et al., 2004). Il pourrait s'agir d'exopolysaccharides produits par des bactéries comme le suggère la photo 3d. En effet, sur celle-ci, des formes rondes pouvant correspondre à des microorganismes de type coques peuvent être observés. La croûte formée serait donc, elle aussi, colonisée par des microorganismes, potentiellement consommateurs d'hydrogène.

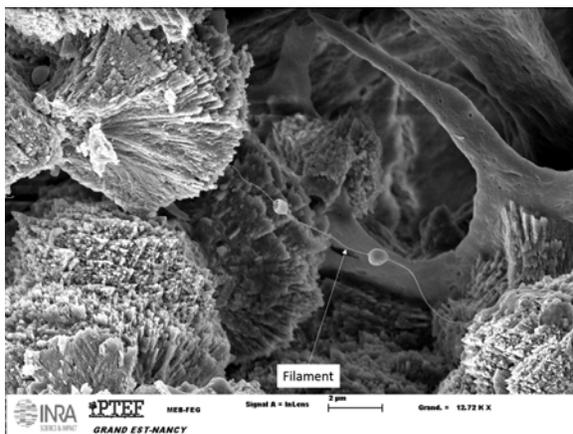
Par ailleurs, une étude de la composition de cette croûte a été réalisée par micro-analyse X (Spectrométrie EDS). Deux zones ont été observées en particulier.



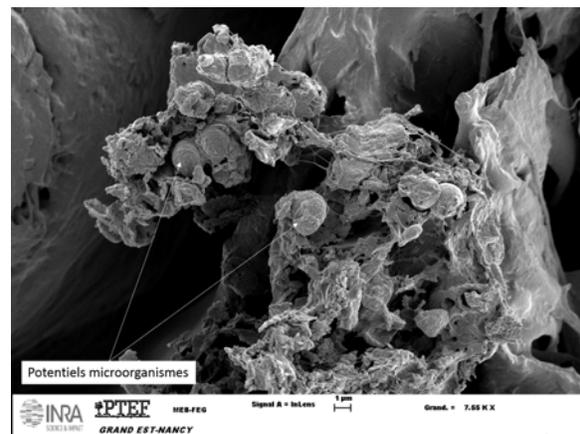
a) Observation x1750



b) Observation x12980



c) Observation x12720



d) Observation x7550

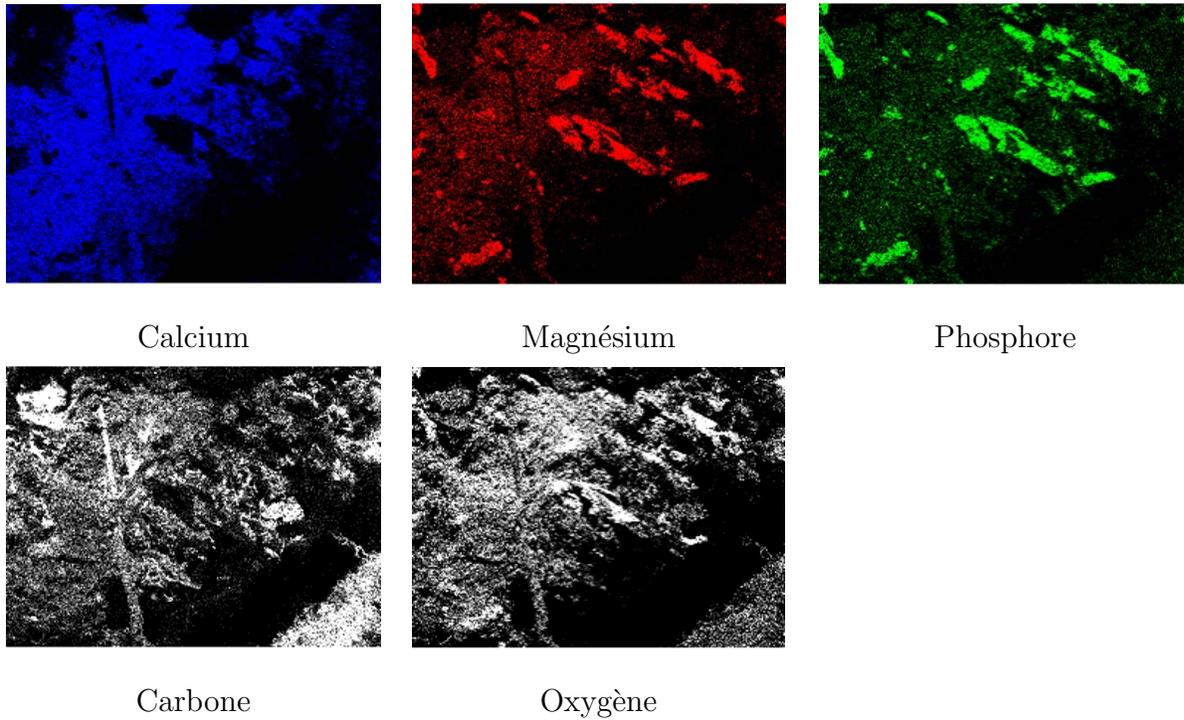
FIGURE 5.31 – Photos au MEB du solide formé sur le bas de la membrane après 152 jours de digestion.



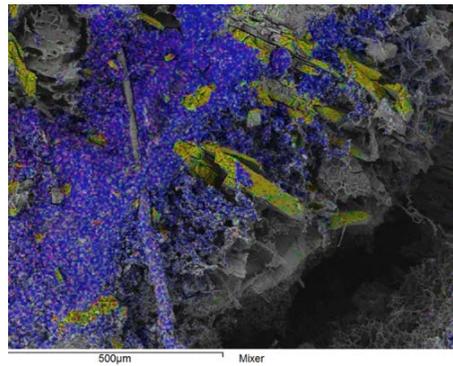
FIGURE 5.32 – Observation macroscopique de la croute.

L'observation de la croute (Figure 5.32) permet de distinguer des parties cristallines bien distinctes, enclavées dans une matrice. Le agrandissement et l'observation aux rayons X des zones 1 et 2 indiquées sur la figure 5.32 sont visibles sur les figures 5.33 et 5.34, avec les spectres correspondants.

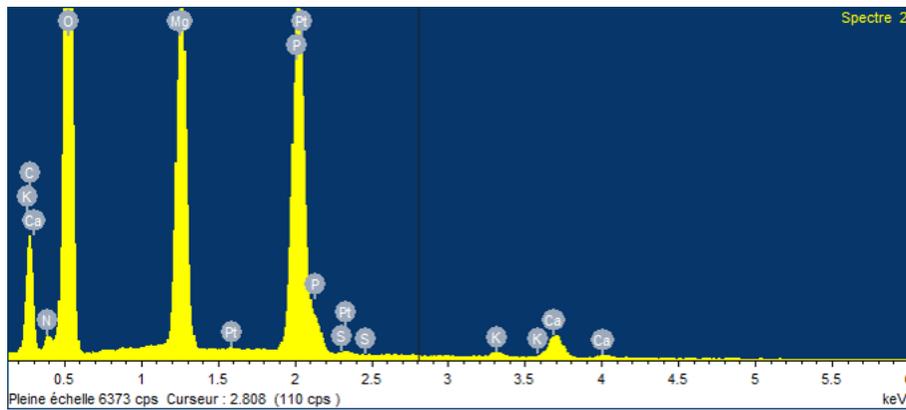
Le biofilm solide contient du carbone, de l'oxygène, du calcium, du magnésium et du phosphore principalement (Figures 5.33c et 5.34c). Les lisiers bovins contiennent du phosphore sous forme de  $P_2O_5$  à environ 1 g/L, du magnésium sous forme de MgO à environ 0,6 g/L et du calcium sous forme de CaO à environ 1,5 g/L (Teurki, 2013), ce qui est cohérent avec nos observations. Par ailleurs, les atomes de magnésium et de phosphore étant présents aux mêmes endroits, ils sont vraisemblablement responsables de la formation de cristaux. Comme cela peut être visualisé sur la figure 5.33, ces cristaux composés de magnésium et de phosphore (peut-être du phosphate de magnésium) sont enclavés dans une partie composée spatialement essentiellement de calcium (Figure 5.33a et b), correspondant probablement à une croute calcaire.



a) Visualisation de la localisation de quelques éléments constitutifs du biofilm identifiés par spectrométrie EDS de rayons X.

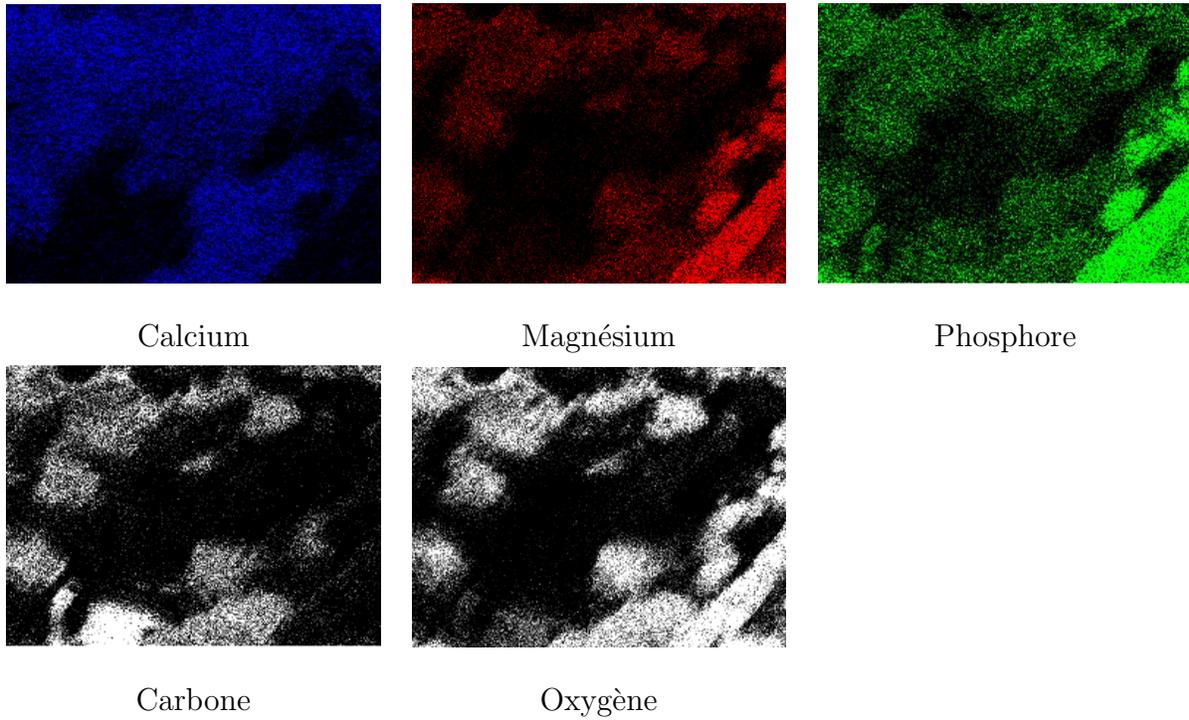


b) Observation de la croute superposant les éléments observés en a).

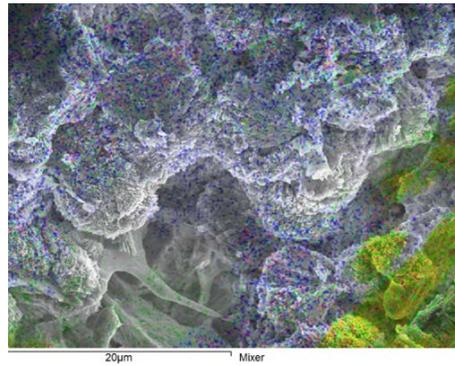


c) Micro-analyse par spectrométrie de rayons X de la composition du biofilm.

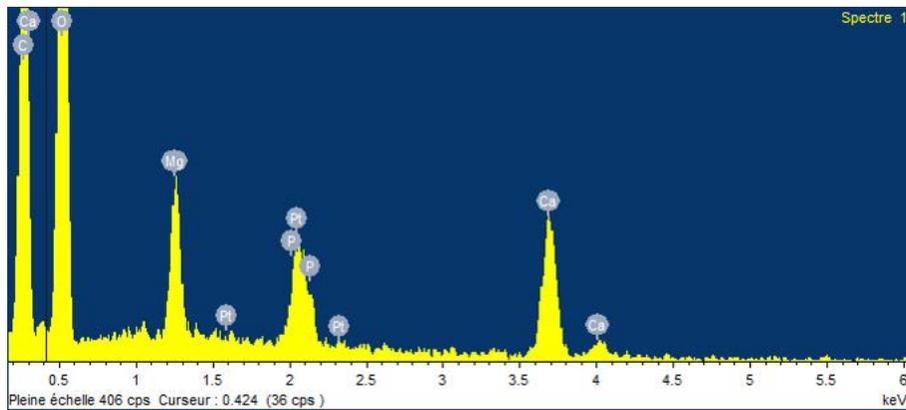
FIGURE 5.33 – Analyse de la composition chimique de la croute par spectrométrie de rayons X.



a) Visualisation de la localisation de quelques éléments constitutifs du biofilm identifiés par spectrométrie EDS de rayons X.



b) Observation de la croute superposant les éléments observés en a).



c) Micro-analyse par spectrométrie de rayons X de la composition du biofilm.

FIGURE 5.34 – Analyse de la composition chimique de la croute par spectrométrie de rayons X.

### 5.8.2.3 Synthèse

La présence distincte de deux biofilms de structures différentes après 152 jours de digestion est inattendue, mais la formation de la croute solide, visiblement calcaire, correspondrait à une précipitation des ions présents naturellement dans le lisier bovin. Ces deux structures renferment des microorganismes, potentiellement consommateurs de l'hydrogène injecté dans le digestat. La proportion d'hydrogène consommée par les microorganismes de ces biofilms n'est pas quantifiable avec les moyens à disposition, mais on peut supposer que cette quantité est relativement importante. En effet, si ces microorganismes consomment une proportion importante de l'hydrogène injecté, l'ensemble des microorganismes situées plus loin de la membrane n'ont pas d'hydrogène à consommer, ce qui expliquerait la présence d'une quantité encore importante de  $\text{CO}_2$  en sortie dans le biogaz. Cette hypothèse s'appuie notamment sur les travaux de Garcia-Robledo et al. (2016) qui ont étudié la consommation de l'hydrogène à proximité d'une membrane en silicone en micro-réacteur.

Par ailleurs, le caractère poreux de la croute, dans la partie basse du réacteur, suggère l'existence de gradients d'hydrogène et de  $\text{CO}_2$  au sein du réacteur en raison d'une diffusion non optimale de la phase liquide du réacteur vers la membrane. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'une limitation du transfert de l'hydrogène et du  $\text{CO}_2$  entre la proximité de la membrane et le reste du réacteur (section 5.6.2.1), de part la plus grande consommation d'hydrogène lorsqu'il est injecté en mélange avec du  $\text{CO}_2$ .

