

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

FACULTE DU GENIE DES PROCEDES
DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

EN VUE DE L'OBTENTION
DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES

PAR

M^{me} KHEIREDINE BANI
Epouse OULD LAHOUCINE

THEME

**Digestion anaérobie des rejets d'une unité
de production de lait**

-JURY-

MR. A.H Meniai	Professeur, Université 3 de Constantine	Président
MR M. Bencheikh Lehocine	Professeur, Université 3 de Constantine	Rapporteur
Mme N. Debbache	Professeur, Université 1 de Constantine	Examinatrice
Mme. N. Khellaf	Maitre de conférences, Université de Annaba	Examinatrice
MR.M.Chikhi	Maitre de conférences, Université de Constantine	Examineur
MR. K.Derbal	Maitre de conférences, Ecole polytechnique de Constantine	Examineur

...../...../2016

A mes parents et à toute ma FAMILLE

A la mémoire de mon fils ZAKARIA

A mon adorable fille SERINE

A mon cher mari ADEL KARIM

A ceux qui me sont CHERS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés et d'Environnement (L.I.P.E) du département Génie de l'environnement de la Faculté de Génie des procédés pharmaceutiques de l'Université Constantine 3.

Au terme de ce projet de doctorat, je tiens à adresser mes vifs remerciements à toutes les personnes qui m'ont apporté un soutien durant mes études.

Mes chaleureux remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de recherche, le professeur Bencheikh lehocine mosaab , pour avoir initié ce sujet de recherche, de m'avoir dirigé et encadré pendant presque 6 ans en me faisant profiter de sa compétence dans le domaine, par ses discussions critiques, sa contribution, ses encouragements et ses conseils très utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder.

Ce travail a été réalisé grâce à la collaboration de Monsieur Derbal qu'il soit convaincu de ma reconnaissance pour m'avoir donné des orientations afin de bien mener cette thèse.

Des remerciements particuliers doivent aller à Madame Outilli Naouel qui a été présente pendant la phase de la modélisation par ses conseils, orientations et suggestions particulièrement très déterminants.

Je remercie le professeur et doyen de la faculté de génie des procédés pharmaceutique Meniai Abdeslam-Hassen, d'avoir accepté la présidence du jury et participé à l'évaluation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble du jury : Mme Debbache nadra professeur à l'université de Constantine 1, Mme Daas Nabila Maitre de conférence à l'université de Annaba, MR Chikhi Moustapha Maitre de conférence à l'université de Constantine 3 et qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Je leur adresse mes plus sincères remerciements.

Mes profonds remerciements au staff du Centre de Développement et de Recherche-Sonatrach à Bourmerdes, et l'équipe du laboratoire d'analyse de la raffinerie de Skikda Notamment mon Amie Amel boukadoum pour son aide à la réalisation de l'analyse chromatographique du biogaz.

J'adresse mes remerciements à tous les ingénieurs de Laboratoire de génie des procédés pharmaceutiques et particulièrement Mme Fatit Souheila.

Enfin, un grand merci à mon marie pour m'avoir accompagné au cours de tous les moments Professionnels.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

Introduction Générale

Chapitre I : *Analyse bibliographique*

I.1. Introduction.....	1
I.2. Digestion anaérobie des effluents de l'industrie agroalimentaire..	1
I.3. Caractérisation des effluents produits par l'industrie laitière.....	3
I.4. Les rejets de l'industrie laitière face à la réglementation	3
I.5. Traitement par digestion anaérobie.....	4
I.6. Mécanisme de la digestion anaérobie.....	4
I.7. Microbiologie de la digestion anaérobie.....	6
I.8. Produits de la méthanisation.....	12
I.9. Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie	13
I.10. Caractéristiques de fonctionnement de la digestion anaérobie.	14
1.10.1 Température.....	15
1.10.2 Types et nature du substrat.....	16
1.10.3 pH	17
1.10.4 Alcalinité.....	18
1.10.5 Production de boues.....	18
1.10.6 Inhibiteurs de la méthanogénèse	19
I.11. Descriptions de quelques prétraitements de la matière organique pour améliorer les performances de la digestion anaérobie.....	21
I.11.1 Prétraitement mécanique.....	21
I.11.2 Prétraitement thermique.....	23
I.11.3 Prétraitement chimique.....	24
I.11.4 Prétraitement biologique.....	25

I.12 Digestion anaérobie des rejets de laiterie	26
I.13 Conclusion.....	26

Chapitre II : potentiels méthanogènes et cinétique de la production du méthane

II.1. Procédure d'évaluation du potentiel méthanogène.....	27
II.2 Production ultime du méthane.....	27
II.3. Facteurs influencent la productivité du méthane.....	29
II.2 Modélisation de la cinétique de la production du biogaz.....	29
II.2.1 Modèle de Gompertz (1825).....	29
II.2.2 Modèle de Gompertz modifié.....	29
II.3 Conclusion.....	30

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1. Principe de mesure du Potentiel méthanogène ou BMP	31
(Biochemical Methan Potential)	
III.2. Protocoles de mesure de la biodégradation anaérobie.....	31
III.2.1 Origine du substrat	31
III.2.2 Adaptation de l'inoculum.....	32
III.2.3 Composition de la solution nutritive	32
III.2.4 Description des réacteurs utilisés	32
III.3 Protocole opératoire du prétraitement thermique.....	33
III.3.1. Description du réacteur utilisé en traitement thermique	34
III.4.Méthodes analytiques de calcul des paramètres.....	35
III.4.1 Dosage des matières sèches (TS) et des matières volatiles (TVS)	35
III.4-2 Dosage du phosphore total	36
III.4.3 Dosage du TA et TAC	36
III.4.4 Dosage de la quantité de l'azote total (TKN) et de l'azote ammoniacal..	37
III.4.5 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène Total (DCO).....	38
II.4. 6 Composition du méthane	39

Chapitre VI : Résultats et Discussion

IV. 1. Digestion anaérobie des rejets de l'unité de production du lait « Influence de la concentration du substrat »

IV.1. 1 Caractérisation physico-chimiques du substrat et de l'inoculum41

IV.1. 2 Composition du mélange substrat-inoculum dans chaque réacteur.....42

IV.1.2 Résultats de la Phase thermophile42

III.1.3 Résultats de la Phase mésophile48

IV.1.4 Conclusion.....53

IV.2 Effet du ratio inoculum/substrat sur la digestion anaérobie on mode batch et en phase thermophile

IV.2.1 Caractérisation du substrat et inoculum.....54

IV.2.3 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation54

IV.2.4 Caractéristiques de la phase liquide après incubation55

IV 2.5 Caractéristiques de la phase gazeuse après incubation57

II.2.6 Composition du biogaz produit59

IV.2.7 Dégradation de la DCO en fonction du temps60

IV.2.8 Cinétiques du rendement en méthane et de la DCO totale en fonction du temps60

IV.2.9 Conclusion.....61

IV.3 Effet de pH de démarrage sur le rendement en méthane de la digestion anaérobie des rejets laitiers.

IV.3.1 Méthodologie63

IV.3.2 Résultats de la Phase mésophile63

IV.3.2.1 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation.....63

IV.3.2.2 Caractéristiques de la phase liquide après incubation.....67

IV.3.3 Résultats de la Phase thermophile68

IV.3.3.1 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation.....68

IV.3.3.2 Caractéristiques de la phase liquide après incubation.....69

IV.3.4 Conclusion73

IV.4 Influence du traitement thermique de l'inoculum sur la digestion anaérobie en phase mésophile

IV.4 .1 Rappel bibliographique.....	74
IV.4 .2 Méthodologie	74
IV.4 .3 Effet du traitement thermique sur les paramètres physicochimiques des boues avant incubation	75
IV.4 .4 Caractéristiques de la phase liquide après incubation	78
IV.4 .5. Effet du traitement des boues sur les paramètres physicochimiques ...	80
après incubation	
IV.4 .6. Caractéristiques de la phase gazeuse après incubation	82
IV 4.7 Conclusion.....	84

IV.5 Effet de NaCl sur le rendement en biogaz de la digestion anaérobie des rejets laitiers.

IV.5.1 Méthodologie.....	86
IV.5.2 Résultats de la Phase mésophile... ..	86
IV.5.3 Résultats de la Phase thermophile.....	88
IV.5.4 Conclusion.....	89

Chapitre V Résultats de la modélisation

V.1 Optimisations des paramètres cinétiques de la production en biogaz cumulé.....	88
V.1.1 Cas de l'effet du pH de démarrage en phase mésophile.....	89
V.1.2 Cas de l'effet du pH de démarrage en phase thermophile.....	90
V.2 Influence du temps de latence λ en mésophile et thermophile ...	92
V.3 Influence de la vitesse maximale de production du biogaz et la production cumulée en biogaz en mésophile et thermophile	93
V.4 Conclusion.....	94

Conclusion Générale

Références Bibliographiques

Annexes

Travaux publiés

Liste des figures

Figure I.1: Schéma de la chaîne trophique de la méthanogènes et ses différentes.....	5
Figure I.2 Comparatif des procédés anaérobie et à boues activées.....	13
Figure I.3 : Variations du taux de croissance relatif des bactéries méthanogènes en fonction de la température	15
Figure II-1 : Illustration du test de potentiel bio méthanogène (test BMP) pour déterminer les productions ultimes en méthane.....	28
Figure II-2 : Schéma du dispositif de suivi des production de biogaz	28
Figure II.3 : Représentation graphique des paramètres de Gompertz sur une courbe de production.....	30
Figure III.1 : Réacteur batch utilisé.....	32
Figure III.2 : Photo du chromatographe en phase gazeuse.....	36
« Influence de la concentration du substrat »	
Figure IV. 1 : Volume cumulatif du biogaz produit (Boue + rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=55°).....	45
Figure IV. 2 : Volume cumulatif du biogaz produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=55°C).....	46
Figure IV. 3 : Volume cumulatif du Méthane produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=55°C).....	47
Figure IV. 4. : Volume cumulatif du CO ₂ produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=55°C)	47
Figure IV.5 : Composition du biogaz produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=55°C)	48
Figure IV. 6 : Volume cumulé du biogaz produit (Boue + rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=35°C).	50
Figure IV.7 : Volume cumulé du biogaz produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=35°C)	51
Figure IV.8 : Volume cumulé en CH ₄ des quatre concentrations en substrat testées.....	52
Figure IV.9 : Volume cumulé en CO ₂ des quatre concentrations en substrat testées.....	52
Figure IV.10: Composition du CH ₄ et CO ₂	52

«Effet du ratio inoculum/substrat»

Figure IV.11 : Rendement des solides totaux (TS) et les solides volatils (TVS) pour différents ratio(S/I).....	56
Figure IV.12 : Volume cumulatif total en biogaz produit(Boue + rejet laitier) pour différents ratio(S/I) à (T=55°C).....	57
Figure IV. 13. Volume cumulatif total en biogaz produit (rejet laitier) pour différents ratio(S/I) à (T=55°C).....	58
Figure VI.14 : Volume cumulatif du CH ₄ pour différents ratio(S/I).....	59
Figure VI.15 : Volume cumulatif du CO ₂ pour différents ratio(S/I).....	59
Figure IV.16 : Composition du biogaz produit pour différents ratio(S/I).....	59
Figure IV.17 : Dégradation de la DCO en fonction du temps pour différents ratio(S/I).....	60
Figure IV.18 : Cinétique du rendement en méthane et de la DCO totale en fonction du temps pour différents ratio(S/I).....	61