## 5.9 Conclusion

L'étude de l'enrichissement du biogaz par la méthanation biologique qui a été réalisée dans ce chapitre, divisé en plusieurs étapes, a mis en évidence l'efficacité de l'injection d'hydrogène dans un digesteur anaérobie à l'échelle pilote. La production naturelle de biogaz, lors de la première étape de l'étude, a montré que le pilote ainsi conçu permet d'obtenir des résultats de débits et de composition du biogaz classiquement obtenus pour le type de substrat utilisé. Nous avons également montré que l'efficacité de l'injection d'hydrogène dans le réacteur de taille pilote, le taux de méthane étant passé d'environ 57 % à 70 % dans le biogaz produit.

Le design de l'injecteur d'hydrogène a permis une consommation totale de la quantité d'hydrogène injecté, comme en a témoigné l'absence d'hydrogène dans le biogaz. Cependant, ce design de tube en silicone n'est pas idéal car il limite la quantité d'hydrogène injecté du fait de la pression critique pouvant être imposée dans le tube utilisé. Ainsi, l'apport d'hydrogène tel qu'il est aujourd'hui réalisé n'est pas suffisant pour autoriser la consommation de l'intégralité du dioxyde de carbone produit par les bactéries. Il serait donc à terme nécessaire de remplacer le système actuel par un système de perméation plus efficace tel que des fibres creuses afin d'augmenter la surface spécifique d'échange et, au final, le débit d'hydrogène transféré. Cependant, l'utilisation de ces systèmes nécessiterait une réflexion quant à leur positionnement au sein du réacteur, dans l'optique de distribuer plus efficacement l'hydrogène.

Par ailleurs, il a été suggéré que la consommation de l'hydrogène était probablement réalisée par des microorganismes à proximité immédiate de la membrane, et qu'il existait une limitation au transfert de l'hydrogène de la membrane vers l'ensemble du réacteur, et du  $\text{CO}_2$  de l'ensemble du réacteur vers la proximité de la membrane, limitation probablement due à la formation d'une croûte calcaire sur une partie du tube membranaire.

L'injection d' $\text{H}_2$  pur conduit à une augmentation du taux de méthane supérieur à celui obtenu lors de l'ajout de mélange  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  en même proportion que les gaz de cokerie. Cela est dû à la consommation quasi totale de l'hydrogène injecté pur. L'injection du mélange permet tout-de-même une augmentation du taux de méthane de 57,7 à 65,1 %. Il permet, de plus, une augmentation du débit global de biogaz, probablement liée à une diminution locale du pH, favorisant l'activité des

Archae méthanogènes acétotrophes.

Par ailleurs, même si la modification des fréquences d'agitation du mobile de 10 à 20 rpm ne modifie pas le débit de biogaz, la diminution de la fréquence à 5 rpm conduit à une légère augmentation de celui-ci. Cette augmentation est cohérente avec les résultats obtenus en réacteur de 2 L (Chapitre 3) qui montrait une diminution du débit de biogaz à plus grande fréquence d'agitation du fait de l'augmentation du taux de cisaillement maximal dans la cuve.





# Conclusion générale et perspectives



## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, le procédé de méthanation biologique, qui consiste à transformer l'hydrogène et le dioxyde de carbone en méthane par voie biologique, a été étudié à l'échelle pilote, dans un bioréacteur conçu pour répondre à un certain nombre des défis scientifiques et technologiques soulevés par la digestion anaérobie.

Compte-tenu des fortes viscosités du substrat et de la complexité de la rhéologie du lisier bovin mise en évidence (Chapitre 3), de bonnes performances d'homogénéisation semblent difficiles à atteindre. Les hétérogénéités induites, notamment la présence de gradients de concentration et de saturations locales, est un problème pour la méthanation biologique, qui nécessite une répartition rapide du gaz injecté dans l'ensemble du volume du bioréacteur. Une seconde difficulté provient de la faible solubilité de l'hydrogène en phase aqueuse (0,0014 g/L à 40°C) qui facilite l'apparition de saturations locales. Ainsi, il est nécessaire de développer une méthode d'injection permettant la meilleure dissolution possible de l'hydrogène en phase aqueuse, en limitant par ailleurs autant que possible sa présence dans le biogaz. Après avoir étudié ces deux phénomènes, un réacteur pilote de 100 L a été construit et l'intensification de la production de CH<sub>4</sub> par l'utilisation de la méthanation *in-situ* a pu y être étudiée. L'injection de CO<sub>2</sub> exogène a ensuite pu être réalisée afin d'estimer le potentiel de la digestion anaérobie pour la valorisation du CO<sub>2</sub>.

### Impact de l'agitation sur la production

L'impact de l'agitation sur la production de biogaz n'apparaît pas clairement au regard des études de la littérature. Pour obtenir une homogénéisation des fluides visqueux et rhéofluidifiants, il est généralement conseillé d'utiliser des agitateurs de proximité, c'est-à-dire dont le diamètre est proche de celui de la cuve; ceux-ci, à ce jour, n'ont pas été utilisés dans les digesteurs anaérobies. Pour ces raisons, une étude en réacteur de 2 L a été réalisée qui, couplant des résultats expérimentaux et des résultats de simulations numériques, a comparé les performances du mélange au sein d'un réacteur agité par une turbine Rushton à celles d'un digesteur agité par un double ruban hélicoïdal. En parallèle des simulations numériques, le débit de production de biogaz provoqué par l'apport séquentiel de cellulose comme substrat au sein de ces 2 réacteurs, a été

déterminé. Une augmentation de 50 % de la productivité a effectivement été observée lors de l'agitation par le double ruban hélicoïdal. Cette augmentation de productivité a été expliquée par les résultats de simulations numériques qui démontrent des performances de mélange accrues, en termes de vitesses du fluide dans le réacteur, de profils de viscosités et de temps de mélange.

Ainsi, le couplage de l'étude expérimentale avec celle de simulation numérique des écoulements a permis de montrer que l'homogénéisation du digesteur permettait d'augmenter la productivité en méthane par une augmentation de la vitesse de dispersion du substrat apporté régulièrement. Il a également été mis en évidence, que l'augmentation de la contrainte maximale dans le réacteur conduisait vraisemblablement à un endommagement des flocs microbiens dans le digesteur, engendrant une diminution du débit de biogaz à plus forte fréquence d'agitation.

### Conception du système d'injection d'H<sub>2</sub>

L'étude bibliographique a mis en évidence que l'injection d'hydrogène par perméation membranaire permettait la consommation de l'ensemble de l'hydrogène injecté à petite échelle (quelques litres maximum). Ainsi, l'utilisation d'un système de membrane en silicone a été choisie, la membrane étant sous forme de tube mis sous pression. Une étude a alors été réalisée pour concevoir le support de ce tube de silicone (Chapitre 4). L'étude du système d'injection de gaz a été réalisée expérimentalement en réacteur de 2 L et combinée à des résultats de simulations numériques de la répartition du gaz dissous dans le réacteur. L'étude expérimentale a ainsi mis en évidence :

- Une résistance au transfert dans le digestat sensiblement supérieure à celle observée dans de l'eau pure.
- Un débit de perméation relativement faible par rapport aux besoins maximaux théoriques des microorganismes en hydrogène pour consommer l'intégralité du CO<sub>2</sub> naturellement produit.
- La nécessité d'ajouter une vis d'Archimède sur l'axe d'agitation dans le but d'améliorer le mélange dans la partie interne du support pour éviter le dépôt de solides sur la membrane, côté interne du support.

Une étude par CFD du transport de l'hydrogène dissous au sein du réacteur de 2 L a été réalisée pour deux diamètres de supports de membrane afin d'étudier la répartition du gaz dissous et a permis de choisir le support cylindrique de plus grand diamètre afin de maximiser la surface spécifique de transfert et de limiter les phénomènes de saturation locale.

### **Influence de l'apport d'H<sub>2</sub> en digesteur anaérobie sur le débit et la composition du biogaz**

Le réacteur pilote ainsi que son environnement et son instrumentation ont ensuite été mis en place et utilisés pour la production de biogaz. Un fonctionnement en continu du réacteur sans apport de gaz exogène a permis d'obtenir un débit de biogaz de 5,0 L/h, composé de 57,7 % de CH<sub>4</sub> et 42,1 % de CO<sub>2</sub>. Ces valeurs sont conformes à celles de la littérature pour ce type de substrat.

L'apport d'hydrogène pur a permis d'augmenter de 57,7 à 64,5 % le taux de CH<sub>4</sub> lors de l'injection d'hydrogène à 20 mL/min et de diminuer celui de CO<sub>2</sub> de 42,1 à 35 %. **Le taux d'hydrogène inférieur à 0,01 % avec ce débit d'H<sub>2</sub> témoigne de l'efficacité du système d'injection par perméation.** L'augmentation à 31 mL/min a permis d'obtenir un taux de méthane de 68,2 %, mais a conduit à l'apparition de l'hydrogène sous forme de traces dans le biogaz (le taux d'H<sub>2</sub> restant inférieur à 0,05 %), combiné à un taux de CO<sub>2</sub> encore élevé dans le réacteur (31,5 %). Cette présence simultanée de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> indique une limitation dans la consommation de l'hydrogène, limitation biologique ou physique. L'apport de CO<sub>2</sub> supplémentaire à 3,5 mL/min, en mélange avec l'hydrogène à 31 mL/min (composition du mélange comparable à ceux des gaz de cokeries), a permis d'éliminer ces traces. Cet apport a mis en évidence une limitation du transfert de gaz (H<sub>2</sub> injecté et CO<sub>2</sub> consommable) entre la proximité directe de la membrane et l'ensemble du réacteur, limitation pouvant être expliquée par le développement **d'une croute calcaire sur le tube silicone**, découverte à l'ouverture finale du réacteur. **La limitation de la consommation, détectée lors de l'ajout d'H<sub>2</sub> pur à 31 mL/min, semble donc être un phénomène physique.** Nous l'avons expliqué, hypothétiquement, par une consommation de l'hydrogène réalisée essentiellement à proximité immédiate de la membrane.

**Par ailleurs, le passage de la fréquence d'agitation du double-ruban hélicoïdal de**

**10 à 5 rpm, a conduit à une augmentation du débit global de biogaz, mais à une diminution du taux d'hydrogène consommé, liée à une moins bonne répartition de l'hydrogène dans le réacteur.** L'augmentation du débit de biogaz était en accord avec les résultats préliminaires de production de biogaz en réacteur de 2 L et provient probablement de meilleures relations syntrophiques entre les bactéries, les flocs microbiens pouvant être endommagés à trop forte fréquence d'agitation.

**L'apport supplémentaire de CO<sub>2</sub> exogène avec l'hydrogène a conduit à une augmentation du débit global de biogaz de 5,0 à 5,7 L/h.** Cette augmentation a été attribuée à une baisse de pH locale induisant une production de biogaz plus importante par les Archae méthanogènes acétotrophes, la composition du biogaz supplémentaire étant d'environ 50 % de CH<sub>4</sub> et 50 % de CO<sub>2</sub>. L'apport du CO<sub>2</sub> exogène conduisant à une diminution des traces d'H<sub>2</sub> dans le biogaz, il a été mis en évidence qu'une partie de celui-ci était bien consommé. Cependant, l'augmentation du débit de biogaz due à un changement métabolique nous a empêché de conclure quant au devenir de l'ensemble du CO<sub>2</sub> exogène injecté.

## Perspectives

L'apport d'hydrogène, tel qu'il a été réalisé dans cette étude, c'est-à-dire par un tube de perméation enroulé sur un support, est apparu insuffisant pour permettre la consommation de la totalité du CO<sub>2</sub> naturellement produit par les microorganismes dans un réacteur d'un tel volume, et de surcroît pour consommer du CO<sub>2</sub> exogène. Par ailleurs, il a semblé, d'après cette étude, que la consommation de l'hydrogène injecté était réalisée à proximité de la membrane. Ainsi, il semble que la quantité de microorganismes en contact avec l'hydrogène soit insuffisante; deux possibilités peuvent être envisagées pour palier ce problème.

- La première possibilité serait d'augmenter la surface spécifique de la membrane. Pour cela, **un système de fibres creuses** semblerait adapté, la surface spécifique développée par ces systèmes étant beaucoup plus importante. L'efficacité de l'utilisation de ces systèmes serait cependant liée à leur disposition dans l'ensemble du réacteur. En effet, les microorganismes consommant l'hydrogène à la proximité de la membrane, il serait nécessaire de répartir ces

membranes à fibres creuses, de manière homogène dans l'ensemble du réacteur.

- Une autre possibilité pourrait être de **fixer le système de membrane à l'agitateur afin de le rendre mobile** (système de type *spin-filter*), et ainsi mieux répartir l'hydrogène dans le réacteur par rotation de celui-ci mais aussi de limiter les effets de colmatage.

Par ailleurs, une **analyse métagénomique** de l'évolution des populations présentes dans le réacteur au cours de l'injection d'hydrogène pourrait permettre de vérifier que l'hydrogène est consommé à proximité de la membrane. En effet, s'il est constaté que, dans la phase fluide, les proportions des différentes populations sont constantes au cours de temps alors qu'elles évoluent dans le biofilm, ceci permettrait de valider l'hypothèse de consommation locale de l'hydrogène.

Les résultats obtenus en réacteur de 100 L montrent la faisabilité de la méthanation dans des volumes relativement élevés. L'utilisation d'un tel système à l'échelle industrielle nécessiterait cependant une optimisation du système d'injection de gaz. Afin de garder une surface spécifique constante lors de la montée en échelle, la longueur du tube en silicone devra être proportionnelle au volume. Ainsi, l'utilisation de cette technologie telle qu'elle, n'est pas adaptée à des volumes industriels. L'utilisation de membranes à fibres creuses semblerait alors plus adaptée. Les débits d'H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> injectés étant très faibles dans cette thèse, l'utilisation de cette technique pour le recyclage des fumées de cokerie reste envisageable, mais elle est conditionnée par les performances obtenues lors de l'optimisation du système d'injection de gaz.







# Bibliographie

- Achkari-Begdouri, A. and P. R. Goodrich (1992). Rheological properties of moroccan dairy cattle manure. *Bioresource Technology* 40(2), 149–156. (document), 1.2, 1.2, 1.5, 1.3.5, 3.1, 3.3.2.1
- ADEME (2006, Aout). La methanisation a la ferme. (document), 1.3
- AILE (2011, Juin). Guide de suivi de la biologie sur une unite de methanisation agricole. 5.2, 5.2, 5.3.1, 5.3.2
- Ait-Kadi, A., P. Marchal, L. Choplin, A.-S. Chrissemant, and M. Bousmina (2002). Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 80(6), 1166–1174. 2.1.2.1, 3.2.2
- Allonneau, C., E. Olmos, S. Guyot, E. Ferret, P. Gervais, and R. Cachon (2015). Hydrodynamic characterization of a new small-scale reactor mixed by a magnetic bar. *Biochemical Engineering Journal* 96, 29–37. 3.2.3.4
- ATEE (2015, Novembre). Etat des lieux de la filiere biogaz en france. 1.1.1.2
- Aucordonnier, B. (2013, Novembre). Methanisation de fumiers bovin et volaille. 5.2
- Barrer, R. and H. Chio (1965). Solution and diffusion of gases and vapors in silicone rubber membranes. In *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, Volume 10, pp. 111–138. Wiley Online Library. 4.1.1.2
- Bassani, I., P. G. Kougiyas, L. Treu, and I. Angelidaki (2015). Biogas upgrading via hydrogenotrophic methanogenesis in two-stage continuous stirred tank reactors at mesophilic and thermophilic

conditions. *Environmental Science & Technology* 49(20), 12585–12593. (document), 1.6.1.1, 1.7, 1.6.1.2, 1.6.1.5, 1.6.2, 1.6.2.2, 5.3.1, 5.4.2.2, 5.4.2.2

Bastide, G. (2013, Avril). Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation. (document)

Bastide, G. (2015, Février). Méthanisation. 1.1.1.1, 1.1.1.3

Battistel, M.-N. (2014, Octobre). *Loi des finances pour 2015*, Volume III : Ecologie, développement et mobilité durables. 1.1

Baudez, J.-C., R. K. Gupta, N. Eshtiaghi, and P. Slatter (2013). The viscoelastic behaviour of raw and anaerobic digested sludge : strong similarities with soft-glassy materials. *Water Research* 47(1), 173–180. 3.3.2.1

Beeton, S., H. Millward, B. Bellhouse, A. Nicholson, N. Jenkins, and C. Knowles (1991). Gas transfer characteristics of a novel membrane bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering* 38(10), 1233–1238. (document), 1.6.1.4, 1.6.1.4, 1.35, 1.6.1.4, 4.1.2.1, 4.2.2.4

Bergmann, I., K. Mundt, M. Sontag, I. Baumstark, E. Nettmann, and M. Klocke (2010). Influence of dna isolation on q-pcr-based quantification of methanogenic archaea in biogas fermenters. *Systematic and Applied Microbiology* 33(2), 78–84. 1.5.1.2, 1.6

Bertrand, F., P. Tanguy, E. B. De La Fuente, and P. Carreau (1999). Numerical modeling of the mixing flow of second-order fluids with helical ribbon impellers. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 180(3), 267–280. 1.3.6

Bhide, B. and S. Stern (1991). Permeability of silicone polymers to hydrogen. *Journal of Applied Polymer Science* 42(9), 2397–2403. 4.2.2.4

Borole, A. P., K. T. Klasson, W. Ridenour, J. Holland, K. Karim, and M. H. Al-Dahhan (2006). Methane production in a 100-l upflow bioreactor by anaerobic digestion of farm waste. In *Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, pp. 887–896. Springer. (document), 1.4, 1.21

- Bridgeman, J. (2012). Computational fluid dynamics modelling of sewage sludge mixing in an anaerobic digester. *Advances in Engineering Software* 44(1), 54–62. (document), 1.2, 1.3.5, 1.16, 1.17, 1.4, 3.1, 3.3.2.2
- Cardinali-Rezende, J., L. F. Colturato, T. D. Colturato, E. Chartone-Souza, A. M. Nascimento, and J. L. Sanz (2012). Prokaryotic diversity and dynamics in a full-scale municipal solid waste anaerobic reactor from start-up to steady-state conditions. *Bioresource Technology* 119, 373–383. 1.5, 1.5.1.1, 1.5.1.2
- Cardinali-Rezende, J., R. B. Debarry, L. F. Colturato, E. V. Carneiro, E. Chartone-Souza, and A. M. Nascimento (2009). Molecular identification and dynamics of microbial communities in reactor treating organic household waste. *Applied Microbiology and Biotechnology* 84(4), 777–789. 1.5, 1.5.1.1, 1.5.1.2
- Carreau, P., R. Chhabra, and J. Cheng (1993). Effect of rheological properties on power consumption with helical ribbon agitators. *AIChE journal* 39(9), 1421–1430. 1.3.6, 3
- Chachkhiani, M., P. Dabert, T. Abzianidze, G. Partskhaladze, L. Tsiklauri, T. Dudaury, and J. Gordon (2004). 16s rDNA characterisation of bacterial and archaeal communities during start-up of anaerobic thermophilic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology* 93(3), 227–232. 5.3.2
- Chapron, T. (2014, Decembre). Le biogaz en France et en Allemagne, une comparaison. Office Franco-allemand pour les énergies renouvelables. 1.1.1.2
- Chen, Y. (1986). Rheological properties of sieved beef-cattle manure slurry : Rheological model and effects of temperature and solids concentration. *Agricultural Wastes* 15(1), 17–33. (document), 1.2, 1.2, 1.6, 1.2, 3, 3.1, 4, 5.1
- Chouari, R., D. Le Paslier, P. Daegelen, C. Dauga, J. Weissenbach, and A. Sghir (2010). Molecular analyses of the microbial community composition of an anoxic basin of a municipal wastewater treatment plant reveal a novel lineage of proteobacteria. *Microbial Ecology* 60(2), 272–281. 1.5.1.1

- Conrad, R., T. Phelps, and J. Zeikus (1985). Gas metabolism evidence in support of the juxtaposition of hydrogen-producing and methanogenic bacteria in sewage sludge and lake sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 50(3), 595–601. 3.3.3
- Delaplace, G. and R. Guerin (2006). Melange des produits pateux : Caracteristiques d'un systeme agite. *Techniques de l'Ingenieur. Agroalimentaire 2*(F3350). 2.2.1
- Delfosse, P. (2010, Février). Microbiologie de la digestion anaérobie. 1.1.2.1
- Desplanches, H. and J.-L. Chevalier (1999). Melange des milieux pateux de rheologie complexe : pratique. *Techniques de l'Ingenieur. Genie des Procedes 4*, J3861–1. 4.2.1.3, 4.2.1.3
- Díaz, I., C. Pérez, N. Alfaro, and F. Fdz-Polanco (2015). A feasibility study on the bioconversion of co<sub>2</sub> and h<sub>2</sub> to biomethane by gas sparging through polymeric membranes. *Bioresource Technology* 185, 246–253. 1.6.1.3, 4.2.2.4, 5.4.2.1, 5.8.2
- Dieulot, J.-Y., G. Delaplace, R. Guerin, J.-P. Brienne, and J.-C. Leuliet (2002). Laminar mixing performances of a stirred tank equipped with helical ribbon agitator subjected to steady and unsteady rotational speed. *Chemical Engineering Research and Design* 80(4), 335–344. 1.3.6
- Dolfing, J. (1992). The energetic consequences of hydrogen gradients in methanogenic ecosystems. *FEMS Microbiology Letters* 101(3), 183–187. 3.3.3
- El-Mashad, H. M., W. K. Van Loon, G. Zeeman, and G. P. Bot (2005). Rheological properties of dairy cattle manure. *Bioresource Technology* 96(5), 531–535. 1.2, 1.2, 3.1
- Elnekave, M., N. Tufekci, S. Kimchie, G. Shelef, et al. (2006). Tracing the mixing efficiency of a primary mesophilic anaerobic digester in a municipal wastewater treatment plant. In *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 15, pp. 1098–1105. Parlar Scientific Publications. 1.3
- Fleming, J. G. (2002). Novel simulation of anaerobic digestion using computational fluid dynamics. 1.3.2

- Fratesi, S. E., F. L. Lynch, B. L. Kirkland, and L. R. Brown (2004). Effects of sem preparation techniques on the appearance of bacteria and biofilms in the carter sandstone. *Journal of Sedimentary Research* 74(6), 858–867. 5.8.2.2
- Garcia, S. L., K. Jangid, W. B. Whitman, and K. Das (2011). Transition of microbial communities during the adaption to anaerobic digestion of carrot waste. *Bioresource Technology* 102(15), 7249–7256. 1.5.1.1, 1.5.3
- Garcia-Robledo, E., L. D. Ottosen, N. V. Voigt, M. Kofoed, and N. P. Revsbech (2016). Micro-scale h<sub>2</sub>-co<sub>2</sub> dynamics in a hydrogenotrophic methanogenic membrane reactor. *Frontiers in Microbiology* 7. 5.4.2.3, 5.6.2.1, 5.7, 5.8.2.3
- Ghorbanian, M., R. M. Lupitskyy, J. V. Satyavolu, and R. E. Berson (2014). Impact of supplemental hydrogen on biogas enhancement and substrate removal efficiency in a two-stage expanded granular sludge bed reactor. *Environmental Engineering Science* 31(5), 253–260. 5.1
- Goberna, M., M. Gadermaier, C. García, B. Wett, and H. Insam (2010). Adaptation of methanogenic communities to the cofermentation of cattle excreta and olive mill wastes at 37 c and 55 c. *Applied and Environmental Microbiology* 76(19), 6564–6571. 1.5.1.2, 1.5.2.2
- GRDF (2017). Injections de biométhane : la révolution du gaz vert est en marche! 1.1.1.2
- Guo, J., Y. Peng, B.-J. Ni, X. Han, L. Fan, and Z. Yuan (2015). Dissecting microbial community structure and methane-producing pathways of a full-scale anaerobic reactor digesting activated sludge from wastewater treatment by metagenomic sequencing. *Microbial Cell Factories* 14(1), 33. (document), 1.5, 1.22, 1.5.1.1, 1.26, 1.5.3, 1.30
- Hao, L., F. Lü, L. Li, Q. Wu, L. Shao, and P. He (2013). Self-adaption of methane-producing communities to ph disturbance at different acetate concentrations by shifting pathways and population interaction. *Bioresource Technology* 140, 319–327. 5.6.2.1
- Henzler, H.-J. and D. Kauling (1993). Oxygenation of cell cultures. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 9(2), 61–75. 1.6.1.4, 1.6.1.4, 4.1.2.1

- Henzler, H.-J., K. Schügerl, and G. Kretzmer (2000). *Influence of stress on cell growth and product formation*, Volume 67. Springer Science & Business Media. 3.3.3
- Ho, F. and A. Kwong (1973). Guide to designing special agitators. *Chemical Engineering* 80(17), 94–104. 3.3.2.1
- Hoffmann, R. A., M. L. Garcia, M. Veskivar, K. Karim, M. H. Al-Dahhan, and L. T. Angenent (2008). Effect of shear on performance and microbial ecology of continuously stirred anaerobic digesters treating animal manure. *Biotechnology and Bioengineering* 100(1), 38–48. 1.4, 3.1, 3.3.3
- Jaenicke, S., C. Ander, T. Bekel, R. Bisdorf, M. Dröge, K.-H. Gartemann, S. Jünemann, O. Kaiser, L. Krause, F. Tille, et al. (2011). Comparative and joint analysis of two metagenomic datasets from a biogas fermenter obtained by 454-pyrosequencing. *PloS one* 6(1), e14519. 1.5, 1.23, 1.5.1.1, 1.24
- Jiang, J., J. Wu, S. Poncin, and H. Z. Li (2016). Effect of hydrodynamic shear on biogas production and granule characteristics in a continuous stirred tank reactor. *Process Biochemistry* 51(3), 345–351. 3.3.3
- Ju, D.-H., J.-H. Shin, H.-K. Lee, S.-H. Kong, J.-I. Kim, and B.-I. Sang (2008). Effects of pH conditions on the biological conversion of carbon dioxide to methane in a hollow-fiber membrane biofilm reactor (hf-mbfr). *Desalination* 234(1-3), 409–415. 1.6.1.3
- Kamen, A., C. Chavarie, G. Andre, and J. Archambault (1992). Design parameters and performance of a surface baffled helical ribbon impeller bioreactor for the culture of shear sensitive cells. *Chemical Engineering Science* 47(9-11), 2375–2380. 4.1.2.1
- Kampmann, K., S. Ratering, I. Kramer, M. Schmidt, W. Zerr, and S. Schnell (2012). Unexpected stability of bacteroidetes and firmicutes communities in laboratory biogas reactors fed with different defined substrates. *Applied and Environmental Microbiology* 78(7), 2106–2119. 1.5.1.1

- Kaparaju, P., I. Buendia, L. Ellegaard, and I. Angelidakia (2008). Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure : lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technology* 99(11), 4919–4928. 1.4, 3.1, 3.3.1
- Karaeva, J. V., G. R. Khalitova, D. A. Kovalev, and I. A. Trakhunova (2015). Study of the process of hydraulic mixing in anaerobic digester of biogas plant. *Chemical and Process Engineering* 36(1), 101–112. (document), 1.2, 1.3.3.2, 1.10, 1.3.3.2
- Karakashev, D., D. J. Batstone, and I. Angelidaki (2005). Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Applied and Environmental Microbiology* 71(1), 331–338. (document), 1.5, 1.25, 1.5.1.2
- Karim, K., R. Hoffmann, K. T. Klasson, and M. Al-Dahhan (2005a). Anaerobic digestion of animal waste : Effect of mode of mixing. *Water Research* 39(15), 3597–3606. 1.4, 3.3.3
- Karim, K., R. Hoffmann, T. Klasson, and M. Al-Dahhan (2005b). Anaerobic digestion of animal waste : Waste strength versus impact of mixing. *Bioresource Technology* 96(16), 1771–1781. 1.4
- Karim, K., K. T. Klasson, R. Hoffmann, S. R. Drescher, D. W. DePaoli, and M. Al-Dahhan (2005). Anaerobic digestion of animal waste : Effect of mixing. *Bioresource Technology* 96(14), 1607–1612. 1.4
- Karim, K., G. J. Thoma, and M. H. Al-Dahhan (2007). Gas-lift digester configuration effects on mixing effectiveness. *Water research* 41(14), 3051–3060. 1.2, 1.3.4
- Karim, K., R. Varma, M. Vesvikar, and M. Al-Dahhan (2004). Flow pattern visualization of a simulated digester. *Water Research* 38(17), 3659–3670. 1.3.4, 3.3.2.2
- Keshtkar, A., B. Meyssami, G. Abolhamd, H. Ghaforian, and M. K. Asadi (2003). Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology* 87(1), 113–124. 1.3
- Kim, S., K. Choi, and J. Chung (2013). Reduction in carbon dioxide and production of methane by biological reaction in the electronics industry. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(8), 3488–3496. 1.6