«Effet de pH de démarrage»

Figure IV.19 : Rendement d'élimination des ST pour différents tests du pH.....	65
Figure IV.20 : Rendement d'élimination des TVS pour différents tests du pH.....	65
Figure IV.21 : Rendement d'élimination de la DCO pour différents tests du pH.....	66
Figure III.22 : Rendement d'élimination du phosphore pour différents test du pH...66	66
Figure IV.23 rendement d'élimination de NH ₄ ⁺ pour différents tests du pH.....	67
FigureIV.24 : rendement d'élimination de NTK pour différents tests du pH.....	67
Figure IV.25 : Volume cumulatif total en biogaz produit du rejet laitier à (T=35°C) pour différents tests du pH.....	67
Figure IV.26 : Rendement d'élimination des TVS pour différents tests du pH.....	70
Figure IV.27 : Concentration et rendement d'élimination de la DCO pour différents tests du pH.....	71
Figure III.28 : Concentration et rendement d'élimination du phosphore pour différents tests du pH.	71
Figure IV.29 rendement d'élimination de NH ₄ ⁺ pour différents tests du pH.....	72
FigureIV.30 : rendement d'élimination de NTK pour différents tests du pH.....	72
Figure IV.31 : volume cumulé total en biogaz produit du rejet laitier pour différents tests du pH à (55°C).....	72

«Influence du traitement thermique de l'inoculum»

Figure IV.32 : Evolution de la DCO en fonction de la température de traitement.....	77
Figure IV.33 : Rendement en DCO en Fonction de la température de traitement.....	77
Figure IV.34 : la variation de PH en fonction de temps.....	80
Figure IV.35 : Evolution du TA en fonction de la T°	81
Figure IV.36 : Evolution du TAC en fonction de la T°	81
Figure IV.37 : variation de TVS en fonction du temps pour différentes températures de traitement.	81
Figure IV.38 : Volume cumulé total en biogaz produit de boues et de rejet laitier à (T=35°C pour différentes températures de traitement.....	82
Figure IV.39 : Volume cumulé total en biogaz produit de boues à (T=35°C) pour différentes températures de traitement.....	83
Figure IV.40 : Volume cumulé en biogaz produit de rejet laitier.....	84

« Effet de NaCl »

Figure IV.41 : Volume cumulé en biogaz produit de rejet laitier. à (T=35°C).....	86
Figure IV.42 : Volume cumulatif du biogaz produit (rejet laitier (R-L). à (T=55°C)....	87

Résultats de la modélisation

Figures .V.1 : Production cumulée du biogaz (ml/gTVS) et régression de Gompertz Modifier en fonction du temps pour différents pH de démarrage en phase mésophile.....	89
Figures .V.2 : Production cumulée du biogaz (ml/gTVS) et régression de Gompertz Modifier en fonction du temps pour différents pH de démarrage en phase thermophile.....	91
FigureV.3 λ en fonction du PH testé en mésophile.....	92
FigureV.4 λ en fonction du PH testé en thermophile.....	92
Figure V.5 : vitesse maximale de production du biogaz à différents pH en phase mésophile.....	93
Figure V.6 : Vitesse de production cumulée du biogaz à différents pH en phase thermophile.....	93
Figure V.7 : Production cumulée du biogaz à différents pH en phase mésophile.....	93
Figure V.8 : Production cumulée du biogaz à différents pH en phase thermophile...	93

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Nombre de digesteurs de taille industrielle pour le traitement des effluents des agroalimentaires dans le monde en janvier 2003.....	2
Tableau I.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides agroalimentaires.....	4
Tableau I.3 : Exemples de la fermentation du glucose	8
Tableau I.4 : Réaction de méthanogénèse	8
Tableau I.5 : Composition moyenne du biogaz.....	12
Le Tableau I.6 : regroupe les concentrations inhibitrices pour certaines communautés bactériennes.....	20
Tableau III.1 : Composition de la solution en nutriments et éléments traces.....	32
Tableau III.2 : Répartition des réacteurs en phase mésophile et thermophile en fonction de la température de prétraitement.....	34
« Influence de la concentration du substrat »	
Tableau IV.1 : Caractéristiques du substrat et des boues	41
Tableau IV.2 : Composition du mélange substrat-inoculum.....	42
Tableau IV.3 : Caractérisation finale de la phase liquide des différents réacteurs après la durée d'incubation en phases mésophile (T = 55°C).....	43
Tableau IV.4 : Caractérisation finale de la phase liquide des différents réacteurs après la durée d'incubation en phases mésophile (T = 37°C).....	49
« Effet du ratio inoculum/substrat »	
Tableau IV.5 : Caractéristiques du substrat et de l'inoculum avant digestion.....	54
Tableau IV.6 : Caractérisation de la phase liquide des différents réacteurs avant incubation en phases thermophile (T = 55°C).....	55
Tableau IV.7 : Caractérisation finale de la phase liquide des différents ratios (S/I) après la durée d'incubation en phases Thermophile (T = 55°C).....	56
« Effet de pH de démarrage »	
Tableau IV.8 : Caractéristiques de la phase liquide avant incubation en phases Thermophile (T = 35°C).....	63
Tableau IV.9 : Caractéristiques de la phase liquide après incubation en phases Thermophile (T = 35°C).....	64
Tableau IV.10 : Caractéristiques de la phase liquide avant incubation en phases Thermophile (T = 55°C).....	69

Tableau IV.11 : Caractéristiques de la phase liquide après incubation en phases Thermophile (T = 55°C).....	70
--	----

«Influence du traitement thermique de l'inoculum»

Tableau IV.12 : Effet de la température sur les paramètres physicochimiques des boues avant incubation.....	75
--	----

Tableau IV.13 : Evolution du pH avec la température de traitement.....	75
---	----

Tableau IV. 14 : Evolution du TS ET TVS avec la température de traitement.....	76
---	----

Tableau IV .15 : Evolution de la DCO en fonction de la température de traitement.	77
--	----

Tableau IV .16 : Caractérisation de la phase liquide des différents réacteurs après la durée d'incubation en phase mésophile.....	79
--	----

Résultats de la modélisation

Tableau V.1 Estimation des paramètres cinétiques du modèle de Gompertz modifiée ainsi que leurs valeurs R ² en mésophile.....	90
---	----

Tableau V.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle de Gompertz modifiée ainsi que leurs valeurs R ² en thermophile.....	92
---	----

Introduction
Générale

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, la production de déchets organiques n'a cessé de croître dans la plupart des pays industrialisés. Ces augmentations de flux sont liées, d'une part, à des phénomènes entraînant des augmentations de production à la source (intensification des pratiques d'élevage, industrialisation des filières de production agro-alimentaire, mise en place de procédés de traitement induisant la production de déchets organiques tels que les boues d'épuration ...) et d'autre part à la mise en place de nouvelles collectes (collecte de déchets verts, de bio déchets ...). Pendant de nombreuses années, « gérer » les déchets organiques a principalement consisté à s'en « débarrasser » à moindre frais, efforts et nuisances. Cependant, la prise de conscience environnementale, la pression de plus en plus forte sur les ressources non renouvelables et la volonté de retour à des modèles économiques plus circulaires sont venues bousculer cet ordre établi. Le défi est de taille puisqu'il s'agit de convertir des filières de traitement, voire d'élimination, de déchets en des filières de valorisation de produits. C'est dans ce cadre et depuis que le monde a adapté le développement durable, comme une solution incontournable pour faire face aux problèmes générés par l'utilisation excessive des énergies fossiles que les recherches se sont intensifiées pour développer les énergies renouvelables concourant les énergies fossiles et rectifiant les problèmes environnementaux. La biomasse est l'une des solutions couramment utilisée depuis la nuit des temps. Elle est unique car elle est la seule qui constituée de matières organique parmi les énergies renouvelable. [1]

Dans le cadre général de notre étude, nous nous intéresserons à un système d'épuration des eaux usées qui prend de plus en plus d'ampleur dans le monde : il s'agit du traitement anaérobie des eaux usées de l'industrie laitière.

1. Etat des lieux

La méthanisation est un procédé biologique qui vise à produire, à partir de déchets organiques, un biogaz principalement composé de méthane et de dioxyde de carbone. Le biogaz peut être valorisé, entre autres, par cogénération

pour produire une énergie renouvelable sous forme d'électricité et de chaleur. Cette technique induit également la production d'un résidu appelé digestat.

Malgré sa large application aux pays industrialisés, le traitement par dégradation anaérobie reste une technologie totalement abandonnée en Algérie en sachant que les premiers systèmes fonctionnels discontinus de biométhanisation y ont été développés en 1939[2].

Actuellement, l'énergie est disponible en grande quantité, et reste relativement bon marché. Elle permet à de nombreuses populations de jouir de très hauts niveaux de confort, de productivité et de mobilité.

L'accès à ces grandes quantités d'énergie et leur exploitation est cependant inégalement réparti entre les régions et les pays. C'est le cas en Algérie où malgré les richesses en hydrocarbures, l'approvisionnement en combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel) reste l'un des problèmes majeurs des régions enclavées et plus particulièrement les régions montagneuses et celles du sud, ce qui a engendré une consommation accrue en bois, une dégradation poussée des forêts, une érosion des sols et une détérioration du climat et de l'environnement. Pour répondre aux besoins en énergie de notre pays, afin d'assurer sa pérennité et réduire sensiblement la pollution locale et l'effet de serre pour la préservation de l'environnement, la prospection et le développement de nouvelles sources d'énergie ont été entrepris, notamment l'énergie de la biomasse et plus précisément le biogaz. [3].

Dans l'industrie, le choix d'intégrer la méthanisation se fonde dans la majorité des cas sur une analyse " comparative " coûts /performances de cet investissement par rapport aux autres technologies d'élimination des matières organiques fermentescibles, laissant de fait peu de place aux considérations liées à la valorisation potentielle des sous-produits (y compris du biogaz) ou à l'impact environnemental réduit et au caractère durable de cette technologie.

Cependant, la méthanisation s'est développée ou se développe sur quatre principaux secteurs producteurs de déchets ou de co-produits organiques

- Le secteur des déchets ménagers
- Le secteur industriel
- Le secteur du traitement des eaux usées urbaines
- Le secteur agricole

Ce travail de thèse se focalise sur l'application de la méthanisation dans le secteur agroalimentaire au sein de l'unité de production de lait 'NUMIDIA' (ONALAIT) de Constantine. Il a été mené afin d'évaluer les effets des paramètres opératoires suivants :

- L'influence du pH de démarrage de la digestion anaérobie sur les rejets laitiers en phase mésophile et thermophile.
- L'évaluation des effets des rapports inoculum/substrat sur la production du méthane ainsi que le suivi de la cinétique de la DCO, en phase mésophile et thermophile.
- L'évaluation des effets du pré- traitement thermique de l'inoculum en phase mésophile et thermophile.
- L'évaluation des effets NaCl

La partie expérimentale de cette thèse a été réalisée au laboratoire de l'ingénierie des procédés d'environnement (LIPE), le laboratoire d'analyse chromatographique du complexe de matières plastiques de Skikda et le laboratoire du département de biologie.

2. Arrangement de la thèse

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre, basé sur une étude bibliographique, présente les aspects génériques les plus importants de la digestion anaérobie. Nous y traiterons successivement les caractéristiques des effluents laitiers et les règlements qui leur sont applicables, de traitement biologique anaérobie. De plus, une explication des différentes étapes de la digestion anaérobie, les principaux paramètres qui peuvent influencer le phénomène de la digestion anaérobie ainsi que les paramètres qui peuvent le contrôler sont présentés. Par ailleurs, les conditions physico-chimiques nécessaires au bon déroulement de ce processus sont énumérées avec l'énumération des avantages et des inconvénients de ce système de traitement.