- Klocke, M., P. Mähnert, K. Mundt, K. Souidi, and B. Linke (2007). Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate. *Systematic and Applied Microbiology* 30(2), 139–151. 1.5.1.1
- Klocke, M., E. Nettmann, I. Bergmann, K. Mundt, K. Souidi, J. Mumme, and B. Linke (2008). Characterization of the methanogenic archaea within two-phase biogas reactor systems operated with plant biomass. *Systematic and Applied Microbiology* 31(3), 190–205. 1.5.1.2, 1.5.3
- Kougias, P. G., L. Treu, D. P. Benavente, K. Boe, S. Campanaro, and I. Angelidaki (2017). Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems. *Bioresource Technology* 225, 429–437. (document), 1.33, 1.6.1.3, 1.6.1.5, 1.6.2.1, 1.6.2.2, 1.6.2.3, 5.6.2.3
- Krause, L., N. N. Diaz, R. A. Edwards, K.-H. Gartemann, H. Kromeke, H. Neuweger, A. Puhler, K. J. Runte, A. Schlüter, J. Stoye, et al. (2008). Taxonomic composition and gene content of a methane-producing microbial community isolated from a biogas reactor. *Journal of Biotechnology* 136(1), 91–101. 1.5.1.2, 1.6
- Kundu, K., I. Bergmann, M. Klocke, S. Sharma, and T. R. Sreekrishnan (2014). Influence of hydrodynamic shear on performance and microbial community structure of a hybrid anaerobic reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89(3), 462–470. 3.3.3
- Landry, H., C. Laguë, and M. Roberge (2004). Physical and rheological properties of manure products. *Applied Engineering in Agriculture* 20(3), 277. 1.2
- Latha, S., D. Borman, and P. Sleight (2009). Cfd multiphase modelling for evaluation of gas mixing in an anaerobic digester. Leeds. 1.2, 1.3.4, 3.3.2.2
- Lebranchu, A., S. Delaunay, P. Marchal, F. Blanchard, S. Pacaud, M. Fick, and E. Olmos (2017). Impact of shear stress and impeller design on the production of biogas in anaerobic digesters. *Bioresource Technology*. 3, 5.5.1
- Lebuhn, M., A. Hanreich, M. Klocke, A. Schlüter, C. Bauer, and C. M. Pérez (2014). Towards molecular biomarkers for biogas production from lignocellulose-rich substrates. *Anaerobe* 29, 10–21. 1.5.2.1

- Lecker, B., L. Illi, A. Lemmer, and H. Oechsner (2017). Biological hydrogen methanation—a review. *Bioresource Technology*. (document)
- Lee, C.-L., H. L. Chapman, M. E. Cifuentes, K. M. Lee, L. D. Merrill, K. L. Ulman, and K. Venkataraman (1988). Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes. *Journal of membrane science* 38(1), 55–70. 4.1.1.2
- Lee, S.-H., H.-J. Kang, Y. H. Lee, T. J. Lee, K. Han, Y. Choi, and H.-D. Park (2012). Monitoring bacterial community structure and variability in time scale in full-scale anaerobic digesters. *Journal of Environmental Monitoring* 14(7), 1893–1905. 1.5, 1.5.1.1
- Li, J., J. Rui, Z. Pei, X. Sun, S. Zhang, Z. Yan, Y. Wang, X. Liu, T. Zheng, and X. Li (2014). Straw-and slurry-associated prokaryotic communities differ during co-fermentation of straw and swine manure. *Applied Microbiology and Biotechnology* 98(10), 4771–4780. 1.5.1.1
- Lindmark, J., P. Eriksson, and E. Thorin (2014). The effects of different mixing intensities during anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management* 34(8), 1391–1397. 3.3.1
- Liu, F., S. Wang, J. Zhang, J. Zhang, X. Yan, H. Zhou, G. Zhao, and Z. Zhou (2009). The structure of the bacterial and archaeal community in a biogas digester as revealed by denaturing gradient gel electrophoresis and 16s rdna sequencing analysis. *Journal of Applied Microbiology* 106(3), 952–966. 1.5.1.2
- Lopez-Jimenez, P. A., J. Escudero-Gonzalez, T. M. Martinez, V. F. Montanana, and C. Gualtieri (2015). Application of cfd methods to an anaerobic digester : The case of ontinyent wwtp, valencia, spain. *Journal of Water Process Engineering* 7, 131–140. (document), 1.2, 1.3.3.2, 1.3.3.2, 1.4
- Low, S., R. Parthasarathy, P. Slatter, and N. Eshtiaghi (2012). Hydrodynamics study sludge in anaerobic digesters. *Chemical Engineering Transactions* 29, 1321–1326. 3.1, 3.3.2.2

- Lu, X., S. Rao, Z. Shen, and P. K. Lee (2013). Substrate induced emergence of different active bacterial and archaeal assemblages during biomethane production. *Bioresource Technology* 148, 517–524. 1.1.2.1, 1.5, 1.5.1.1
- Lucas, R., A. Kuchenbuch, I. Fetzter, H. Harms, and S. Kleinstüber (2015). Long-term monitoring reveals stable and remarkably similar microbial communities in parallel full-scale biogas reactors digesting energy crops. *FEMS Microbiology Ecology* 91(3), fiv004. 1.5.1.2
- Luo, G. and I. Angelidaki (2012). Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnology and Bioengineering* 109(11), 2729–2736. (document), 1.6.1.1, 1.6.1.2, 1.6.1.2, 1.8, 1.6.1.2, 1.32, 1.6.1.5, 1.6.2.2, 4, 5.6.2.3
- Luo, G. and I. Angelidaki (2013a). Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of h<sub>2</sub> : process performance and microbial insights. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97(3), 1373–1381. (document), 1.6.1.2, 1.6.1.2, 1.9, 1.6.1.3, 1.6.1.5, 1.6.2.2, 5.4.1, 5.4.2.2, 5.4.2.2
- Luo, G. and I. Angelidaki (2013b). Hollow fiber membrane based h<sub>2</sub> diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97(8), 3739–3744. 1.6.1.3, 1.6.1.5, 5.4.2.2, 5.4.2.3, 5.8.2
- Luo, G., S. Johansson, K. Boe, L. Xie, Q. Zhou, and I. Angelidaki (2012a). Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 109(4), 1088–1094. (document), 1.6.1.2, 1.6.1.2, 1.31, 1.6.1.3, 1.6.1.5, 5.1, 5.4.1
- Luo, G., S. Johansson, K. Boe, L. Xie, Q. Zhou, and I. Angelidaki (2012b). Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 109(4), 1088–1094. 5.4.2.2, 5.4.2.2
- Luttman, R., P. Florek, and W. Preil (1994). Silicone-tubing aerated bioreactors for somatic embryo production. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture* 39(2), 157–170. 1.6.1.4

- Martel, S., X. Desmeules, C. Landry, S. Lavalée, M. Pare, and F. Tremblay (2013, Mars). Valeur fertilisante des digestats de méthanisation. 5.2
- Martinez Mendoza, A., T. Montoya Martinez, V. Fajardo Montanana, and P. A. Lopez Jimenez (2011). Modeling flow inside an anaerobic digester by cfd techniques. In *International Journal of Energy and Environment*, Volume 2, pp. 963–974. International Energy and Environment Foundation. (document), 1.2, 1.3.3.2, 1.3.3.2, 1.11, 1.12
- Meroney, R. N. and P. Colorado (2009). Cfd simulation of mechanical draft tube mixing in anaerobic digester tanks. *Water Research* 43(4), 1040–1050. 1.2
- Metzner, A., R. Feehs, H. L. Ramos, R. Otto, and J. Tuthill (1961). Agitation of viscous newtonian and non-newtonian fluids. *AIChE Journal* 7(1), 3–9. 2.2.1, 3.2.2
- Metzner, A. and R. Otto (1957). Agitation of non-newtonian fluids. *AIChE Journal* 3(1), 3–10. 3.2.2
- Micheau, F. et al. (1991). *Conception et étude d'un bioreacteur pour fermentations en milieu visqueux Application a la production de scleroglucane*. Ph. D. thesis. 1.3.6
- Moletta, R. (2003). Le biogaz à la ferme. Technical report, Moletta méthanisation. 5.3.1
- Moletta, R. (2008). *La méthanisation*. 1.1.1.1, 5.2
- Moletta, R. (2010). Analyses des digestats produits en savoir et haute-savoie. 5.3.1
- Monteith, H. D. and J. P. Stephenson (1981). Mixing efficiencies in full-scale anaerobic digesters by tracer methods. *Journal Water Pollution Control Federation*, 78–84. 1.3
- Montero, B., J. Garcia-Morales, D. Sales, and R. Solera (2008). Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 99(8), 3233–3243. 1.5.3, 5.3.2
- Muhammad Nasir, I., M. Ghazi, T. Idaty, R. Omar, and W. A. Wan Abd Karim Ghani (2017). Anaerobic batch digestion of cattle manure under various oscillatory flow mixing. *Pertanika Journal of Science & Technology* 25(1). 3.3.1

- Nagata, S., M. Nishikawa, H. Tada, and S. Gotoh (1971). Power consumption of mixing impellers in pseudoplastic liquids. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 4(1), 72–76. 3.3.2.1
- Nelson, M. C., M. Morrison, and Z. Yu (2011). A meta-analysis of the microbial diversity observed in anaerobic digesters. *Bioresource Technology* 102(4), 3730–3739. 1.5
- Nettmann, E., I. Bergmann, K. Mundt, B. Linke, and M. Klocke (2008). Archaea diversity within a commercial biogas plant utilizing herbal biomass determined by 16s rdna and mcra analysis. *Journal of Applied Microbiology* 105(6), 1835–1850. 1.5.1.2, 1.6
- Nguyen, P. T. (2011). *Contacteurs à membranes denses pour les procedes d'absorption gaz-liquide intensifies. Application a la capture du CO2 en post combustion*. Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine. 1.6.1.4, 1.6.1.4, 4.2.2.4
- Noike, T., G. Endo, J.-E. Chang, J.-I. Yaguchi, and J.-I. Matsumoto (1985). Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering* 27(10), 1482–1489. 3.3.3
- Paul, E. L., V. A. Atiemo-Obeng, and S. M. Kresta (2004). *Handbook of industrial mixing : science and practice*. John Wiley & Sons. 3.3.2.2
- Piehl, G.-W., J. Berlin, C. Mollenschott, and J. Lehmann (1988). Growth and alkaloid production of a cell suspension culture of thalictrum rugosum in shake flasks and membrane-stirrer reactors with bubble free aeration. *Applied Microbiology and Biotechnology* 29(5), 456–461. 1.6.1.4
- Ritari, J., K. Koskinen, J. Hultman, J. M. Kurola, M. Kymäläinen, M. Romantschuk, L. Paulin, and P. Auvinen (2012). Molecular analysis of meso-and thermophilic microbiota associated with anaerobic biowaste degradation. *BMC Microbiology* 12(1), 121. 1.5.2.2
- Rittmann, S. (2015). A critical assessment of microbiological biogas to biomethane upgrading systems. In *Biogas Science and Technology*, pp. 117–135. Springer. (document)
- Riviere, D., V. Desvignes, E. Pelletier, S. Chaussonnerie, S. Guermazi, J. Weissenbach, T. Li, P. Camacho, and A. Sghir (2009). Towards the definition of a core of microorganisms involved in anaerobic digestion of sludge. *The ISME journal* 3(6), 700–714. 1.5.1.1, 1.5.3

- Robb, W. (1968). Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications. *Annals of the New York Academy of Sciences* 146(1), 119–137. 4.1.1.2
- Ros, M., J. de Souza Oliveira, M. D. P. Murcia, M. A. Bustamante, R. Moral, M. D. Coll, A. B. L. Santísima-Trinidad, and J. A. Pascual (2017). Mesophilic anaerobic digestion of pig slurry and fruit and vegetable waste : Dissection of the microbial community structure. *Journal of Cleaner Production*. 1.5.1.1
- Rushton, J. (1950). Power characteristics of mixing impellers part 1. *Chem. Eng. Prog.* 46, 395–404. 3.2.2
- Sajjadi, B., A. A. A. Raman, and R. Parthasarathy (2016). Fluid dynamic analysis of non-newtonian flow behavior of municipal sludge simulant in anaerobic digesters using submerged, recirculating jets. *Chemical Engineering Journal* 298, 259–270. 1.2, 1.3.3.1, 1.3.3.1
- Schluter, A., T. Bekel, N. N. Diaz, M. Dondrup, R. Eichenlaub, K.-H. Gartemann, I. Krahn, L. Krause, H. Krömeke, O. Kruse, et al. (2008). The metagenome of a biogas-producing microbial community of a production-scale biogas plant fermenter analysed by the 454-pyrosequencing technology. *Journal of Biotechnology* 136(1), 77–90. 1.1.2.1, 1.5.1.1, 1.5.1.2
- Smith, A. M., D. Sharma, H. Lappin-Scott, S. Burton, and D. H. Huber (2014). Microbial community structure of a pilot-scale thermophilic anaerobic digester treating poultry litter. *Applied Microbiology and Biotechnology* 98(5), 2321–2334. 1.5
- St-Pierre, B. and A.-D. G. Wright (2014). Comparative metagenomic analysis of bacterial populations in three full-scale mesophilic anaerobic manure digesters. *Applied Microbiology and Biotechnology* 98(6), 2709–2717. 1.1.2.1, 1.5.1.1
- Stafford, D. (1982). The effects of mixing and volatile fatty acid concentrations on anaerobic digester performance. *Biomass* 2(1), 43–55. 1.4
- Sun, L., B. Müller, and A. Schnürer (2013). Biogas production from wheat straw : community structure of cellulose-degrading bacteria. *Energy, Sustainability and Society* 3(1), 15. 1.5.1.1

- Sundberg, C., W. A. Al-Soud, M. Larsson, E. Alm, S. S. Yekta, B. H. Svensson, S. J. Sørensen, and A. Karlsson (2013). 454 pyrosequencing analyses of bacterial and archaeal richness in 21 full-scale biogas digesters. *FEMS Microbiology Ecology* 85(3), 612–626. 1.5
- Szuhaj, M., N. Ács, R. Tengölics, A. Bodor, G. Rákhely, K. L. Kovács, and Z. Bagi (2016). Conversion of h<sub>2</sub> and co<sub>2</sub> to ch<sub>4</sub> and acetate in fed-batch biogas reactors by mixed biogas community : a novel route for the power-to-gas concept. *Biotechnology for Biofuels* 9(1), 102. 1.6.1.3, 5.4.1, 5.6.2.3
- Tecante, A. and L. Choplin (1993). Gas-liquid mass transfer in non-newtonian fluids in a tank stirred with a helical ribbon screw impeller. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 71(6), 859–865. 1.6.1.4, 4.1.2.1, 4.1.2.1
- Terashima, M., R. Goel, K. Komatsu, H. Yasui, H. Takahashi, Y. Li, and T. Noike (2009). Cfd simulation of mixing in anaerobic digesters. *Bioresource Technology* 100(7), 2228–2233. 1.2, 1.3.3.1, 1.3.3.1
- Teurki, R. (2013, Juin). Les effluents d'élevage : mieux les connaitre pour bien les valoriser. 5.8.2.2
- Tian, Z., Y. Zhang, Y. Li, Y. Chi, and M. Yang (2015). Rapid establishment of thermophilic anaerobic microbial community during the one-step startup of thermophilic anaerobic digestion from a mesophilic digester. *Water Research* 69, 9–19. (document), 1.5.2.1, 1.5.2.2, 1.28
- Varma, R. and M. Al-Dahhan (2007). Effect of sparger design on hydrodynamics of a gas recirculation anaerobic bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering* 98(6), 1146–1160. 1.3.4
- Verhoff, F., M. Tenney, and W. Echelberger (1974). Mixing in anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering* 16(6), 757–770. 1.3
- Vesvikar, M. S. and M. Al-Dahhan (2005). Flow pattern visualization in a mimic anaerobic digester using cfd. *Biotechnology and Bioengineering* 89(6), 719–732. (document), 1.2, 1.3.4, 1.13, 3.3.2.2
- Wang, W., L. Xie, G. Luo, Q. Zhou, and I. Angelidaki (2013). Performance and microbial community analysis of the anaerobic reactor with coke oven gas biomethanation and in situ biogas

upgrading. *Bioresource Technology* 146, 234–239. 1.6.1.3, 1.6.1.5, 1.6.2.1, 1.6.2.2, 1.6.2.3, 1.6.2.4, 5.6, 5.6.2.3, 5.8.2

Werner, J. J., D. Knights, M. L. Garcia, N. B. Scalfone, S. Smith, K. Yarasheski, T. A. Cummings, A. R. Beers, R. Knight, and L. T. Angenent (2011). Bacterial community structures are unique and resilient in full-scale bioenergy systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108(10), 4158–4163. 1.5.1.1

Whitaker, S. (1972). Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and for flow in packed beds and tube bundles. *AIChE Journal* 18(2), 361–371. 4.2.1.3

Whitmore, T., D. Lloyd, G. Jones, and T. Williams (1987). Hydrogen-dependent control of the continuous anaerobic digestion process. *Applied Microbiology and Biotechnology* 26(4), 383–388. 3.3.3

Wu, B. (2009). Cfd analysis of mechanical mixing in anaerobic digesters. *Transactions of the ASABE* 52(4), 1371–1382. 1.2, 1.3.5

Wu, B. (2010a). Cfd prediction of mixing time in anaerobic digesters. *Transactions of the ASABE* 53(2), 553–563. 1.2, 1.3.4, 1.3.5

Wu, B. (2010b). Cfd simulation of gas and non-newtonian fluid two-phase flow in anaerobic digesters. *Water Research* 44(13), 3861–3874. 1.3.4

Wu, B. (2010c). Cfd simulation of mixing in egg-shaped anaerobic digesters. *Water Research* 44(5), 1507–1519. (document), 1.2, 1.3.3.1, 1.7, 1.3.3.1, 1.9

Wu, B. (2010d). Computational fluid dynamics investigation of turbulence models for non-newtonian fluid flow in anaerobic digesters. *Environmental Science & Technology* 44(23), 8989–8995. 1.2

Wu, B. (2011). Cfd investigation of turbulence models for mechanical agitation of non-newtonian fluids in anaerobic digesters. *Water Research* 45(5), 2082–2094. 1.2

- Wu, B. (2012a). Computational fluid dynamics study of large-scale mixing systems with side-entering impellers. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics* 6(1), 123–133. (document), 1.2, 1.3.5, 1.20, 3.1
- Wu, B. (2012b). Large eddy simulation of mechanical mixing in anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering* 109(3), 804–812. (document), 1.2, 1.3.5, 1.18, 1.19, 3.1
- Wu, B. (2013). Advances in the use of cfd to characterize, design and optimize bioenergy systems. *Computers and Electronics in Agriculture* 93, 195–208. (document), 1.4
- Wu, B. (2014). Cfd simulation of gas mixing in anaerobic digesters. *Computers and Electronics in Agriculture* 109, 278–286. (document), 1.2, 1.14, 1.3.4, 1.15
- Wu, B. and S. Chen (2008). Cfd simulation of non-newtonian fluid flow in anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering* 99(3), 700–711. (document), 1.2, 1.3.3.1, 1.3.3.1, 1.8, 1.3.3.1, 1.3, 3.3.2.2
- Wyffels, S., S. W. Van Hulle, P. Boeckx, E. I. Volcke, O. V. Cleemput, P. A. Vanrolleghem, and W. Verstraete (2004). Modeling and simulation of oxygen-limited partial nitrification in a membrane-assisted bioreactor (mbr). *Biotechnology and Bioengineering* 86(5), 531–542. (document), 1.6.1.4, 1.34, 1.6.1.4, 4.1.2.1
- Xia, Y., D. I. Massé, T. A. McAllister, C. Beaulieu, G. Talbot, Y. Kong, and R. Seviour (2011). In situ identification of keratin-hydrolyzing organisms in swine manure inoculated anaerobic digesters. *FEMS Microbiology Ecology* 78(3), 451–462. 1.5.1.1
- Yang, S., H. V. Phan, H. Bustamante, W. Guo, H. H. Ngo, and L. D. Nghiem (2017). Effects of shearing on biogas production and microbial community structure during anaerobic digestion with recuperative thickening. *Bioresource Technology* 234, 439–447. 3.3.3
- Youngsukkasem, S., K. Chandolias, and M. J. Taherzadeh (2015). Rapid bio-methanation of syngas in a reverse membrane bioreactor : Membrane encased microorganisms. *Bioresource Technology* 178, 334–340. 5.6

- Zakrzewski, M., A. Goesmann, S. Jaenicke, S. Jünemann, F. Eikmeyer, R. Szczepanowski, W. A. Al-Soud, S. Sørensen, A. Pühler, and A. Schlüter (2012). Profiling of the metabolically active community from a production-scale biogas plant by means of high-throughput metatranscriptome sequencing. *Journal of Biotechnology* 158(4), 248–258. 1.5
- Zhang, H. and A. Cloud (2006). The permeability characteristics of silicone rubber. In *Proceedings of 2006 SAMPE Fall Technical Conference*. 4.2.2.1, 4.2.2.4
- Zhu, C., J. Zhang, Y. Tang, X. Zhengkai, and R. Song (2011). Diversity of methanogenic archaea in a biogas reactor fed with swine feces as the mono-substrate by mcra analysis. *Microbiological Research* 166(1), 27–35. 1.5.1.2, 1.6
- Ziganshin, A. M., J. Liebetrau, J. Proter, and S. Kleinsteuber (2013). Microbial community structure and dynamics during anaerobic digestion of various agricultural waste materials. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97(11), 5161–5174. (document), 1.5.1.1, 1.5.1.1, 1.27, 1.5.2.2, 1.29
- Ziganshin, A. M., T. Schmidt, F. Scholwin, O. N. Ilinskaya, H. Harms, and S. Kleinsteuber (2011). Bacteria and archaea involved in anaerobic digestion of distillers grains with solubles. *Applied Microbiology and Biotechnology* 89(6), 2039–2052. 1.5







# Annexe



**Bureau Veritas**  
Service Maîtrise des Risques  
7, Route de l'Aviation  
54600 VILLERS LES NANCY

Tél 03.83.96.22.88  
Fax 03.83.96.22.55



**BUREAU  
VERITAS**

**ENSAIA**

**ACCOMPAGNEMENT ATEX  
ET RECOMMANDATIONS VIS-A-VIS DU PROJET**

*Création d'un pilote de méthanisation*

**FERME DE LA BOUZULE – CHAMPENOUX (54)**

**Emetteur : Xavier LEFEVRE**

Date d'émission : 19 décembre 2014

Référence : **621 07 82**

Nombre de pages du document : **16 (annexes comprises)**

# Sommaire

1	Introduction .....	3
2	Analyse fonctionnelle au regard de l'Atex.....	4
2.1	Descriptif général.....	4
2.1	Caractéristiques d'explosivité de l'hydrogène .....	4
2.2	Caractéristiques d'explosivité du gaz de méthanisation .....	4
2.3	Tableau de classement.....	7
3	Représentation du zonage .....	9
3.1	Stockage bouteille H <sub>2</sub> .....	9
3.2	Unité gaz (réseau + mélangeur) en amont du méthaniseur .....	9
3.3	Zonage ATEX du méthaniseur.....	10
4	Adéquation du matériel en zone Atex.....	11

## 1 Introduction

Le projet consiste à créer un pilote de méthanisation sur le site de la Bouzule à Champenoux comprenant :

- 1 réacteur de 145 l (production de 1,2 l/h maxi de gaz)
- 1 alimentation en gaz via un rack de bouteilles extérieures (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Le débit d'entrée d'H<sub>2</sub> est de 20 ml/min maxi.

L'Ensaia a confié à Bureau Veritas, une mission d'assistance ATEX à maître d'ouvrage selon le phasage suivant :

- Etape 1 : Assistance conception : Réalisation zonage sur plan avec recommandations vis-à-vis des équipements. Validation DCE
- Etape 2 : Adéquation matériel (avant mise en exploitation)

Cette mission consiste dans un premier temps :

- à identifier les risques d'explosion
- à classer les zones Atex
- à valider les barrières de sécurité existante et éventuellement en proposer des complémentaires en vue de maîtriser les risques d'explosion
- à fixer des spécifications relatives au marquage atex du matériel à mettre en place

### **Avertissement :**

Les avis figurant dans le présent rapport ont été établis sur la base des documents transmis par **l'ENSAIA**.

Le classement des zones et toutes les mesures de réduction des risques choisies sont présentés pour validation par le chef d'entreprise qui reste réglementairement responsable du classement et de la délimitation des zones à risques d'explosion.

Le présent rapport fait suite à la réunion du **17/12/2014**.

### **Interlocuteur ENSAIA :**

Fabrice BLANCHARD – Tél : 06 77 28 36 09  
fabrice.blanchard@univ-lorraine.fr

## 2 Analyse fonctionnelle au regard de l'Atex

### 2.1 Descriptif général

Le projet consiste à créer un pilote de méthanisation comprenant :

- 1 stockage extérieur de bouteilles de gaz extérieures (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Seul l'hydrogène est un gaz inflammable. Il est envisagé d'avoir une bouteille B50.
- une unité gaz comprenant un mélangeur, des vannes et débit-mètre
- un réacteur de méthanisation de 145 l (production de 1,2 l/h de gaz). Le gaz ainsi produit sera relargué à l'extérieur. Il ne sera ni brûlé, ni valorisé.

Le réacteur de méthanisation est équipé :

- d'un mélangeur entraîné par un moteur
- d'une soupape
- de capteurs (T°, pH, COT) et manomètres
- d'une double-enveloppe et d'un condenseur

Dimensions de la salle abritant le pilote : L x l x H = 5,3 x 4 x 2,4 m

Volume = 50 m<sup>3</sup>

### 2.1 Caractéristiques d'explosivité de l'hydrogène

	TAI	LIE/LSE	Groupe de gaz	Classe de température	Densité
H <sub>2</sub>	500°C	4/75 % vol.	IIC	T1	0,07

### 2.2 Caractéristiques d'explosivité du gaz de méthanisation

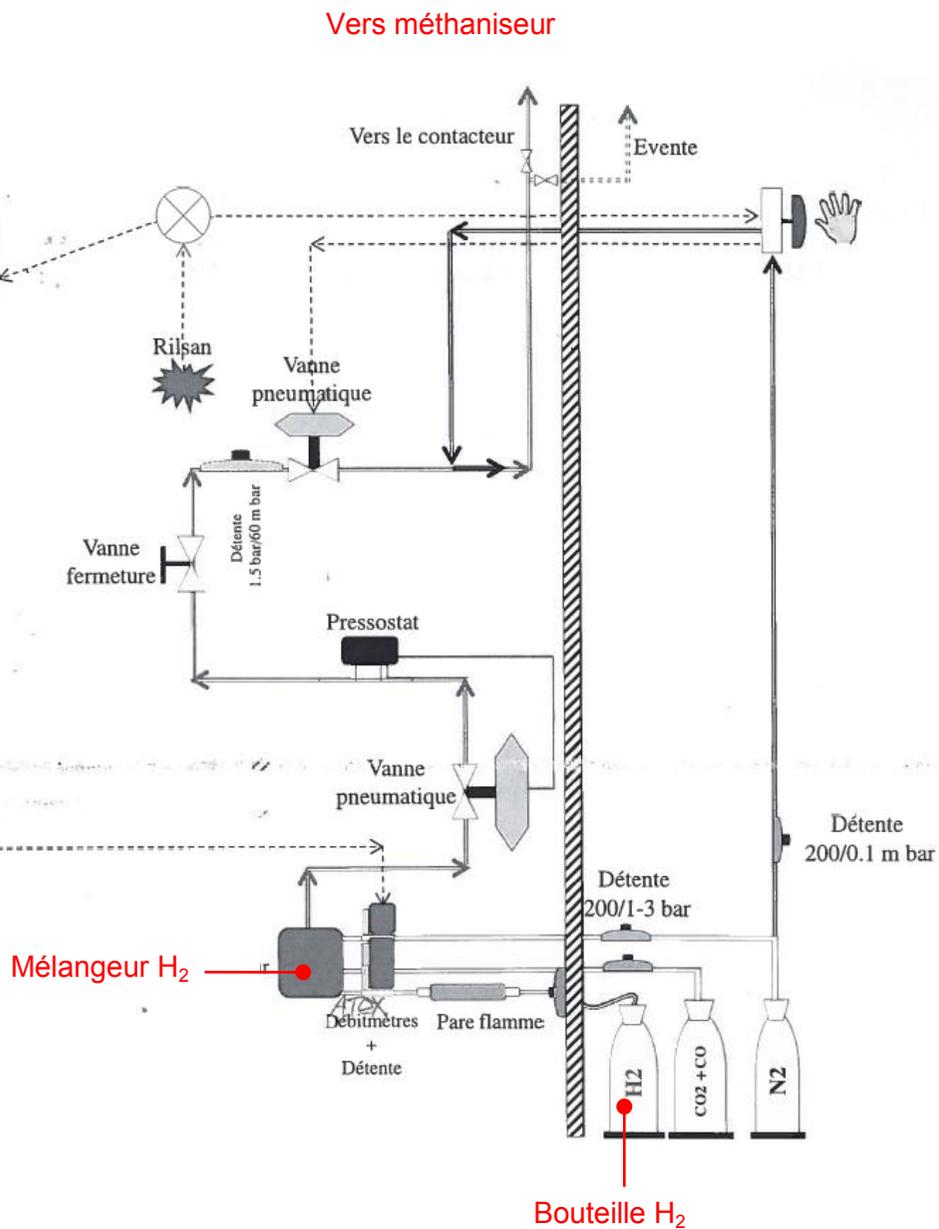
Le risque de formation d'ATEX est lié au gaz issu du pilote de méthanisation.