Le second chapitre, basé aussi sur la procédure de mesure du Potentiel méthanogène et cinétique de la production du méthane.

Le troisième chapitre, est consacré à l'exposé des matériels et méthodes employés dans cette étude et en particulier le réacteur en batch utilisé au laboratoire,

en considérant les différents paramètres à mesurer (pH, TA à pH=4 et à pH=6, DCO, MES, MVS, MMS, Volume et Composition du Biogaz, différentes formes d'azotes, phosphore).

Le quatrième chapitre explore les résultats expérimentaux au regard de différentes des paramètres opératoires en phase mésophile et thermophile :

- Etude préliminaire de la digestion anaérobie
- Effet du ratio inoculum/substrat sur la digestion anaérobie en mode batch.
- Effet du pH de démarrage sur le rendement en méthane de la digestion anaérobie des rejets laitiers.
- Influence du traitement thermique de l'inoculum sur la digestion anaérobie.
- Effet de la concentration de NaCl sur le rendement en méthane de la digestion anaérobie des rejets laitiers.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré au développement et à la mise en application d'un modèle numérique permettant de prédire les rendements de dégradation du substrat dans un réacteur batch notamment en termes de production de biogaz en phase mésophile et thermophile.

Enfin, les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont synthétisés dans la conclusion de ce mémoire, qui ouvre la discussion sur les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I

Revue bibliographique

Chapitre I

Revue Bibliographique

I.1 Introduction

Le bio méthane reste une énergie méconnue en Algérie et même si elle ne fait pas partie de nos traditions socioculturelles et économiques, elle doit représenter la meilleure solution parmi d'autres.

Pour les industries laitières, la gestion des eaux résiduaires issues des processus de fabrication est l'une de leurs principales préoccupations. Les eaux de pousses liées au nettoyage des installations sont fortement chargées en matière organique, et leur traitement entraîne une production de boues importante. L'élimination de ces dernières représente une part importante du budget consacré à la protection de l'environnement. Il faut aussi ajouter que la législation impose aux industriels des normes de rejets de plus en plus exigeantes.

I.2 Digestion anaérobie des effluents de l'industrie agro-alimentaire

Les caractéristiques communes à toutes les eaux résiduaires de l'industrie alimentaire sont essentiellement de type organique et biodégradable, dépourvue de substances toxiques, dont la tendance générale à l'acidification et à la fermentation rapide en font des effluents facilement traitables par voie biologique.

La caractérisation des effluents de l'industrie agroalimentaire permet de proposer des règles générales pour le choix de la technologie de traitement appropriée. Une première classification peut être établie à partir du secteur industriel : abattoir (bovin, porcin, volaille, ...), industrie laitière, brasseries industrie de l'amidon, industrie des fruits et légumes, industrie du sucre, distillerie, etc. Une autre classification repose sur les caractéristiques mêmes de l'effluent en termes de concentration en nutriments.

On distingue :

- les effluents issus de la production végétale dont les exemples types sont les eaux usées issues des sucreries de betteraves, des amidonneries, des distilleries, des brasseries, de la production du vin,

des conserveries de fruits et légumes qui sont pauvres en azote et en phosphore ;

- des effluents issus des procédés de transformation animale : abattoirs, laiteries, poissonneries, riches en azote (protéines) et phosphore (laiteries).[4]

Les techniques anaérobies occupent une place très importante dans le traitement des eaux résiduaires issues des industries agroalimentaires, compte tenu de leur excellente biodégradabilité et de leurs fortes charges organiques. Ainsi, près des trois quarts des digesteurs fabriqués dans le monde traitent des effluents issus de la production alimentaire. Le Tableau I.1 répertorie pour chaque secteur industriel le nombre de procédés anaérobies construits à travers le monde pour le traitement des effluents de l'industrie agroalimentaire.

Tableau I.1 : Nombre de digesteurs de taille industrielle pour le traitement des effluents des Industries agro alimentaires dans le monde en janvier 2003 cité par[4]

Type d'industrie	Type de réacteurs						Total
	Faible charge*	Contact anaérobie	Lits fixe	Lits mobiles	UASB	EGSB/IC	
Brasserie et malterie	2	/	6	4	185	88	285
Distillerie	25	31	40	/	76	9	181
Production de boissons	/	3	11	2	88	15	119
Sucrierie	/	49	7	1	32	3	92
Transformation de la pomme de terre	14	4	2	/	46	10	76
Laiterie, fromagerie	12	10	10	2	27	6	67
Amidonnerie	2	9	10	2	34		64
Levurerie	7	8	6	/	25	8	54
Confiserie	4	/	3	/	15	2	24
Production d'acide citrique	2	3	1	1	3	5	15
Brûlerie	/	/	7	/	4	1	12
Viticulture	/	/	6	1	3	1	11
Poissonnerie	1	4	/	/	2	1	8
Divers	10	22	40	5	112	25	224

I.3 Caractérisation des effluents produits par l'industrie laitière :

Les effluents globaux de l'industrie laitière sont principalement constitués des eaux de pré-rinçage, inter rinçage des opérations de nettoyage en place (NEP) (50 à 90% du volume totale) ainsi que des pertes de produits laitiers (1-3% du lait transformé)[5].

La plupart des grandes laiteries sont situées dans ou près des zones urbaines, le traitement des rejets est de ce fait généralement réalisé dans les stations d'épuration municipales[6]. Une laiterie traitant 1 million de litres de lait/jour, les pertes dans les eaux et de pré-rinçage sont évaluées à 20000 L de lait, ce qui correspond à la production en station d'épuration de près de 1,5t de boues[5].

Pour le cas de la laiterie 'Numedia' de Constantine qui traite sept million de litres de lait /jours évacue 140000L de lait perdu dans les eaux de pré-rinçage et une production de 10.5t de boues [7].

I.4 Les rejets de l'industrie laitière face à la réglementation :

Les normes applicables aux rejets des eaux usées industrielles sont de plus en plus strictes. La réglementation algérienne sur la pollution des eaux qui fixe les conditions de rejet et leurs traitement est régit par le Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

De façon générale, les conditions de rejets, pour les installations classées, pour la protection de l'environnement sont soumises à autorisation. Toutefois, en attendant la mise à niveau des installations industrielles anciennes, les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels prennent en charge l'ancienneté des installations industrielles en déterminant une tolérance pour les rejets d'effluents liquides industriels émanant de ces installations [8]. Les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels agroalimentaires sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau I-2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides agroalimentaires. [8]

Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance Aux Valeurs Limites Anciennes Installations
température	°C	30	30
PH	-	5,5 - 8,5	6 - 9
DBO ₅	g/t	200	250
DCO	g/t	700	800
MES	g/t	150	200

I.5 Traitement par digestion anaérobie

Les techniques anaérobies occupent une place très importante dans le traitement des eaux résiduaires issues des industries agroalimentaires, compte tenu de leur excellente biodégradabilité et de leurs fortes charges organiques [5].

Parce que cette thèse porte principalement sur la digestion anaérobie, nous rappelons en détails ses principes de base, les différentes technologies de réacteurs utilisées et nous faisons un bref survol de ses avantages et inconvénients ainsi que sur les fragiles équilibres biologique et physico-chimique qui la caractérisent.

La digestion anaérobie est une voie de dégradation microbienne au cours de laquelle, en absence d'oxygène, la matière organique complexe est minéralisée en un biogaz composé principalement de méthane et de dioxyde de carbone.

I.6 Mécanisme de la digestion anaérobie

Aspects généraux

Les déchets organiques sont des substrats hétérogènes, composés de molécules diverses, exigeant un processus métabolique complexe pour leur dégradation et faisant intervenir une longue série de réactions biochimiques, avant leur conversion et réduction finales en méthane. Les principales composantes des déchets organiques biodégradables sont représentées par les carbohydrates, les lipides et les protéines. Les carbohydrates sont facilement et rapidement convertis par hydrolyse en sucres simples, puis fermentés en acides gras volatiles (AGV) [9]. Les lipides sont hydrolysés en acides gras à longues chaînes, puis oxydés en acétate ou propionate,

dans la mesure où la pression partielle de l'hydrogène est suffisamment faible thermodynamiquement pour permettre cette conversion. Les bactéries méthanogènes hydrogénophiles jouent un rôle majeur dans la réduction de la concentration d'hydrogène. Les protéines sont hydrolysées en acides aminés, lesquels sont ensuite dégradés en AGV par oxydation anaérobie, en fonction du niveau de production d'hydrogène [9].

On considère souvent un niveau de description à quatre étapes principales impliquant quatre groupes de microorganismes spécifiques, où les composés intermédiaires des premières étapes servent de substrats pour les étapes suivantes :

1. hydrolyse,
2. acidogénèse,
3. acétogénèse,
4. méthanogénèse, [10].

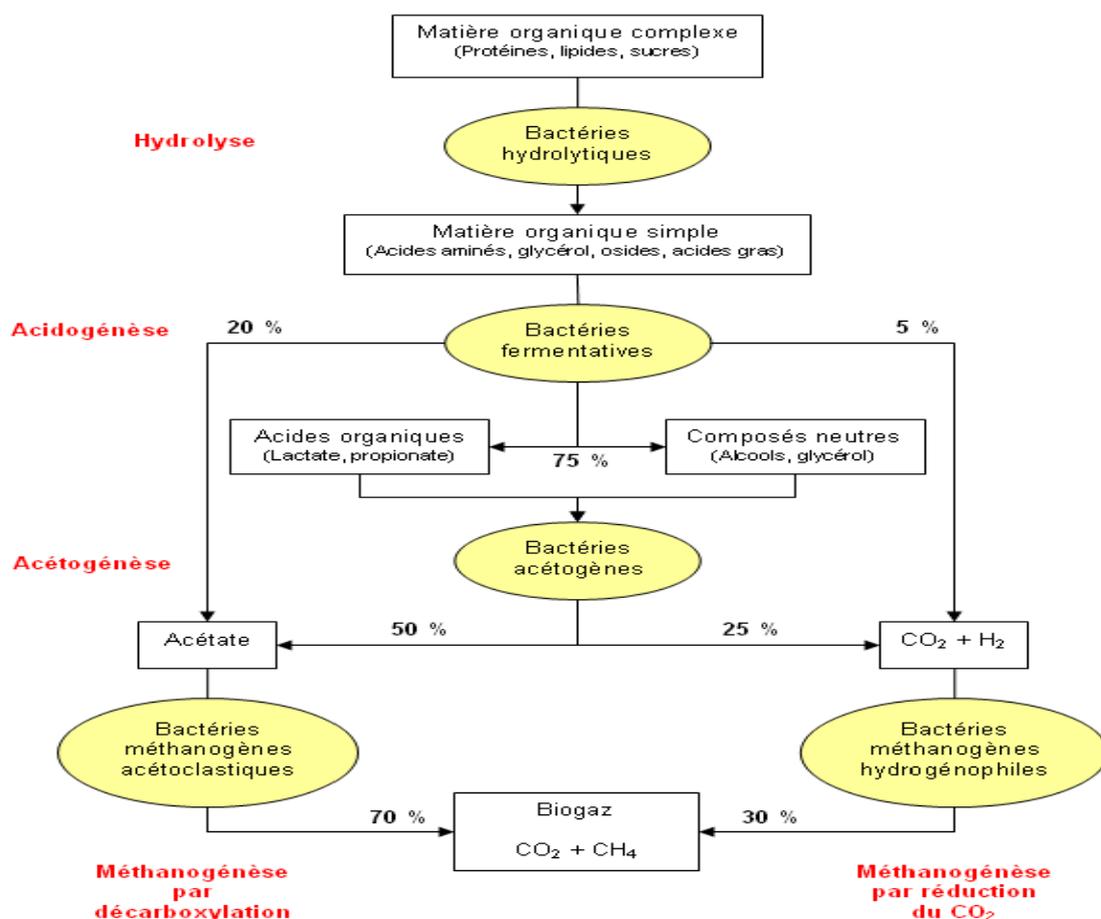


Figure I.1: Schéma de la chaîne trophique de la méthanogénèse et ses différentes étapes. [11] ; [12]