Le gaz de méthanisation renferme environ 80 % vol. de CH<sub>4</sub> et 20% de CO<sub>2</sub>. A noter la présence en très faible proportion d'hydrogène et CO.

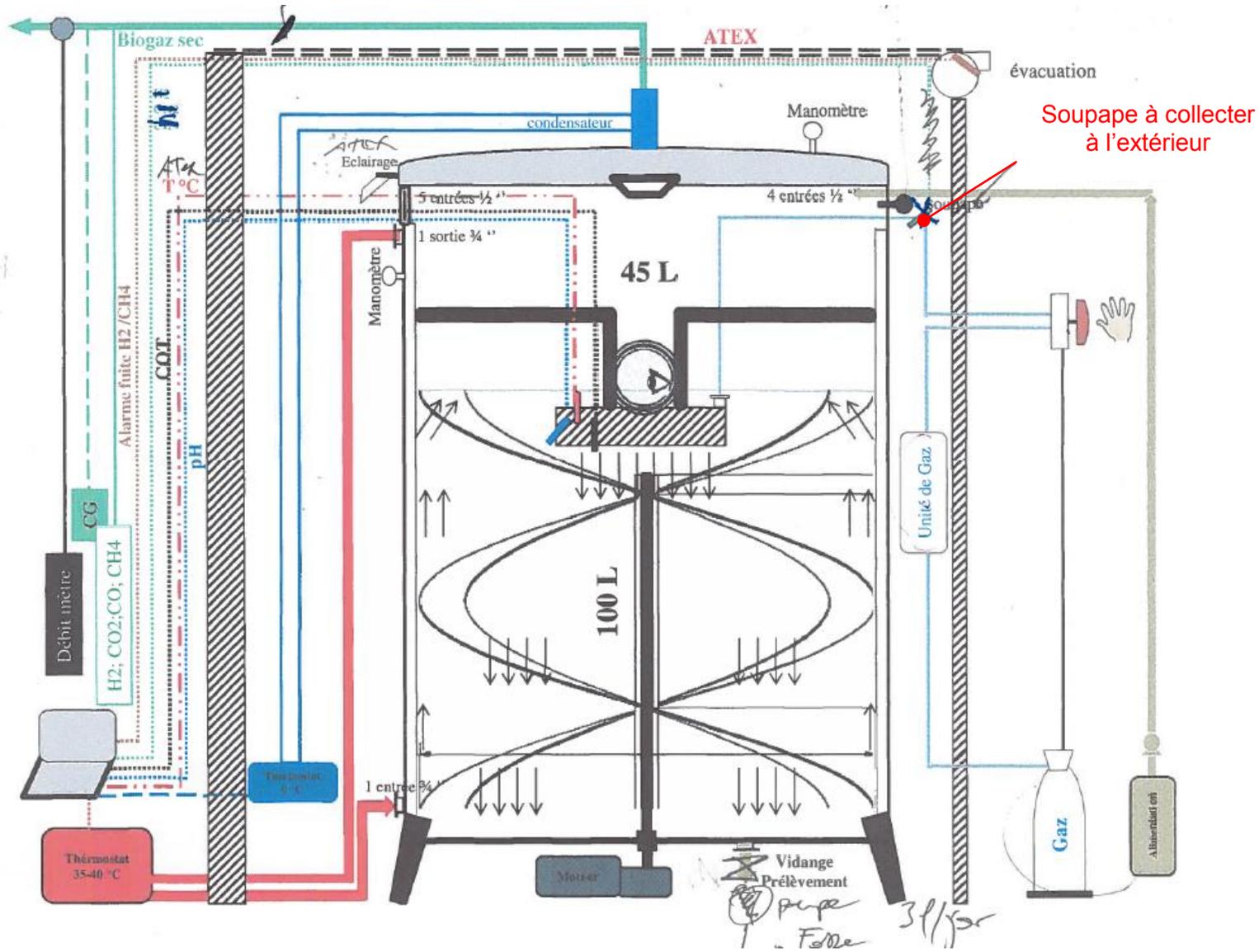
Sur la base de la composition du gaz de méthanisation, nous l'apparentons au méthane.

	TAI	LIE/LSE	Groupe de gaz	Classe de température	Densité
Gaz de méthanisation	537°C	5/15 % vol.	IIA	T1	0,6

**Unité du gaz**



SCHEMA DE L'UNITE GAZ



SCHEMA DU METHANISEUR

### 2.3 Tableau de classement

Nous avons repris et commenté les sources de dégagement listées dans le tableau de classement.

Degrés de dégagement (cf. annexe 1) :

**C** : degré continu – **1<sup>er</sup>** : degré premier – **2<sup>nd</sup>** : degré second

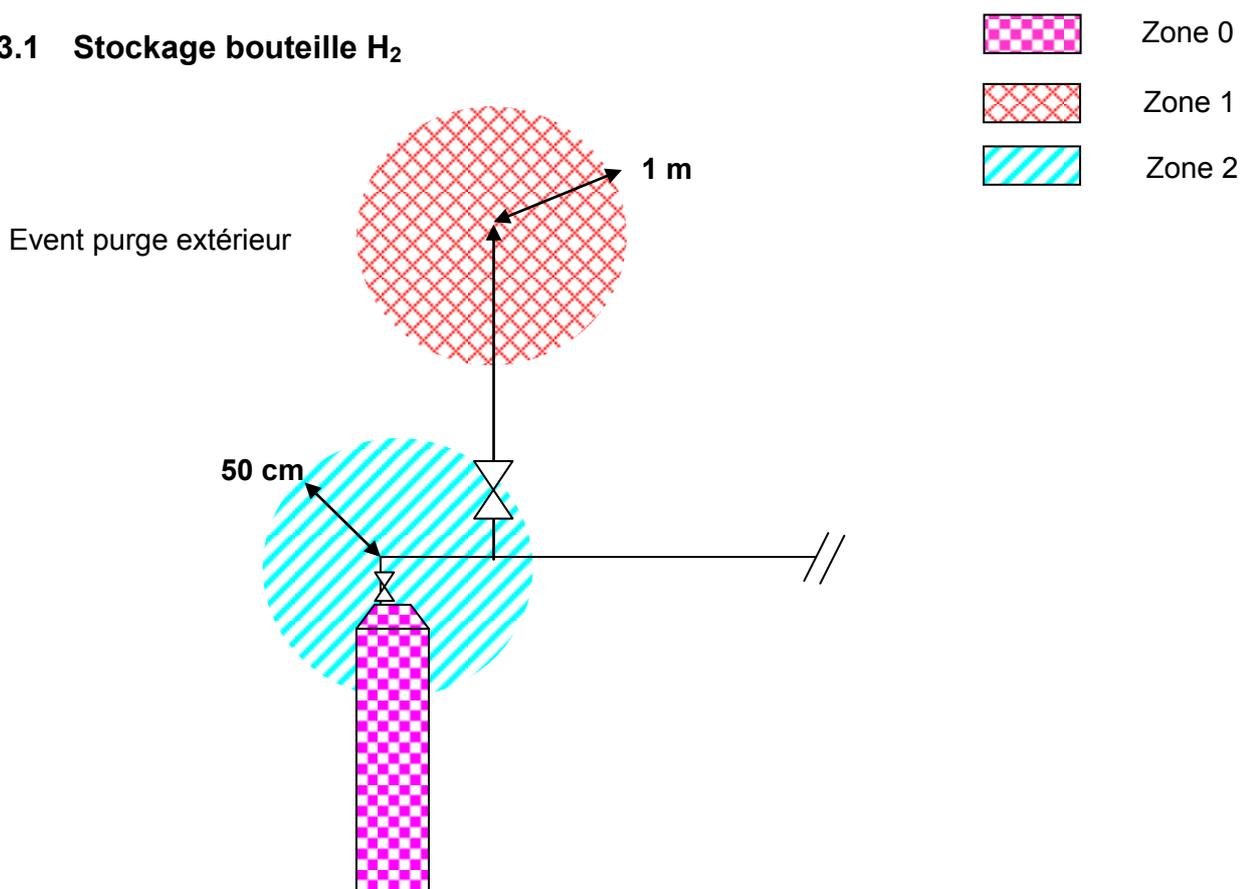
Equipement	Gaz explosible	Source et degré de dégagement	Classement ATEX	Prescriptions vis-à-vis du matériel présent en zone atex (cf. marquage atex au § 4 page 11)	Recommandations/préconisations BV
Bouteille d'hydrogène (B50 stockée à l'extérieur)	H <sub>2</sub> Groupe de gaz : IIC Classe T° : T1	Fuite accidentelle sur robinet ou manodétendeur (2 <sup>nd</sup> )  Echappement occasionnelle lors du raccordement de la bouteille (1 <sup>er</sup> )	Z1 : 50 cm autour du manodétendeur et du robinet de la bouteille  Z2 : 1 m autour du débouché de la soupape  <b>Cf. schéma zonage § 3.1 page 9</b>	Absence de matériel dans les zones ATEX.  En Z1 : Catégorie 2G, IIC, T1  En Z2 : Catégorie 3G, IIC, T1	Le raccordement des bouteilles devra être réalisé par du personnel formé (contrôle étanchéité)  Le débouché de l'évent doit être placé à plus de 2 m de toute ouverture (porte, fenêtre, grille d'aération).  Veiller à stocker la bouteille d'hydrogène raccordée à plus de 50 cm de tout matériel électrique non atex (interrupteur, luminaire...)  Les bouteilles doivent être maintenues verticalement (dans un étrier ou via une chaîne).  Affichage du nom du gaz au-dessus de chaque étrier avec les pictogrammes de dangers
Réseau hydrogène (pression : 1 à 3 b)	H <sub>2</sub> Groupe de gaz : IIC Classe T° : T1	Fuite sur bride ou raccord non soudé (2 <sup>nd</sup> )	Z0 : Intérieur réseau  Z2 : 50 cm autour des brides et raccords vissés  <b>Cf. schéma zonage § 3.2 page 9</b>	Les équipements suivants doivent être atex : - Débit-mètre - instrumentation (pressostat...)  En Z0 (instrumentation) : Catégorie 1G, IIC, T1  En Z2 : Catégorie 3G, IIC, T1	A l'exception des raccordements aux vannes et autres accessoires, le réseau doit être entièrement soudé.  Le réseau doit être réalisé dans les règles de l'art (matériau compatible avec le type de gaz utilisé et résister à la pression maxi d'utilisation) et par des tuyauteurs/soudeurs qualifiés.  Procéder au contrôle préalable d'étanchéité avant la mise en service (exiger un PV d'étanchéité).  Marquage du réseau selon code couleur conventionnelle ou mention du type de gaz et du pictogramme de danger.  Vanne extérieure de coupure gaz  Prévoir une vanne manuelle de coupure extérieure
Unité gaz : Pression gaz amont : 1 à 3b Pression gaz après détente : 60 mb	H <sub>2</sub> pur ou en mélange Groupe de gaz : IIC Classe T° : T1	Présence permanente dans le mélangeur (C)  Fuite sur bride ou raccord non soudé	Z0 : Intérieur mélangeur  Z2 : 50 cm autour des brides et raccords vissés  <b>Cf. schéma zonage § 3.2 page 9</b>	En Z0 (instrumentation) : Catégorie 1G, IIC, T1  En Z2 : Catégorie 3G, IIC, T1	Veiller à l'interconnection/équipotentialité du réseau et des équipements + mise à la terre

Equipement	Gaz explosible	Source et degré de dégagement	Classement ATEX	Prescriptions vis-à-vis du matériel présent en zone atex (cf. marquage atex au § 4 page 11)	Recommandations/préconisations BV
Méthaniseur	H <sub>2</sub> pur ou en mélange  Gaz de méthanisation  Groupe de gaz : IIC  Classe T° : T1	Présence permanente dans le méthaniseur (C)  Fuite au niveau du couvercle (joint torique) et au niveau du palier de l'arbre du mélangeur (2)  Dégazage accidentel au niveau de la vanne de vidange du lisier en pied de méthaniseur (2)	Z0 : Intérieur méthaniseur  Z2 : 50 cm autour du méthaniseur et 50 cm autour de l'orifice de vidange du lisier  Z2 : 1 m autour du débouché de la soupape (tarée à 50 mb)  Z1 : 50 cm autour du débouché à l'extérieur du gaz de méthanisation produit (20 ml/min)  <b>Cf. schéma zonage § 3.3 page 10</b>	Les équipements suivants doivent être atex : - lampe éclairage hublot - mètre - instrumentation (pressostat, pH, détecteur de température <sup>nota1</sup> ...)  <b>Nota1 : Le détecteur de température doit être atex sauf si la sonde est située dans un doigt de gants étanche.</b>  Les équipements électriques secourus (alimentation électrique maintenu même en cas de coupure électrique), doivent être atex. Il s'agit : - du bloc « issue de secours » - de la sirène - de la détection incendie - ventilateur <sup>nota</sup>  Nota 2 : Le ventilateur doit être atex (catégorie 2G – Groupe de gaz : IIC). Si le moteur est situé en dehors de la gaine d'aspiration (en contact avec l'air extrait) il peut être standard mais les pâles doivent être non étincelantes.  Placer la centrale de détection gaz à l'extérieur de la salle abritant le pilote de méthanisation.  Veiller à placer le pilote de méthanisation et le mélangeur à plus de 50 cm de matériel électrique non atex.	Equiper la salle d'une ventilation mécanique en point haut avec 2 vitesses : - vitesse mini permettant de satisfaire au Code du Travail (R-4222-6) qui préconise 60 m <sup>3</sup> /h et par occupant - vitesse maxi permettant un renouvellement de 4 vol. par heure (cf. calcul des concentrations en cas de fuite en annexe 2)  Passage en vitesse maxi en cas de détection de fuite de gaz (via la centrale).  Equiper la salle d'un détecteur de gaz (H <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> ) commandant sur : 1 <sup>er</sup> seuil : 20% de la LIE → alarme et fermeture de l'électrovanne gaz située à l'extérieur 2 <sup>ème</sup> seuil : 50 % de la LIE → coupure électrique générale de la salle ( <b>à l'exception de la ventilation</b> )  <b>Procéder à un calibrage du détecteur d'hydrogène avant la mise en service et ensuite annuellement (+ vérification des asservissements)</b>  Raccorder la soupape à un évent débouchant à l'extérieur.  Le débouché de l'évent doit être placé à plus de 2 m de toute ouverture (porte, fenêtre, grille d'aération).  Afin de supprimer tous risques d'inflammation liés aux parties mécaniques en mouvement à l'intérieur du méthaniseur, il convient de s'assurer : - que la vitesse tangentielle de rotation est inférieure à 1 m/s (norme EN 13463-5) - que les matériaux sont anti-étincelant (inox).  Avec une vitesse de rotation de 10 tour/min et un diamètre de 50 cm, la vitesse circulaire de l'hélice est de 0,26 m/s.  Veiller à l'interconnection du réseau et des équipements + mise à la terre.  Les rilsans reliés au méthaniseur par lesquels transitent les gaz devront passer à l'écart des zones de passage afin d'éviter leur arrachement accidentel. Les raccords de branchement devront être étanches.  Vis-à-vis du risque d'intoxication (gaz comportant du CO et des traces de H <sub>2</sub> S), il conviendra de surveiller l'ambiance de la salle via un détecteur multigaz .

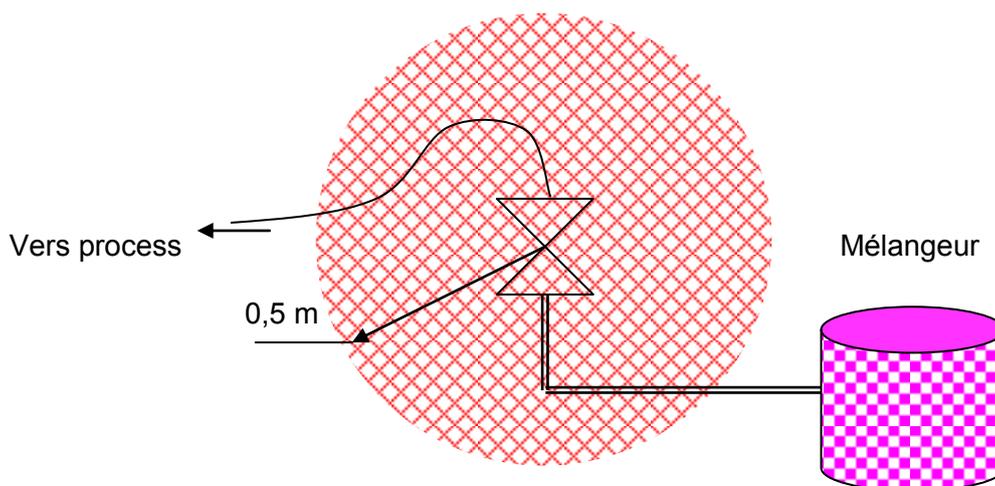
Merci de transmettre les certificats de marquage atex des matériels installés en zone atex.

### 3 Représentation du zonage

#### 3.1 Stockage bouteille H<sub>2</sub>

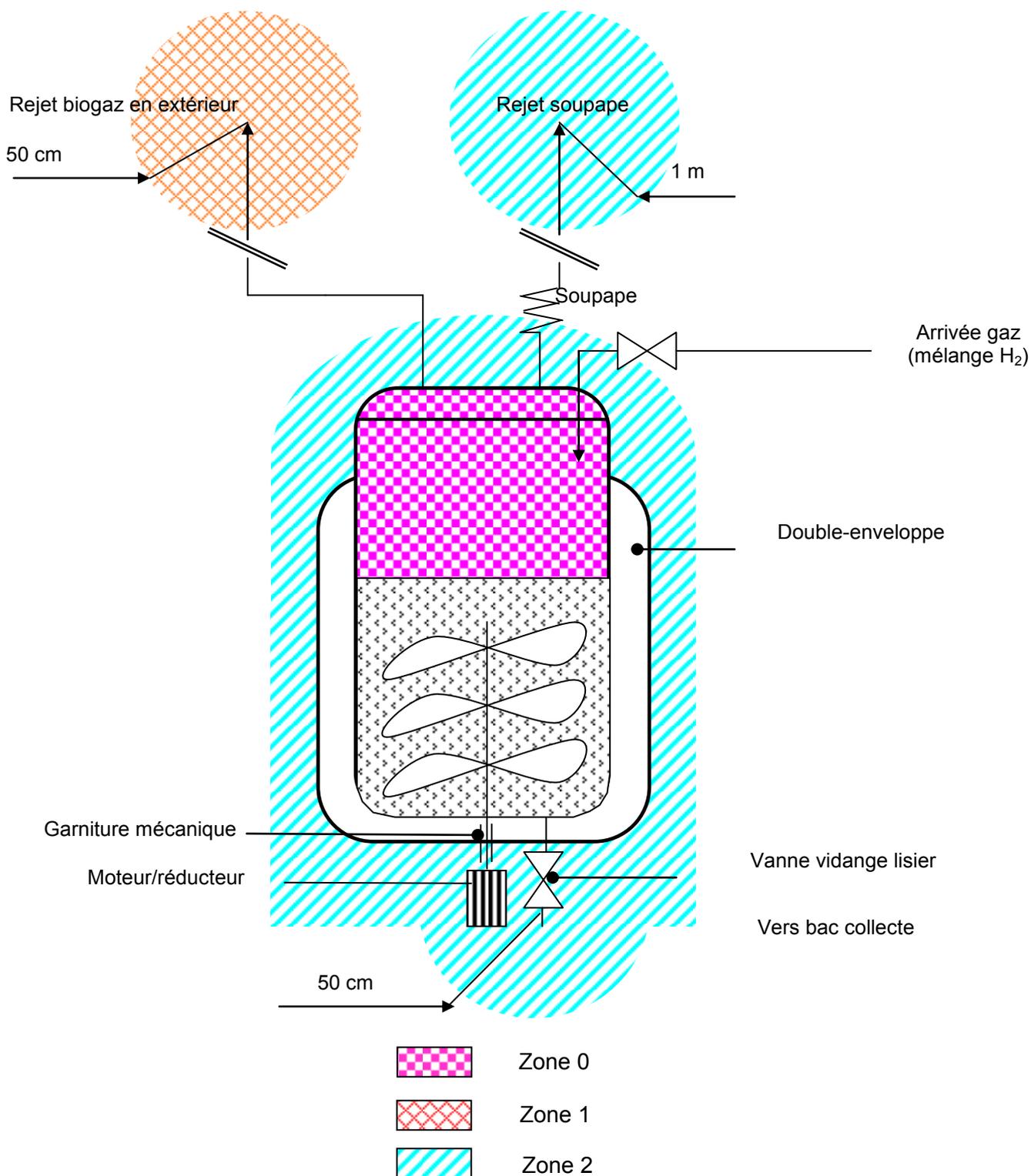


#### 3.2 Unité gaz (réseau + mélangeur) en amont du méthaniseur



**Important : Le laboratoire n'est pas classé en zone ATEX en raison de détecteurs couplés à l'alimentation en gaz et au fonctionnement de la ventilation mécanique (passage en grande vitesse)**

### 3.3 Zonage ATEX du méthaniseur



#### 4 Adéquation du matériel en zone Atex

Les matériels destinés à être placés dans des zones ATEX liées à la présence de vapeurs/ gaz ou poussières inflammables doivent respecter les critères suivants :

##### 1<sup>ère</sup> critère - température de marquage :

Classe de température (CENELEC/CEI) groupe II	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Température maximale de surface	450 °C	300°C	200°C	135°C	100°C	85°C
La température maximale de surface du matériel doit toujours être inférieure à 80 % de la température d'auto-inflammation du produit dans la zone dangereuse.						

Pour les zones atex liées au pilote de méthanisation : Classe de température : T1 (toutes les autres classes sont également valables)

##### 2<sup>ème</sup> critère – groupe de gaz

Pour les zones atex liées au pilote de méthanisation : Groupe de gaz : IIC (IIA et IIB interdits)

##### 3<sup>ème</sup> critère – catégorie de matériel :

La catégorie du matériel est liée au type de zone identifiée.

Pour les gaz :

Zone ATEX	Catégorie de matériel autorisée	Equivalence EPL
0	1G	Ga
1	1G et 2G	Ga et Gb
2	1G, 2G et 3G	Ga, Gb et Gc

Le matériel situé dans les zones de type 0 doit être de catégorie 1 utilisable en atmosphère explosive (marquage CE Ex II 1G). D'un point de vue sécurité, il n'est pas souhaitable d'admettre en zone de type 0. Les seuls matériels électriques acceptables en zone de type 0 sont :

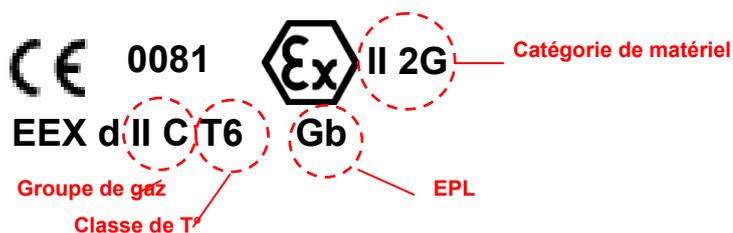
- les systèmes de mesure (détecteur de niveau par exemple) travaillant sous faible tension (sécurité intrinsèque de catégorie « ia »)
- les matériels protégés par un double mode de protection

Le matériel situé dans les zones de type 1 doit être de catégorie 2 ou 1 utilisable en atmosphère explosive (marquage CE Ex II 2 G ou CE Ex II 1 G).

Le matériel électrique situé dans les zones de type 2 doit être de catégorie 3 ou 1 utilisable en atmosphère explosive (marquage CE Ex II 3 G, ou CE Ex II 2 G ou CE Ex II 1 G).

Ce marquage sera complété par toutes les informations utiles et notamment le marquage spécifique des modes de protection, par exemple : Eex d II C T6

Exemple de marquage sur appareillage :



**Pour les poussières :**

Le raisonnement est identique, à l'exception de lettre G qui devient D.

Zone ATEX	Catégorie de matériel autorisée	Equivalence EPL
20	1D	Da
21	1D et 2D	Da et Db
22	1D, 2D et 3D	Da, Db et Dc

Remarque importante : le matériel marqué atex poussière n'est pas adaptée au zone atex gaz et réciproquement. Le matériel apte à être utilisé en zone atex gaz et poussière est marqué GD ou G/D.

Au regard des zones atex identifiées, il convient de s'assurer que les matériels présents dans les zones atex sont marqués atex (accompagnés de certificat de conformité) selon le tableau d'adéquation suivant :

Zone ATEX	Catégorie de matériel requise	Groupe de poussières et classe de température (température maximale de surface)
Z0	1G (2G et 3G interdits)	Groupe de gaz : IIC Classe de T° : T1 (et toutes les autres T2 T6)
Z1	2G (3G interdit)	
Z2	3G	

D'une manière générale, il convient de préciser la règle suivante :

Catégorie de matériel	Matériel concerné	Remarque complémentaire
1G (pour Z0)	Instrumentation/capteurs présents à l'intérieur des réseaux gaz inflammables (H <sub>2</sub> et gaz de méthanisation) et équipements (méthaniseur, mélangeur).	Les sondes et capteurs à l'intérieur doivent être « ia » et reliés à un circuit SI (sécurité intrinsèque). La barrière SI devant être en dehors de la zone ATEX. L'association du capteur et du câble devra faire l'objet d'un calcul de boucle.
3G (pour Z2)	Moteurs, contacteurs, électrovannes, vannes pneumatiques, ventilateur ...	Le méthaniseur sera positionné de manière à ce qu'aucune prise ni matériel électrique soient situés à moins de 50 cm du méthaniseur

# ANNEXES

---

**Annexe 1 : Extrait norme NF EN 60079-10-1 + matrice de classement**

**Annexe 2 : Calcul débit ventilation et concentration maxi de gaz en cas de fuite**

# Annexe 1

## Extrait norme NF EN 60079-10-1 + matrice de classement

Le classement en zones dangereuses s'appuie sur la définition de trois paramètres : le degré de dégagement, le degré de ventilation et la disponibilité de la ventilation.

- *Le degré de dégagement* caractérise la probabilité de présence d'une atmosphère explosive gazeuse (dégagement susceptible ou non de se produire en fonctionnement normal). La norme EN 60079-10-1 : 2009 définit 3 degrés de dégagement : continu, premier et second.
- *La disponibilité d'une ventilation* caractérise le fait qu'elle fonctionne ou non en permanence. Il existe 3 seuils de disponibilité définis par la norme EN 60079-10-1 : 2009 : bonne, assez bonne, médiocre.
- *Le degré de ventilation par rapport à une source de dégagement* : caractérise l'aptitude de la ventilation à diluer un dégagement de gaz ou vapeurs inflammables. Il existe 3 degrés définis par la norme EN 60079-10-1 : 2009 : fort, moyen, faible.

Degré de dégagement	Ventilation						
	Degré						
	Fort		Moyen			Faible	
	Disponibilité						
	Bonne	Assez bonne	Médiocre	Bonne	Assez bonne	Médiocre	Bonne, assez bonne ou médiocre
Continu	(Zone 0 EN) Zone non dangereuse	(Zone 0 EN) Zone 2	(Zone 0 EN) Zone 1	Zone 0	Zone 0 + 2	Zone 0 + 1	Zone 0
Premier	(Zone 1 EN) Zone non dangereuse	(Zone 1 EN) Zone 2	(Zone 1 EN) Zone 2	Zone 1	Zone 1 + 2	Zone 1 + 2	Zone 1 ou zone 0 <sup>(1)</sup>
Second <sup>(2)</sup>	(Zone 2 EN) Zone non dangereuse	(Zone 2 EN) Zone non dangereuse	Zone 2	Zone 2	Zone 2	Zone 2	Zone 1 et même zone 0 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> : sera une zone 0 si la ventilation est si faible et le dégagement tel qu'en pratique une atmosphère explosive soit présente de façon pratiquement permanente (situation proche d'une situation d'absence de ventilation).

<sup>(2)</sup> : la région en zone 2 créée par un dégagement de deuxième degré peut dépasser celle qui est attribuable à un dégagement de premier degré ou de degré continu ; dans ce cas, il convient de prendre la plus grande distance.

EN : zone théorique dont l'étendue serait négligeable dans les conditions normales.