I.7 Microbiologie de la digestion anaérobie

1.7.1 Hydrolyse

L'étape d'hydrolyse est un processus de dégradation des composés particuliers, mettant en jeu divers micro-organismes hydrolytiques anaérobies, stricts ou facultatifs, mésophiles ou thermophiles .[12]

Au cours de l'étape d'hydrolyse, les macromolécules complexes (protéines, polysaccharides, lipides, cellulose,...etc) sont solubilisées en composées simples (acides aminés, sucres simples, acides gras, glycérol,etc..) sous l'action d'enzymes extracellulaires excrétées par des bactéries anaérobies strictes (*Clostridium* pour la dégradation de cellulose, amidon) ou facultatives aérotoleérantes (*Bacillus* pour la dégradation de protéines)[10]. C'est une étape importante avant le procédé de fermentation, car les bactéries fermentatives ne peuvent pas absorber les polymères organiques complexes directement dans leurs cellules. Les enzymes hydrolytiques incluent la cellulase, l'acélobiase, la xylanase et l'amylase pour la dégradation des polysaccharides en sucres, la protéase pour la dégradation des protéines en acides aminés, et la lipase pour la dégradation des lipides en glycérol et les acides gras à longue chaîne (LCFA) [13] ; [14].

Le procédé d'hydrolyse lui-même implique plusieurs étapes, y compris la production d'enzymes, la diffusion, l'adsorption, la réaction et l'étape de désactivation [15]. Le taux global d'hydrolyse dépend de la taille de la matière organique, de la forme, de la surface, de la concentration de la biomasse, de la production d'enzymes et de l'adsorption. [16];[17].

Ce processus compliqué a été décrit par plusieurs modèles cinétiques, par exemple, le modèle cinétique basé sur la surface où l'hydrolyse est liée à la concentration du substrat et la superficie des particules [14], où un modèle biphasé où les bactéries sont attachés d'abord aux particules, libèrent alors l'enzyme pour dégrader la matière [11]. L'hydrolyse est donc une fonction de la biomasse et de la concentration en substrat. Cependant, la plupart des auteurs considèrent l'hydrolyse comme un processus simple en utilisant une cinétique de premier ordre dépendante du substrat [18];[19]; [20]. L'hydrolyse s'est avérée une étape limitante pour la digestion du substrat particulier comme les déchets de porcs, les déchets de vaches et les boues

d'épuration, tandis que la méthanogénèse est l'étape limitante pour des substrats aisément biodégradables [21];[22] [23].

1.7.2 Acidogénèse

Les monomères, issus de l'étape d'hydrolyse pénètrent à l'intérieur des cellules bactériennes où ils sont métabolisés grâce aux enzymes intracellulaires des bactéries acidogènes. Les produits obtenus sont essentiellement H₂O, H₂, CO₂ et AGV.

Les sucres sont transformés, en acide pyruvique, lui-même fermenté en AGV, éthanol, CO₂ et H₂. [24]

Les acides aminés, issus de l'hydrolyse des protéines, sont convertis à 90% au moyen des réactions couplées d'oxydo-réduction de Stickland. Deux acides aminés, l'un accepteur et l'autre donneur d'un atome de carbone, sont simultanément dégradés. La dégradation libère du CO₂ et de l'ammonium (NH₄⁺). Le radical carboné restant forme un AGV.

Les AGLC (acide gras à longue chaîne carbonée) sont dégradés en acides gras plus courts et en H₂ au cours de la β-oxydation ou hélice de LYNNEN. [25]

Les bactéries participant aux réactions fermentatives sont principalement des bactéries anaérobies strictes du type : *Bacteroides*, *Clostridium*, *Acetobacterium*. Ces bactéries peuvent fonctionner à des concentrations élevées d'hydrogène et du formiate. Cependant, sous cette condition, les bactéries emploieront une voie métabolique dans laquelle plus de métabolites réduits sont produits, comme les acides gras volatils (AGV), lactate, et l'éthanol [26]. Des exemples des différents produits de la fermentation du glucose sont montrés dans le tableau I.3.

La voie dominante dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration en substrat, le pH et la concentration en hydrogène dissout [30].

Sous une charge organique très élevée, la production d'acide lactique devient significative [31]. A bas pH (inférieur à 5) la production de l'éthanol est élevée, alors qu'à pH plus faible (inférieur à 4) il y a une forte production d'acides gras volatils (AGV) [32];[33].

Tableau I.3 : Exemples de la fermentation du glucose [27], [28], [29]

Produits	Réactions
Acétate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
Propionate	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
Butyrate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
Lactate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
Ethanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

Cependant, la pression partielle de l'hydrogène a une grande influence sur la voie de fermentation. À basse pression partielle de l'hydrogène la voie de fermentation à l'acétate et l'hydrogène sont favorisés [34];[35]; [36].

L'acidogénèse est rapide par rapport aux étapes suivantes où les microorganismes ont un temps de génération plus long.[10]

1.7.3. Acétogénèse

Dans l'étape d'acétogénèse, ces intermédiaires métaboliques sont transformés en acétate, hydrogène et gaz carbonique grâce notamment, à deux groupes de bactéries :
- **Lesbactérie acétogènes productrices obligées d'hydrogène** : (qui sont des bactéries syntrophiques), Ce sont des bactéries anaérobies strictes, également appelées OHPA (« Obligate Hydrogen Producing Acetogens »). Elles sont capables de produire de l'acétate et de l'hydrogène à partir des métabolites réduits issus de l'acidogénèse tels que le propionate et le butyrate (**tab I.4**). Il faut noter que ces bactéries ont un temps de multiplication assez long, de l'ordre de 1 à 7,5 jours [21].

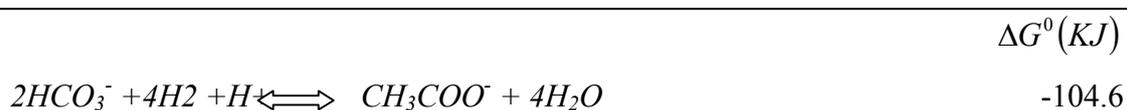
Tableau I.4 : Equation et énergie libre des réactions de dégradation anaérobie de l'éthanol, du propionate et du butyrate

Réactions	ΔG^0 (KJ)	PpH ₂ (atm) à partir De laquelle $\Delta G^* < 0$
$CH_3CH_2OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + 2H_2 + H^+$	+9,65	$< 10^{-1}$
$CH_3CH_2COO^- + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + 3H_2 + CO_2$	+71,67	$< 3 \cdot 10^{-5}$
$CH_3(CH_2)_2COO^- + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + 2H_2 + H^+$	+48,10	$< 6 \cdot 10^{-5}$

N.B : ΔG^* est calculée en modifiant la pression partielle en H₂ par rapport à ΔG^0

-Les bactéries homo-acétogènes, elles sont divisées en deux groupes suivant l'origine de l'acétate.

L'acétate peut provenir soit d'un substrat carboné (groupe 1), soit elles utilisent l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour produire de l'acétate (groupe 1), selon la réaction suivante :



Par la réduction du CO₂ par H₂ (groupe 2) des bactéries sulfato-réductrices qui peuvent avoir une des fonctions précédentes.)[11]

Les vitesses réactionnelles d'acétogénèse sont généralement lentes et soumises à des problèmes d'inhibition par la présence d'hydrogène qui modifie l'équilibre thermodynamique de la cinétique globale. [11], [31];[37].

En effet, les bactéries dites syntrophiques ont pour caractéristique d'effectuer des réactions dont les variations d'enthalpie libre standard sont positives. Dans les milieux naturels, pour pouvoir se réaliser, elles nécessitent une seconde bactérie qui élimine une des molécules produites, permettant ainsi de transformer une réaction endergonique en réaction exergonique et donc de générer l'énergie nécessaire au micro-organisme.

Dans la digestion anaérobie c'est l'hydrogène qui est la molécule clé. Elle est produite par les bactéries syntrophes et consommée par des bactéries homoacétogènes, méthanogènes hydrogénophiles et sulfato réductrices principalement.

1.7.4 Méthanogénèse

Certains substrats peuvent être consommés comme le méthanol, l'acide formique par ce type de bactéries.

Le **tableau I.5** indique les stœchiométries des réactions réalisées et leur énergie libre standard.

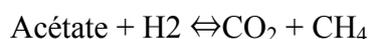
Tableau I.5 : Réaction de méthanogénèse[11].

	Réactions	ΔG° (KJ/mol)
$4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow$	$\text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	- 139,2
$4 \text{ HCOO}^- + 2 \text{ H}^+ \longrightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ HCO}_3^-$	-126,8
$\text{HCOO}^- + 3 \text{ H}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow$	$\text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	- 134,3
$4 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow$	$\text{CH}_4 + 3 \text{ CO}_2$	- 185, 1
$4 \text{ CH}_3 \text{ OH} \longrightarrow$	$3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	- 102,5
$\text{CH}_3 \text{ OH} + \text{H}_2 \longrightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 121,1
$4 \text{ CH}_3 \text{ NH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+ \longrightarrow$	$3 \text{ CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ NH}_4^+$	- 101,6
$2 (\text{CH}_3)_2 \text{ NH} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ \longrightarrow$	$3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ NH}_4^+$	- 86,3
$4 (\text{CH}_3)_3 \text{ N} + 6 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+ \longrightarrow$	$9 \text{ CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ NH}_4^+$	- 80,2
$2 \text{ CH}_3 \text{ CH}_2 - \text{N} (\text{CH}_3)_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow$	$3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ CH}_3 + \text{CH}_2 \text{ NH}_2$	- 70
$\text{CH}_3 \text{ COO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	- 28,2
	-	

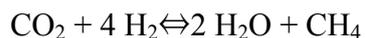
Les produits issus des réactions d'acidogénèse et d'acétogénèse sont minéralisés par des microorganismes anaérobies stricts principalement des *Archaea* pour donner du CH_4 et du CO_2 .

On distingue deux familles responsables de la synthèse du méthane.

- les méthanogènes acétoclastes, également appelés acétotrophes,



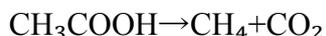
- les méthanogènes hydrogénéphiles, ou hydrogénéotrophes.



➤ La méthanogénèse acétotrophe

En présence d'une molécule d'eau, l'acétate est converti en méthane et en dioxyde de carbone. Comme le soulignent Bastone et al (2002)[13], cette étape est principalement réalisée par deux genres d'archées différents : *Methanosaeta* et

Methanosarcina. En général, les deux genres, qui sont majoritaires, contribuent à environ 70% du méthane produit plus particulièrement le méthane provenant du groupement méthyle de l'acétate, du méthanol ou des méthylamines, et que ce groupement était transféré en bloc, [2] selon les schémas réactionnels suivant :



Ainsi, les microorganismes de la méthanogénèse acétoclaste ont été largement étudiés. Il s'agit d'anaérobies stricts qui nécessitent des potentiels redox de - 330 à - 300 mV.

➤ La méthanogénèse hydrogénotrophe

Méthane (environ 30%) en réduisant le couple H_2/CO_2 ou le formate en méthane (Schmidt et Ahring, 1993). En conditions standards, cette réaction est en général plus rapide que la voie acétotrophe du fait d'une enthalpie libre de réaction plus fortement négative ($\Delta G^\circ = -136 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la méthanogénèse hydrogénotrophe contre $\Delta G^\circ = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la méthanogénèse acétotrophe). [21]

Quelques méthanogènes peuvent utiliser un seul substrat, par exemple, les espèces *Methanosaeta* utilisent l'acétate seulement. D'autres méthanogènes sont plus souples, par exemple, les *Methanospirillum hungatei* et les *Methanobacterium formicicum* se développent sur H_2/CO_2 et le formiate, et l'espèce *Methanosarcina* peut employer H_2/CO_2 , l'acétate, le méthanol et quelques autres composés à un seul carbone [38].

Ainsi, la digestion anaérobie est une chaîne réactionnelle syntrophique complexe où des biomasses spécifiques sont impliquées. Selon les caractéristiques de la matière organique des substrats, le réseau trophique en dégradera une part plus ou moins importante avec une cinétique plus ou moins rapide. Cependant, les caractéristiques biochimiques de la matière organique ne sont pas les seules à entrer en ligne de compte. Les critères liés à l'accessibilité physique et chimique de la matière organique doivent être pris en compte. D'autre part, ce processus étant biologique, il faut que le milieu réactionnel soit propice au développement des différentes flores microbiennes du réseau trophique. La matière organique fournit l'énergie (catabolisme) et le carbone (anabolisme) nécessaires aux micro-organismes impliqués dans la digestion anaérobie. Mais pour croître, les micro-organismes anaérobies ont aussi besoin de nutriments autres que les substrats carbonés. Les nutriments essentiels sont : des micronutriments, des minéraux (macronutriments),

des facteurs de croissance et des éléments traces métalliques. Ainsi, un ratio C/N optimal a été défini dans les substrats dégradés entre 20 et 30 pour satisfaire les besoins en azote des micro-organismes.

D'éventuelles carences en nutriments ne sont pas les seuls paramètres pouvant impacter les cinétiques de biodégradation. De nombreux composés ou facteurs environnementaux à caractères inhibiteurs peuvent également induire une diminution des cinétiques de croissance des micro-organismes du réseau trophique et donc une diminution des cinétiques de dégradation.

I.8 Produits de la méthanisation

Lors de la transformation de la matière organique, la digestion anaérobie produit le biogaz et le digestat – la partie résiduelle du processus. Si le biogaz a une importante fonction comme source d'énergie, le digestat, quant à lui, peut être utilisé comme amendement des sols.

I.8.1 Biogaz

La caractéristique principale de la digestion anaérobie est que la quasi-totalité de la matière organique dégradée par l'écosystème microbien, se retrouve sous forme de biogaz, composé de méthane (CH₄) à plus de 50%, de dioxyde de carbone (CO₂) et dans un degré moindre d'hydrogène (H₂). Le méthane présente l'avantage de pouvoir être valorisé sous forme d'énergie. Avec ce type de traitement, on a une économie d'énergie, grâce à la production du méthane, la non-utilisation de l'oxygène et une faible production de boues excédentaires. [39]

La composition du biogaz varie selon les matières digérées et le temps de traitement.

Tableau I.6 Composition moyenne du biogaz

Gaz	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	H ₂ O
Rendement en Biogaz	55-80%	20-45 %	0-1,5 %	0-0,5 %	saturé

I.8.2 Digestat

Le digestat est un résidu semblable à l'humus, partiellement stable et riche en composants organiques. Dans le cas de l'utilisation des intrants solides pour la biométhanisation, il a, à la sortie du digesteur, une consistance pâteuse et émet souvent des odeurs désagréables.

I.9 Avenages et inconvénients de La digestion anaérobie

Des effluents industriels à forte charge organique comme ceux des industries agroalimentaires possèdent de nombreux avantages par rapport au traitement aérobie (boue activée, lagunage aéré, lits bactériens) :

- la réduction du volume de boues (biomasse) produites par un facteur de 5 à 10 que les procédés aérobies car les bactéries anaérobies n'utilisent qu'environ 10 à 15% de l'énergie du substrat pour leur croissance [11][25].
- la valorisation potentielle du biogaz produit (production d'énergie par combustion du méthane, le biogaz étant constitué à environ 65 à 70% de méthane) ;
- la diminution du coût énergétique par suppression du transfert d'oxygène ;
- la possibilité de traiter des charges organiques élevées : de 2 à plus de 80 kg de DCO par mètre cube de réacteur et par jour avec des taux d'épuration de 80 à 98% ;
- la possibilité de traiter des effluents limités en azote et en phosphore.[10]

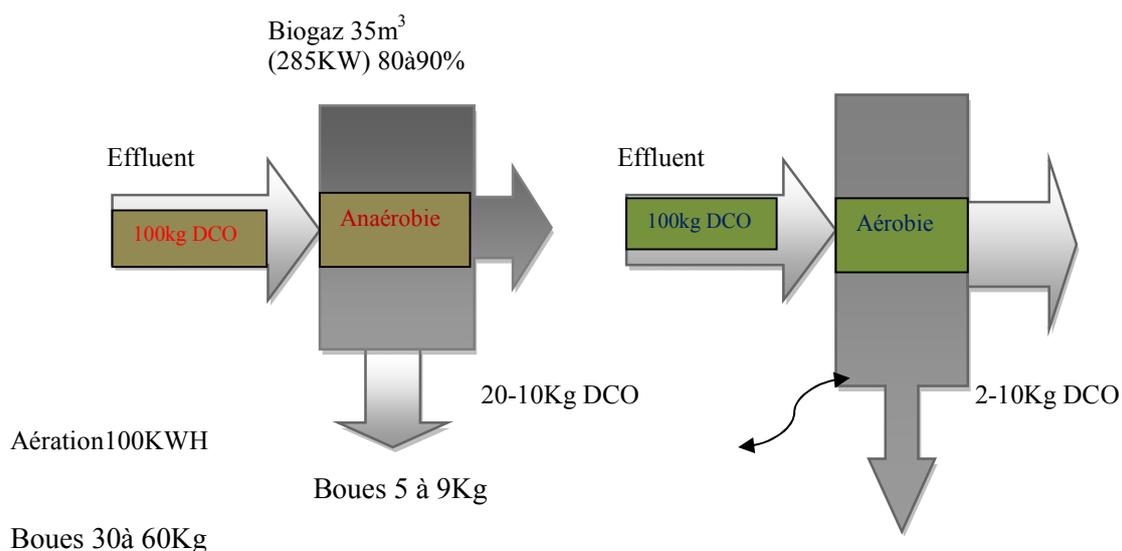


Figure I.2 Comparatif des procédés anaérobie et à boues activées. [10]

La digestion anaérobie présente cependant certains inconvénients :

- Du fait de la faible vitesse de croissance bactérienne, la cinétique d'épuration est lente et les périodes de démarrage des réacteurs sont relativement longues ;
- Les populations microbiennes sont sensibles aux perturbations, en particulier à l'oxygène et aux métaux lourds [40]. ou encore aux surcharges organiques et le procédé se révèle souvent instable ;
- Le traitement par digestion anaérobie est souvent insuffisant pour rejeter directement les effluents dans le milieu naturel : un post-traitement aérobie de finition est nécessaire pour achever l'élimination du carbone et éventuellement de l'azote et du phosphore.

I.10 Caractéristiques de fonctionnement de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie est une chaîne réactionnelle syntrophique complexe où des biomasses spécifiques sont impliquées. Selon les caractéristiques de la matière organique des substrats, le réseau trophique en dégradera une part plus ou moins importante avec une cinétique plus ou moins rapide. Cependant, les caractéristiques biochimiques de la matière organique ne sont pas les seules à entrer en ligne de compte. Les critères liés à l'accessibilité physique et chimique de la matière organique doivent être pris en compte. D'autre part, ce processus étant biologique, il faut que le milieu réactionnel soit propice au développement des différentes flores microbiennes du réseau trophique. La matière organique fournit l'énergie (catabolisme) et le carbone (anabolisme) nécessaires aux micro-organismes impliqués dans la digestion anaérobie. Mais pour croître, les micro-organismes anaérobies ont aussi besoin de nutriments autres que les substrats carbonés. Les nutriments essentiels sont : des micronutriments, des minéraux (macronutriments), des facteurs de croissance et des éléments traces métalliques.[2]

De nombreux composés ou facteurs environnementaux à caractères inhibiteurs peuvent également induire une diminution des cinétiques de croissance des micro-organismes du réseau trophique et donc une diminution des cinétiques de dégradation.

Parmi lesquelles :

- la température

- types et nature du substrat
- le ratio substrat/inoculum (S/I)
- le pH et le pouvoir tampon
- les prétraitements effectués sur le substrat
- Composés toxiques / inhibiteurs

I.10.1 Température

L'élévation de la température engendre une augmentation de l'efficacité de la méthanisation. Par contre, cette croissance de l'efficacité n'est pas linéaire, mais affiche plutôt des zones idéales de température. Le maintien de la température dans une de ces plages est essentiel pour l'efficacité du processus. Trois zones principales sont reconnues concernant la digestion anaérobie, selon la plage de températures à laquelle leur croissance est optimale :

- les psychrophiles dominant entre 4-20°C, avec un optimum de croissance vers 15°C,
- les sub-mésophiles et mésophiles dominant entre 20-45°C avec un optimum vers 37°C,
- les thermophiles dominant entre 55-70°C, avec un optimum vers 60°C. [10]

La Figure I.3 illustre les variations du taux de croissance relatif (par rapport aux thermophiles) de ces trois types de bactéries méthanogènes en fonction de la température.

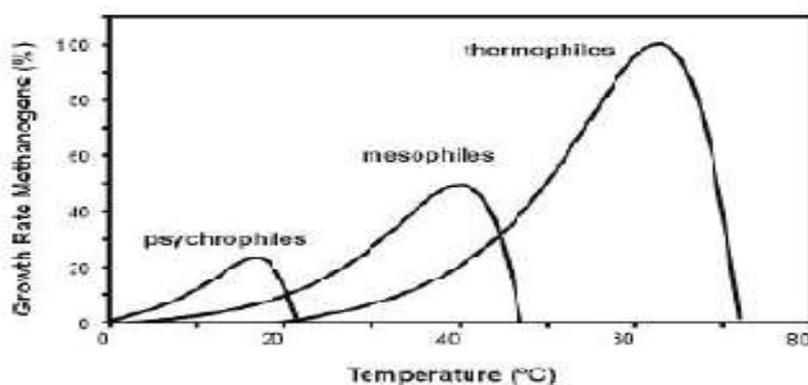


Figure I.3 : Variations du taux de croissance relatif des bactéries méthanogènes en fonction de la température [13]

D'une manière générale, on peut considérer que la cinétique de la dégradation dans son intégralité double à chaque augmentation de 10°C jusqu'à des températures critiques d'environ 60°C. [41]

La température affecte les réactions biochimiques de part :

- l'augmentation des vitesses réactionnelles avec l'augmentation de température (comme prédit selon la loi d'Arrhenius) ;
- la diminution des vitesses de réaction avec l'augmentation de la température au-delà d'un optimum (> 40°C pour les mésophiles et > 65°C pour les thermophiles) ;
- la diminution des rendements (stoechiométriques) due à une augmentation de l'énergie nécessaire au renouvellement et à la maintenance cellulaire avec l'augmentation de température ;
- la modification des chemins réactionnels due aux variations des conditions thermodynamiques et des communautés bactériennes ;
- l'augmentation du taux de mortalité microbienne due à une augmentation de l'énergie nécessaire à la maintenance avec l'augmentation de température.