## Annexe 2

### Calcul d'évolution de la concentration en cas de fuite

Volume de la salle =  $50 \text{ m}^3$

#### Cas 1 : Fuite égale au débit nominal de production du méthaniseur

Débit d'extraction  $200 \text{ m}^3/\text{h}$ , soit  $0,056 \text{ m}^3/\text{s}$

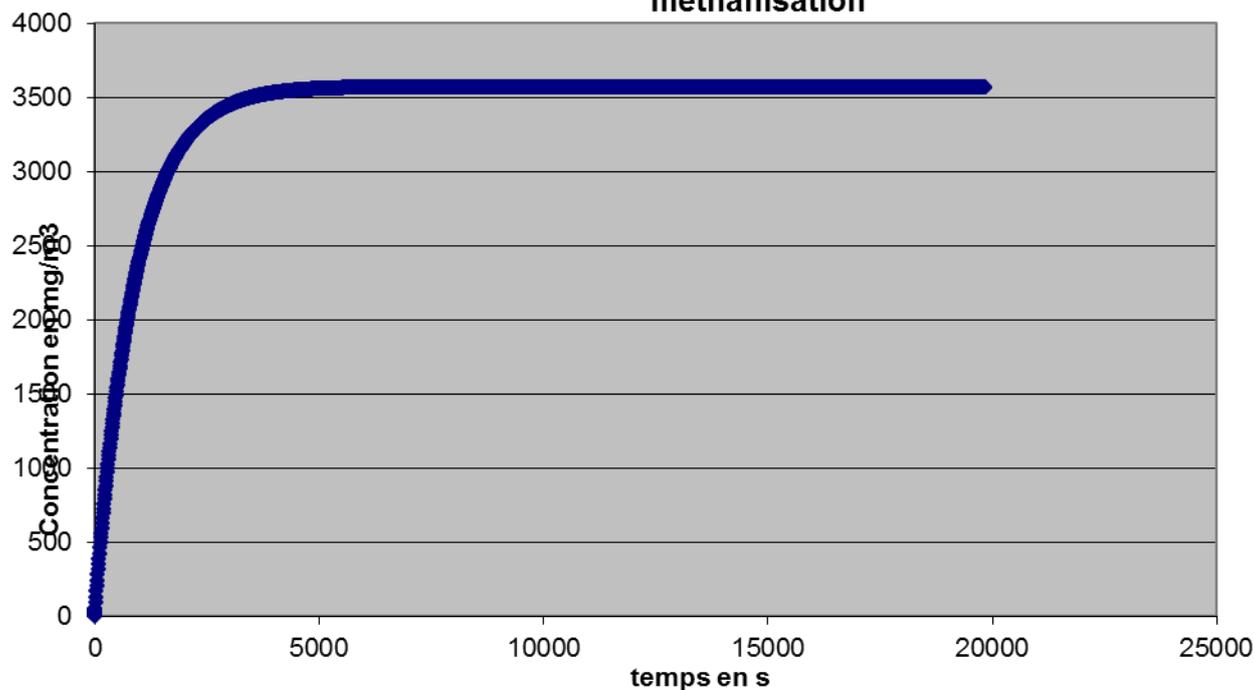
Débit production gaz  $1,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  soit  $0,72 \text{ kg/h}$

LIE du gaz de méthanisation (apparenté au méthane) =  $5 \text{ \% vol.}$  soit  $33 \text{ g/m}^3$

**En cas de fuite et de défaut de ventilation, il faut environ 30 minutes pour atteindre le  $\frac{1}{4}$  de la LIE.**

Afin de rester en-dessous du  $\frac{1}{4}$  de la LIE, il faut un débit d'extraction de **4 volumes par heure** en cas d'une fuite de débit égal à la capacité de production du méthaniseur

**Evolution temporelle de la concentration en gaz de méthanisation**



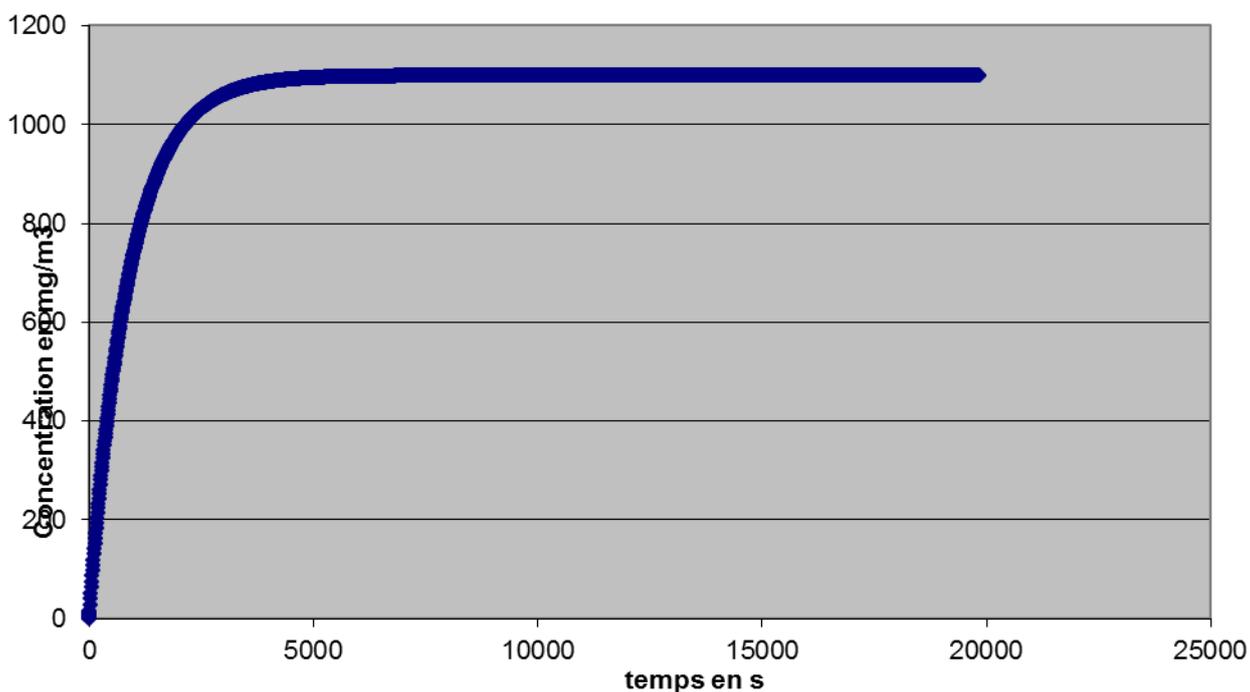
**Cas 2 : Fuite sur raccord vissé**

Débit de fuite sur un raccord vissé (pression 3 b) =  $6,15E-05$  kg/s

Débit d'extraction 200 m<sup>3</sup>/h soit 0,056 m<sup>3</sup>/s

LIE H<sub>2</sub> = 4 % vol. soit 3,3 g/m<sup>3</sup>

**En cas de fuite et de défaut de ventilation, il faut environ 45 minutes pour atteindre le ¼ de la LIE.**

**Evolution temporelle de la concentration en hydrogène****Evolution temporelle de la concentration en hydrogène**

Une ventilation de 200 m<sup>3</sup>/h (soit 4 vol/h) permet de diluer suffisamment l'hydrogène, puisque la concentration maxi rencontrée avoisine 1,2 g/m<sup>3</sup> c'est-à-dire inférieure à la LIE (3,3 g/m<sup>3</sup>)







## **Etude du procédé de méthanation en digesteur anaérobie à l'échelle pilote. Impact du mélange et du transfert gaz-liquide sur les performances de production de biogaz**

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est un processus naturel microbien qui transforme la matière organique en digestat et en biogaz (60 % de CH<sub>4</sub> et 40 % de CO<sub>2</sub>). La méthanation biologique *in-situ* consiste à faire réagir de l'H<sub>2</sub> exogène avec du CO<sub>2</sub> naturellement formé dans le digesteur afin d'augmenter le taux de méthane dans le biogaz. En effet, certains microorganismes, les Archae méthanogènes hydrogénotrophes, consomment le mélange H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> pour former du méthane, réduisant ainsi le taux de CO<sub>2</sub> au profit de celui de CH<sub>4</sub>. Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet VALORCO (Valorisation et réduction des émissions de CO<sub>2</sub> en industries) vise la valorisation des fumées de cokeries par leur injection dans un méthaniseur. En effet, les fumées de cokeries contiennent principalement du H<sub>2</sub>, du CO<sub>2</sub> et du CO. Ces gaz, une fois injectés dans un méthaniseur, pourraient être consommés par des microorganismes spécifiques.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité de l'injection des gaz de cokeries dans un méthaniseur et de quantifier la variation du taux de méthane qui en découle. La difficulté majeure étant le transfert de l'hydrogène présent dans ce gaz, la méthanation par injection d'hydrogène pur a été réalisée dans un premier temps.

Pour cela, un réacteur de 100 L destiné à la méthanation biologique a été conçu. Des études préalables de l'hydrodynamique en réacteur de 2 L ont été menées expérimentalement et par simulation numérique des écoulements afin de définir un mode d'agitation adapté. Les résultats expérimentaux ont montré que l'agitation par un double-ruban hélicoïdal permettait d'accroître la vitesse de production du biogaz de 50 %, par une diminution du temps de mélange dans le réacteur, en comparaison avec un système d'agitation classique. La perméation membranaire à travers un tube en silicone a été utilisée pour l'injection du gaz dans le digestat. Une étude de la perméation membranaire en réacteur de 2 L a permis de designer le support de membrane. En particulier, le débit de gaz pouvant être injecté étant relativement faible par rapport aux débits nécessaires pour la consommation du CO<sub>2</sub> naturellement produit, le support membranaire a dû autoriser une maximisation de la surface membranaire par celle de la longueur du tube.

A l'aide du pilote conçu, une expérimentation d'hydrogénation en continu a été réalisée avant l'injection simultanée d'H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>, le tout ayant fonctionné pendant 152 jours. Le débit d'alimentation de lisier et de soutirage de digestat était de 3,5 L/jour. Pendant le premier mois de fonctionnement, aucune injection de gaz n'a été réalisée. Cette étape de méthanisation, considérée comme référence, a conduit à un débit moyen de 5,0 L/h de production de biogaz composé de 57,5 % en CH<sub>4</sub> et 42,3 % en CO<sub>2</sub>. Une fois ces valeurs stabilisées, l'injection d'hydrogène pur a été réalisée à différents débits (entre 12 et 31 mL/min) et, de manière attendue, le débit global de biogaz est resté constant. Ces injections ont permis d'augmenter le taux de CH<sub>4</sub> de 57,5 à 68,2 % et d'abaisser celui du CO<sub>2</sub> à 31,5 %, ce qui indique que la méthanation biologique est efficace dans ces conditions opératoires. Le taux d'H<sub>2</sub> dans le biogaz étant inférieur à 0,05 %, l'hydrogène injecté est entièrement consommé, validant ainsi le choix de la perméation membranaire comme système d'apport de gaz en milieu visqueux. Cela suggère également que la quantité d'H<sub>2</sub> injectée est limitante : L'injection supplémentaire de CO<sub>2</sub> à 0,21 L/h (proportions des gaz de cokeries) s'est traduite par une augmentation du débit global de biogaz de 5,0 à 5,6 L/h, le surplus de biogaz étant composé de 50 % de CH<sub>4</sub> et 50 % de CO<sub>2</sub>. La composition du biogaz a alors atteint environ 35 % en CO<sub>2</sub> et 65 % en CH<sub>4</sub>. Par la suite, une augmentation du débit d'H<sub>2</sub> à 42 mL/min a permis de consommer l'ensemble du CO<sub>2</sub> injecté.

## **Study of methanation process in pilote-scale anaerobic digester. Impact of mixing and gas-liquid mass transfer on performances of biogaz production**

Methanisation or anaerobic digestion (AD) is a natural microbial process that converts organic matter in biogas (60 % of CH<sub>4</sub> and 40 % of CO<sub>2</sub>) and residual digestate. *In-situ* biological methanation consists in reaction between exogenous H<sub>2</sub> and naturally produced CO<sub>2</sub> in digester in order to increase CH<sub>4</sub> fraction in the total biogas. In fact, in the digester, some hydrogenotrophic methanogen Archaea catalyze the synthesis of CH<sub>4</sub> from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, which induces a reduction in CO<sub>2</sub> portion in favor of CH<sub>4</sub>. This PhD funded by VALORCO (Valorisation et réduction des émissions de CO<sub>2</sub> en industries) project is focused on recycling the Arcelor Mittal coke oven gas by injection into an anaerobic digester. Indeed, coke oven gas are a mixture of H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> that can be used by specific microorganisms.

Therefore, the goal of this work was to study the feasibility of coke oven gas injection in an anaerobic digester, and to assess the consequences on biogas content in CH<sub>4</sub>. Hydrogenation assays were first performed with pure H<sub>2</sub> because H<sub>2</sub> gas-liquid mass transfer was identified as the main issue.

Experiments were performed in a 100 L reactor specially built during this PhD. To reach an adapted design of digester, some preliminary studies about mixing and gas injection were made in 2 L reactor. Cattle manure, a complex viscous fluid was used as substrate for AD. Experimental studies, and Computational Fluid Dynamics studies were also carried out. Experimental results showed that the mixing with a double helical ribbon led to a 50 % higher methane production rate thanks to faster dispersion of substrates, with better homogeneity and shorter mixing times compared to mixing with classical stirrer. A silicon membrane was chosen for gas permeation injection. Experimental studies of permeation made in 2-L reactors combined with computational fluid dynamics studies showed the repartition of H<sub>2</sub> in anaerobic reactor depending on the type of permeation systems. The possible permeation flowrate was relatively low compared to the needs in H<sub>2</sub> to consume the total amount of naturally produced CO<sub>2</sub>. Thus the permeation system was designed to maximize the length of silicone tubing.

Once the bioreactor was built, an AD experiment was performed for 152 days. During the first month, only feeding (cattle manure) and discharge (digestate) of 3.5 L per day were done. Biogas production of 5 L/h was obtained, with a composition of 57.5 % CH<sub>4</sub> and 42.3 % CO<sub>2</sub>. These values were in accordance with previous works using cattle manure as substrate. Different pure hydrogen flowrates (from 12 to 31 mL/min) were tested. As expected, biogas flowrate did not change, since one mole of CO<sub>2</sub> consumed was transformed in one mole of CH<sub>4</sub> produced. However, CH<sub>4</sub> content increased from 57.5 to 68.2 %, resulting in the decrease of CO<sub>2</sub> content from 42.3 to 31.5 %. The results obtained indicated that the biological methanation was efficient at the operational conditions in pilot scale reactor. Only traces of H<sub>2</sub> were measured in the outlet gas (below 0.05 %), indicating that the injected H<sub>2</sub> was fully consumed and that the injection through membrane permeation was an efficient choice. From the results above, the hydrogen injection remained the limiting step. Additional injection of CO<sub>2</sub> at flowrate of 0.21 L/h with H<sub>2</sub> to match the coke oven gas proportions led to an increase in biogas production rate from 5.0 to 5.6 L/h. The excess biogas was composed of 50 % CH<sub>4</sub> and 50 % CO<sub>2</sub>. Finally, gas mixture of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in proportion similar to that from coke oven gas led to an increase in CH<sub>4</sub> content from 57 to 65 %. An increase in H<sub>2</sub> flowrate to 42 mL/min resulted in the total consumption of exogenous CO<sub>2</sub>.