La température a donc une influence considérable sur les processus biologiques. Elle affecte également les réactions physico-chimiques (les équilibres liquides / gaz, la dissolution des solides, les équilibres acides / bases) et biochimiques (l'hydrolyse, par modification de l'activité enzymatique).

I.10.2 Types et nature du substrat

De manière général, si la DCO d'un effluent est faible, et que l'effluent est froid, c'est principalement la technique aérobie (boues activées) qui sera appliquée. Les stations d'épuration urbaines (qui traitent des effluents à 500 mg.l⁻¹ de DCO) sont réalisées sur cette technologie. Par contre dans les pays chauds comme ceux d'Amérique du sud par exemple, la digestion anaérobie est appliquée aussi à ce type d'effluent.

Si les effluents sont chargés en DCO, la digestion anaérobie sera plus intéressante car même s'ils sont froids, elle générera suffisamment de méthane pour chauffer le digesteur.

On définit généralement trois catégories de matières organiques selon la vitesse de biodégradation ou le temps de demi-vie (temps nécessaire pour dégrader la moitié de la quantité de matière considérée : mentionné dans des conditions favorables et défavorables).

- Biodégradation rapide (temps de demi-vie moyen de quelques heures à quelques mois) : restes de cuisine, matières végétales non cellulosiques, matières d'origine animale, ...
- Biodégradation moyennement lente (temps de demi-vie moyen de quelques semaines à cinq années) : matières cellulosiques transformées telles que papiers et cartons.
- Biodégradation lente (temps de demi-vie moyen de quelques mois à quinze années) : matières cellulosiques naturelles (bois et pièces manufacturées en bois).

Dans les bioréacteurs ce sont surtout les matières de la première catégorie, voire en partie de la deuxième, qui sont visées. Les molécules les plus accessibles, à la surface des particules de matières complexes en suspension ou des débris individuels de déchets par exemple, vont entrer rapidement dans le processus de biodégradation et produire du gaz carbonique, des acides et ensuite du méthane. En fonction de leur nature ou vitesse de biodégradabilité, certaines molécules auront déjà atteint le stade de méthanogenèse alors que d'autres, la cellulose en particulier, seront toujours en cours d'attaque par les enzymes. A fortiori, lorsque les premières molécules de cellulose seront au stade de méthanogenèse, certaines matières protéiques ou glucidiques par exemple, auront déjà disparu. On comprend donc pourquoi à grande échelle on peut mettre en évidence différentes phases de biodégradation. On caractérise chacune de ces phases par des compositions différentes de la phase liquide (molécules solubles) et du biogaz.[41]

I .10.3 pH

Un pH stable indique un système en équilibre et une méthanisation performante. En revanche, des variations du pH, plus souvent sa diminution, sont signes de problèmes.

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

- les acidophiles : $1 < \text{pH} < 5,5$.

- les neutrophiles : $5,5 < \text{pH} < 8$.
- les alcalophiles : $8,5 < \text{pH} < 11,5$. [10].

Le pH optimum de fonctionnement est aux alentours de la neutralité et donc à des valeurs comprises entre 6,5 et 8,5. Le pouvoir tampon du milieu joue un rôle important pour maintenir la stabilité du système. Il est parfois nécessaire de corriger ses variations dans l'alimentation par ajout de produits correcteurs. Il faut se méfier de l'addition de chaux pour corriger le pH car elle conduit à des précipitations de carbonate de calcium qui peuvent être dramatiques sur des filtres anaérobies par exemple.

Globalement, après les premières étapes qui induisent une acidification du milieu pouvant atteindre un pH de l'ordre de 4, la consommation des AGV provoque une élévation du pH qui stimule également l'activité méthanogène. À terme, le pH peut atteindre des valeurs supérieures à 9 inhibant progressivement la méthanogenèse, notamment par la production importante d'ammoniaque ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$). La molécule d' H_2 intervient dans la plupart de ces mécanismes biologiques sans nécessairement être détectable si les quatre étapes s'enchaînent exactement c'est-à-dire si le principal facteur limitant est l'hydrolyse de la matière organique initiale.

I .10.4 Alcalinité

Lorsqu'on mesure l'alcalinité d'un digesteur, on a deux types d'alcalinité : celle due aux AGV et celle due aux bicarbonates. L'alcalinité due aux bicarbonates de calcium doit être relativement élevée pour bien fonctionner. On considère, en général, qu'il est nécessaire d'avoir au moins à 1000 mg.l^{-1} d'alcalinité (exprimée en Ca CO_3) dans un réacteur qui fonctionne bien. Le carbonate joue non seulement le rôle de pouvoir tampon mais contribue aux équilibres des diverses formes du gaz digesteur de l'azote ammoniacal, qui contribuera à générer de l'alcalinité et permettant ainsi un fonctionnement plus stable du digesteur.

I .10.5 Production de boues

Dans la technique aérobie, le processus biologique qui réalise l'élimination de la pollution organique soluble est l'utilisation de la pollution comme substrat de croissance, et donc sa transformation en micro-organismes (boues). Cette technique produit donc en principe beaucoup de boues. Dans la digestion anaérobie par contre, le processus biologique consiste en la transformation de cette matière

organique en méthane et gaz carbonique principalement donc en gaz qui quitte le milieu aqueux. La quantité de micro-organismes issus de la croissance sera donc faible et seule une petite quantité de boues sera produite. On peut considérer que l'on produit environ 5 % de la DCO consommée en boues biologiques (à titre de comparaison, les boues activées produites représentent 10 à 30 % de la DCO consommée).

I.10.6 Inhibiteurs de la méthanogénèse

Une classification simple des inhibiteurs de la dégradation anaérobie, et plus particulièrement de la méthanogénèse, peut être la suivante :

- Le ou les substrats, à cause de concentrations trop élevées (par inhibition des enzymes bactériennes),
- Certains produits de la dégradation elle-même : H^+ (pH), H_2 , NH_3 , H_2S , AGV, AGLC (acides gras à longues chaînes).

Les inhibiteurs les plus fréquents en digesteur anaérobie sont, selon Mata-Alvarez (2003), [3] les AGV, le pH, NH_3 et H_2S . De manière plus complète, il est possible d'ajouter à ces listes les nitrates, les nitrites, les métaux lourds ainsi que certains xénobiotiques tels que des solvants, des médicaments, des pesticides, des surfactants ou des phénols ainsi que l'oxygène pour les anaérobies strictes.

La salinité du milieu est également un facteur important qui dépend principalement de la concentration en ions métalliques légers. Ces derniers sont nécessaires pour la croissance cellulaire mais à fortes concentrations, les cations comme le Ca^{2+} , le K^+ , l' Al^{3+} et le Mg^{2+} provoquent une déshydratation cellulaire sous l'effet de la pression osmotique induite par le déséquilibre ionique entre le cytosol des micro-organismes et le milieu réactionnel[2].

Bien que toutes les biomasses soient potentiellement affectées par ces effets, les méthanogènes semblent les plus sensibles [28].

Le **Tableau I.7** regroupe les concentrations inhibitrices relevées dans la littérature pour certains de ces composés et précise les étapes ou les communautés bactériennes affectées[11].

Tableau I.7 Concentrations inhibitrices pour certains les communautés bactériennes

Substance	Modérément inhibitrices mgl ⁻¹	Fortement inhibitrices mgl ⁻¹
Sodium	3500-5500	8000
Potassium	2500-4500	12
Calcium	2500-4500	8000
Magnésium	1000-1500	3000
N - ammoniacal	1500-3000	3000
Sulfure	200	200
CuivreSoluble	/	0,5
Cuivre total	/	50 -70
Chrome(VI)Soluble	/	3,0
Chrome(VI)Total	/	200-600
Chrome (III)	/	180-420
Nickel Soluble	/	2,0
Nickel Total	/	30
Zinc	/	1,0

D'autre part le potentiel d'oxydo-réduction de la digestion anaérobie du milieu liquide est relativement bas, de -250 à -600 mV. C'est une condition nécessaire pour que les micro-organismes méthanogènes qui sont des anaérobies stricts fonctionnent. Il faut considérer que les micro-organismes sont mis en œuvre le plus souvent dans des floes microbiens, ou dans des biofilms bactériens ce qui créait le plus souvent des niches écologiques particulières avec des conditions physico-chimiques différentes de celles du milieu.

Les micro-organismes nécessitent pour fonctionner un nombre de nutriment variés. En plus des substrats organiques qui serviront de sources d'énergie et qui apporteront les « briques de construction » de la croissance les micro-organismes ont

besoin d'oligo éléments comme des vitamines, des métaux (nécessaires au fonctionnement des co-enzymes) par exemple.

D'une manière générale, les effluents des industries agroalimentaire, issu principalement du traitement de matériel biologique, contiennent tous ces éléments (contrairement aux effluents des industries chimiques par exemple).

En conclusion la digestion anaérobie ne peut être réalisée que sous certaines conditions :

- absence d'oxygène, de nitrates ou de sulfates [12]
- pH proche de la neutralité : optimum 6,8 – 7,5 [23]
- concentration en acide gras volatils (AGV) inférieures à 2 – 3 g/l[42]
- une pression partielle en hydrogène très faible : 10 – 20 Pa au maximum [43]
- un potentiel d'oxydoréduction inférieur à -300 mV[23]
- absence d'éléments inhibiteurs : agent chlorés, antibiotiques,...
- une température stable optimale pour les micro-organismes épurateurs [44]

I.11 Descriptions de quelques prétraitements de la matière organique pour améliorer les performances de la digestion anaérobie

Les procédés de prétraitement permettent de rendre la méthanisation plus performante soit par augmentation de la vitesse de réaction soit par une digestion accrue de la matière. Il est alors possible d'éliminer plus de matière organique, d'augmenter les productions de biogaz pour un temps donné de digestion, d'augmenter les vitesses des réactions et de diminuer les volumes des réacteurs. Ces prétraitements visent surtout à augmenter l'efficacité de la phase d'hydrolyse ou même à la remplacer par une hydrolyse physico-chimique [45].

Il existe plusieurs familles de prétraitements physico-chimiques de lyse cellulaire : les traitements mécaniques, thermiques, chimiques et les couplages entre ces méthodes. Le but de ces traitements est de lyser les floes, de réduire la taille des particules et de solubiliser le matériel intra et extracellulaire afin de le rendre plus biodégradable. Nous citons ici les principaux :

I.11.1 Prétraitement mécanique

- **Désintégration mécanique**

La désintégration mécanique est un prétraitement qui a pour but d'améliorer la dégradation biologique des matières organiques (en particulier des boues) en facilitant la digestion anaérobie des polymères de haut poids moléculaire.

La désintégration mécanique des MO peut se faire par plusieurs procédés comme l'homogénéisation à haute pression jusqu'à 600bar. Les tests de dégradation menés sur des boues ont montré qu'un gain de 10 à 20% était possible sur le volume de biogaz final et sa vitesse de production.[46].

➤ **La sonication**

L'homogénéisateur à ultrasons est, en fait, une barre émettrice d'ultrasons. Un générateur de hautes fréquences génère une puissance qui est transformée en ondes acoustiques par le biais d'une céramique piézo-électrique. Ces ultrasons induisent un phénomène de cavitation dans le liquide.

Les ultrasons sont déjà assez largement utilisés pour casser la structure des floes bactériens, pour compter les cellules bactériennes et pour extraire les exopolymères. La sonication a été utilisée par différents auteurs afin d'améliorer la dégradation de molécules organiques complexes, dans des solutions aqueuses simples ou dans des boues [47].

➤ **Ozonation**

L'ozone est un oxydant puissant, instable en milieu aqueux. C'est un composé allotropique (plusieurs formes de résonance), à forte réactivité, possédant les propriétés d'un dipôle. De ce fait, l'ozone a une grande capacité d'attaque des composés organiques et des métaux, à l'exception de l'or, du platine et de l'iridium.

Il est produit à partir de l'oxygène : $3 O_2$.

C'est une réaction endothermique ($\Delta H_r^\circ = 142,1 \text{ kJ.mol}^{-1} O_3$), il est nécessaire de lui fournir de l'énergie. Cependant, comme la production d'ozone est favorisée à basses températures, il faut éviter de fournir de la chaleur. La solution réside dans l'utilisation de décharges électriques. L'air ou l'oxygène pur passe entre deux électrodes, reliées à un générateur alternatif à haute tension. Les décharges électriques fournissent l'énergie nécessaire à l'oxygène pour se transformer en ozone)[48].

Le but de l'ozonation est de provoquer l'hydrolyse et l'oxydation partielle de la matière organique en améliorant la biodégradabilité des boues pour des processus

biologiques subséquents, Il existe deux voies de réaction de l'ozonation, soit directe et indirecte (radicaux libres). conduisant à la formation de produits d'oxydation différents. À faible pH ($\text{pH} < 4$), l'ozone réagit exclusivement avec des composés ayant de groupes fonctionnels par des réactions sélectives comme de réactions électrophiles, nucléophiles ou d'addition dipolaire (ozonation directe).

À pH plus élevé, l'ozone se décompose, produisant des radicaux hydroxyles, qui sont très oxydants et réagissent d'une manière non sélective avec une large gamme de composés organiques et inorganiques dans l'eau (ozonation indirecte). Dans la gamme de pH 4-9, l'ozonation mixte a été reportée [49]. Les réactions mettant en jeu l'eau oxygénée peuvent toutefois libérer de l'oxygène, toxique pour la plupart des microorganismes de dégradation anaérobie comme les archées impliquées dans le processus de la méthanogénèse. [47]

I.11.2 Prétraitement thermique

Soumettre la matière organique à de hautes températures est un prétraitement souvent étudié. On retrouve dans la littérature l'application de larges gammes de température qui s'étendent entre 70°C et 180°C , pour des périodes de temps de 5 à 180 minutes. On trouve souvent le terme de THP pour 'Thermal Hydrolysis Pretraitment' dans la littérature, indiquant que ce prétraitement peut être utilisé afin de lyser les cellules de boues [50]. Le temps de prétraitement peut osciller entre quelques minutes jusqu'à une heure mais chacun des tests conduits, malgré la diversité des substrats initiaux, à résultats positifs sur la vitesse de production et le volume final de biogaz [46].

➤ Prétraitement avec vapeur saturée à haute pression

Un prétraitement mettant en jeu de la vapeur saturée à haute pression nécessite une unité de génération de vapeur et un système de montée en pression. Ce prétraitement combine l'effet de la montée en pression et de la détente consécutive pour déstructurer les déchets, et d'une humidification. Ce prétraitement augmente l'hydrolyse des déchets, et par conséquent, la concentration en AGV dans le système, ce qui peut conduire à une inhibition acide du système en absence d'autres actions. Le prétraitement peut être appliqué entre 8 et 20 bars pendant 5 à 15 minutes. [46]

Les résultats des travaux sur le traitement thermique montrent qu'il permet d'améliorer les performances de la digestion anaérobie, même pour des températures

relativement faibles. La température optimale se situe aux alentours de 160 – 180°C, quel que soit le type de boues. Cependant, il convient de ne pas dépasser ces températures. En effet, un traitement à une température de 200 à 225°C entraîne une inhibition de la production de biogaz, sans qu'une acclimatation de la biomasse ne soit possible. [46] ; [51]

Ainsi, grâce au traitement thermique, une partie de la matière particulaire est solubilisée, une autre partie est transformée en composés plus simples et facilement biodégradables et une autre fraction reste sous forme de particules mais devient plus facilement hydrolysable lors de la digestion anaérobie [50]. Si nécessaire, il semblerait qu'il soit possible de réduire fortement la durée de traitement. De plus, le traitement thermique permet une hygiénisation des boues. [47]

I.11.3 Prétraitement chimique

➤ Prétraitement acide

L'ajout d'acide perchlorique (HClO_4) peut être utilisé pour prétraiter la matière organique (pH de 3). Toutefois, les travaux ont montré un effet négatif, en absence de neutralisation du système. D'autres ont montré une action positive sur la vitesse de dégradation de la MO. [43]

➤ Prétraitement alcalin

L'ajout de NaOH , de Ca(OH)_2 , de NH_4OH permet d'améliorer l'hydrolyse des déchets et leur solubilisation de grandes quantités de DCO dans le système.

Tout comme les prétraitements évoqués précédemment, des grandes variations du prétraitement ont été étudiées dans la littérature en fonction des déchets, que ce soit sur la concentration de soude et le pH résultant qui peut aller de 8 à 13 unités, le temps de prétraitement (de 5 minutes à 24h) [52] ; [53]. On retrouve souvent le prétraitement alcalin en combinaison avec un prétraitement thermique [53] ; [54]. Le système est alors soumis à des températures allant de 37°C à 200°C. Si pour les substrats traités, une hausse de la production de méthane est constatée [53] ; [55] certaines études se contentent de rapporter une augmentation de la production de biogaz par la simple augmentation du volume de CO_2 produit par le système de par les déplacements des équilibres entre les phases liquides et gazeuses.

➤ Prétraitement par des solvants organiques

L'acétone en combinaison avec un chauffage (480°C) et une montée en pression (400 bars), peut dissoudre la lignine et ainsi augmenter la production de biogaz. [47]

I.11.4 Prétraitement biologique

L'ajout d'enzymes (peptidases, carbohydrases, lipases, cellulases, hémicellulases) est un prétraitement coûteux et non envisageable pour des volumes de déchets à traiter. Ce prétraitement permet d'améliorer l'hydrolyse de la matière. Certains auteurs ont montré, que sur les boues, ce traitement permettait de modifier la viscosité du substrat en le rendant plus liquide et donc plus facilement "manipulable" (pompes moins sollicités par exemple). [47]

I.12 Digestion anaérobie des rejets de laiterie

Dans la littérature et dans la politique européenne la production de biogaz est réalisée par la digestion anaérobie de produits agricole tel que le maïs qui donne un rendement de méthanisation acceptable. En plus du maïs, les stations d'épuration utilisent également les sous-produits agricoles (déchets) et les restes des animaux d'élevage.

E.Conino et al (2012)[56] ont considéré la co-digestion des rejets de production de fromage mélangé au reste d'animaux d'élevage en soulignant que le traitement des rejets de fromagerie est à prendre en charge vu leur acidification en plus d'autres problèmes associés au traitement direct de ces rejets par voie anaérobie surtout pour les rejets de fromagerie acides.

B.Kracik et B.Jopalogh (2010)[57] ont étudié la bio-méthanisation de la co-digestion d'un mélange de rejets de fromagerie et des restes d'animaux (dairymanure) où il ont souligné que le traitement anaérobie des rejets de fromagerie seul est très difficile en raison de sa tendance à s'acidifier rapidement et à son manque d'alcalinité qu'il faut corriger pour stabiliser le processus de digestion. Toutefois pour éviter l'ajout d'alcalinité, la co-digestion des rejets de fromagerie avec « manure » a montré sa capacité à stabiliser le fonctionnement de la digestion anaérobie à un certain degré

de mélange (< 50%) avec un rendement d'épuration de 54% pour la DCO, 49.5% pour les TS et 49.4% pour les VS.

J. Gelezenis et al (2007) [58] ont étudié l'optimisation de la production de biogaz d'une co-digestion des rejets de fromagerie et des restes d'un élevage poulet (poultrymanure). La co-digestion anaérobie a bien fonctionné même à des proportions de 50% au-delà, les instabilités dans le fonctionnement sont apparues et ils se sont manifestés par une réduction dans la production de biogaz et une diminution du pH.

Roy Antony Karivelil (1992) [59] a utilisé les boues du bassin secondaire de la station d'épuration pour l'inoculation car ces dernières présentent une bonne garantie de contenir un large spectre de micro-organismes et l'ensemble des nutriments nécessaires à la digestion.

Une synthèse sur la digestion anaérobie en Allemagne révèle la nécessité de traiter les déchets gras avec d'autres substrats pour contrebalancer l'action inhibitrice des carences en nutriments et en éléments traces. Ainsi les déchets ayant une forte charge protéique devront être traités avec des substrats pauvres en azote pour équilibrer et réduire les concentrations en ammoniac potentiellement formé. Le choix des boues d'eaux usées pour co-traitement permet une meilleure biodégradation. [60]

I.13 Conclusion

Dans ce contexte, les travaux de la thèse ont pour objectif de mettre en lien une caractérisation chimique de la matière organique du substrat et des boues secondaires d'épuration avec leurs performances de digestion anaérobie mésophile et thermophile,

Cette étude consiste

- (i) A caractériser par des mesures globales et spécifiques du rejet laitier et de la boue secondaire d'une station d'épuration ;
- (ii) D'évaluer les effets des paramètres opératoires ;
- (iii) D'évaluer l'effet du sel (NaCl) ;
- (iv) Evaluer l'effet du prétraitement des boues (biomasse avec un procédé thermique avant la digestion anaérobie en condition thermophile ;
- (v) De plus, un modèle mathématique adapté permettant de prédire les rendements de dégradation du substrat en termes de production de biogaz en phase mésophile et thermophile a été utilisé.

CHAPITRE II

**Potentiels méthanogènes
et cinétique de la
production du méthane**

Chapitre II

Potentiels méthanogènes et cinétique de la production du méthane

II.1. Procédure d'évaluation du potentiel méthanogène

La mesure de potentiel méthanogène (Biochemical Methanogenic Potential ou BMP) permet de déterminer la biodégradabilité anaérobie maximale de la matière organique d'un substrat et la production de méthane maximale associée.

La stabilité de la matière organique est évaluée par des tests biologiques de détermination du potentiel de biodégradation en condition anaérobie tels que la détermination du potentiel bio méthanogène (BMP). Ce dernier test fut mis au point par [61] et largement réutilisé depuis pour de très divers substrats organiques. En 1995 fut établie la norme NF EN ISO 11734 intitulée « Qualité de l'eau - Évaluation de la biodégradabilité anaérobie "ultime" des composés organiques dans les boues de digesteurs - Méthode par mesurage de la production de biogaz. » [62].

Ces tests sont réalisés en batch et reposent sur le suivi dans le temps de la production de biogaz (et de méthane) d'un mélange substrat – inoculum (source de biomasse anaérobie) éventuellement dilué avec une matrice plus ou moins chargée en éléments nutritifs (ISO 11734).

Le mélange est introduit dans un flacon hermétique, mis en conditions anaérobies puis incubé à la température désirée. La production de biogaz et de méthane est suivie durant une durée déterminée. La production liée à la dégradation résiduelle de l'inoculum est estimée grâce à des tests sans substrat et retirée à la production des tests avec substrat. [2]

II.2 Production ultime du méthane

Le terme de « methane productivity » (productivité en méthane) indique la quantité de méthane émise par unité de variable. Cette variable peut être le contenu en matière organique (MO) détruite, le contenu en MO initiale, le volume utilisé ou bien des valeurs de productions animales (masse de viande, production laitière). [63]

La productivité méthane exprimée sur une base de MO détruite correspond au rendement théorique méthane (Bu) si la dégradation des composés organiques des déjections est totale. La productivité méthane sur une base de MO initiale sans limite de durée d'incubation correspond au rendement ultime en méthane (B0). Le rendement ultime est toujours inférieur

au rendement théorique parce qu'une partie du substrat sert à synthétiser de la nouvelle biomasse, une autre part n'est pas dégradée (telle que la lignine) et enfin des conditions d'inhibition peuvent aussi intervenir.

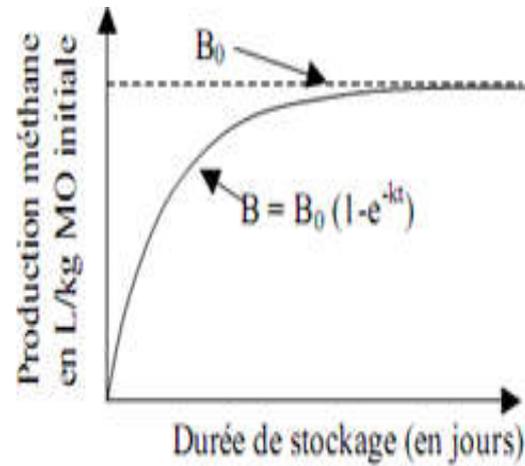


Figure II-1 : Illustration du test de potentiel bio méthanogène (test BMP) pour déterminer les productions ultimes en méthane [62]

Le dispositif expérimental est schématisé dans la Figure II-2.

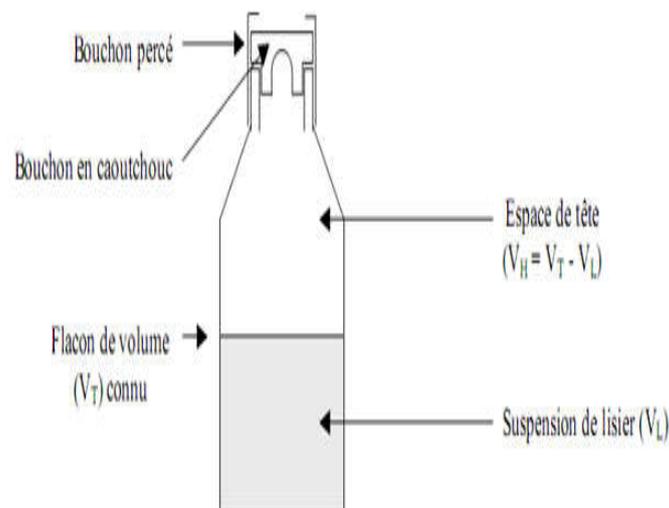


Figure II-2 : Schéma du dispositif de suivi de la production de biogaz [62]

II.3. Facteurs influencent la productivité du méthane

Il a été montré que de nombreux facteurs peuvent influencer les résultats de production du biogaz parmi lesquelles on peut citer :

- la concentration en substrat
- le ratio substrat/inoculum (S/I)
- l'origine de l'inoculum
- les prétraitements effectués sur le substrat
- la composition de l'éventuel milieu culture ajouté et la dilution éventuelle
- le dispositif expérimental de suivi [2]

On peut ajouter à ces facteurs la durée des tests variant de 12 à 87 jours selon les laboratoires avec une majorité de protocoles travaillant avec une durée de 25 à 40 jours. Le ratio S/I est un des paramètres expérimentaux les plus importants [65].

II.4 Modélisation de la cinétique de la production du biogaz

II.4.1 Modèle de Gompertz (1825)

Les courbes de production cumulée de biogaz présentaient une allure exponentielle. Celle-ci a été décrite par l'équation suivante (1), où $V(t)$ représente la production cumulée de biogaz (Nl.kg-1MV), en fonction du temps en jour ; V_{\max} est le potentiel maximal de production de biogaz (Nl.kg-1MV) ; k est une constante de vitesse. [54]

$$V(t) = V_{\max} \left(1 - e^{(-k t)} \right)$$

Équation 1 : Equation de Gompertz (1)

II.4.2 Modèle de Gompertz modifié

L'équation de Gompertz modifiée [43] a été utilisée afin d'analyser les productions cumulées de méthane obtenues pour chaque expérimentation, et particulièrement celles présentant des phases de latence. Elle a été développée dans le but de décrire des courbes de croissance bactérienne notamment afin de décrire la production cumulée de méthane dans une culture « batch ».

Elle s'exprime selon l'équation 2 :

$$V(t) = V_{\max} \cdot e \left[-e \left(\left(\frac{R_{\max} \cdot e}{V_{\max}} \right) \cdot (\lambda - t) + 1 \right) \right] \quad (2)$$

Équation 2 : Equation de Gompertz Modifier [41];[67];[68]

Avec :

V_{\max} : la production cumulée de méthane à la fin de l'expérience (NmL.gMS⁻¹) ;

R_{\max} : la vitesse maximale de production du méthane (NmL.gMS^{-1.j}) ;

e : exponentiel de 1 ;

λ : le temps de latence (j) ;

Le calcul des paramètres λ , V_m et V_{\max} permettront de caractériser les différentes courbes de production.

L'équation de Gompertz permet de représenter des courbes d'allure sigmoïdale à l'aide de trois paramètres explicites. La Figure II.3 illustre l'allure d'une telle courbe et précise la signification des trois paramètres associés, V_{\max} , R_m et λ .

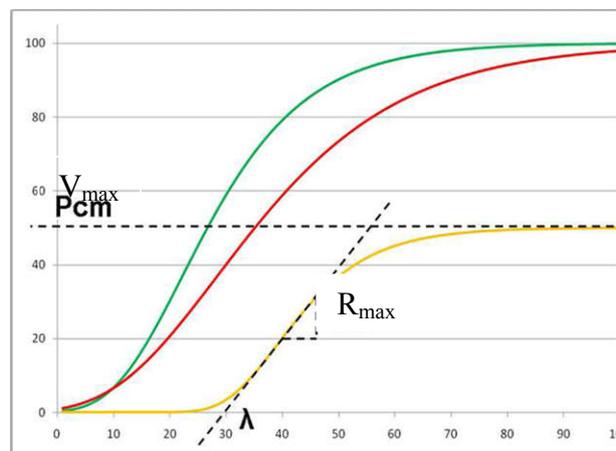


Figure II.3 : Représentation graphique des paramètres de Gompertz sur une courbe de production

II.5 Conclusion

Au cours des manipulations et expérimentations réalisées au niveau du laboratoire, nous avons suivi des paramètres qui influencent directement la digestion anaérobie des effluents laitiers et à la mise en application d'un modèle numérique permettant de prédire les rendements de dégradation du substrat dans un réacteur batch notamment en termes de production du biogaz en phase mésophile et thermophile.

CHAPITRE III

Matériels et Méthodes

Chapitre III

Matériels et Méthodes

Ce chapitre regroupe les méthodes de détermination des différents paramètres utilisées au cours de ce travail. Avec une première partie décrivant les réacteurs utilisés pour la réalisation des expériences et une autre présentant toutes les techniques analytiques classiques (DCO, TS, TVS, NH_4^+ , Pt, TKN) du substrat et de l'inoculum utilisés.

III.1. Principe de mesure du Potentiel méthanogène ou BMP (BiochemicalMethanPotential)

Le BMP sert à déterminer la production réelle de biogaz d'un substrat en termes de quantité et de qualité, à valider l'étude de faisabilité d'installation d'un projet de méthanisation et à optimiser l'alimentation d'un digesteur.

Son principe consiste à incuber un échantillon caractérisé de déchets à l'aide d'un inoculum anaérobie et de mesurer la production du méthane par mesure du volume de biogaz et analyse de sa composition. L'échantillon de déchet est caractérisé par ses matières sèches et matières organiques et sa demande chimique en Oxygène DCO. Le test est réalisé dans des réacteurs anaérobies, fermés hermétiquement et maintenus à des températures précises dans une enceinte thermique. Généralement, la phase mésophile correspond à une température de 35°C et la phase thermophile à 55°C. Un inoculum adapté, frais et pré-incubé dans les conditions du test, est utilisé afin d'épuiser la charge organique résiduelle contenue dans l'échantillon. La production du biogaz est mesurée par augmentation de la pression dans le réacteur et la composition du biogaz en CH_4 est déterminée par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).

III.2. Protocoles de mesure de la biodégradation anaérobie

III.2.1 Origine du substrat

Les essais de biodégradation ont été effectués sur un effluent (substrat) présenté dans l'eau de rinçage de matériel d'une laiterie à ChâabErssas, (L'ONALAIT) fabriquant une variété de produits laitiers, mélangé avec les rejets du permeat de lactosérum, ainsi que sur une boue (inoculum) récupérée du bassin secondaire de la station d'épuration des effluents urbains de la commune d'Ibn Ziad ou celle de la commune de SIDI MAROUAN wilaya de MILA .

III.2.2 Adaptation de l'inoculum

Dans tout le travail de la thèse qui porte sur la dégradation anaérobie des rejets laitiers, notre inoculum a été récupéré d'un bassin fonctionnant dans des conditions aérobies. Cela, pour une meilleure dégradation du substrat, et pour moins de risques d'acidification du milieu ainsi que pour un meilleur rendement en méthane, la boue a d'abord été incubée seule pendant 15 jours dans des flacons à sérum fermés hermétiquement et maintenus à une température de 55°C.

III.2.3 Composition de la solution nutritive

Dans le but d'éviter le déficit en nutriments et en élément trace durant le déroulement du test de la biodégradabilité une solution contenant des concentrations variable de ces derniers a été ajoutée à chaque réacteur (voir Tableau III.3).

Tableau III.1 : Composition de la solution en nutriments et éléments traces

Nutriments et éléments traces	Concentration (g/l)
KH_2PO_4	0.27
K_2HPO_4	1.12
NH_4Cl	0.53
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.100
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.075
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.020

III.2.4 Description des réacteurs utilisés



Figure III.1 : Le réacteur batch utilisé

La mesure de potentiel méthanogène (BiochemicalMethanogenicPotential ou BMP) permet de déterminer la biodégradabilité anaérobie maximale de la matière organique d'un substrat et la production de méthane maximale associée. Réalisé en anaérobiose, le test de potentiel méthanogène est basé sur la mesure de la production de biogaz dans un flacon à serum fermé (batch). Ainsi, une quantité d'un mélange du substrat, d'inoculum et de solution nutritive sont introduits dans un flacon à serum de 570ml. La quantité de substrat est calculée de façon à obtenir des ratios substrat /inoculum (S/I) désirés, Comme le montre la figure II.2, lesflacons sont bouchésà l'aided'un septum en caoutchouc et leur atmosphère est purgée avec duN₂. Tous les réacteurs batch sont maintenus en phase mésophile (37°C) et en phase thermophile (55°C) dans une enceinte thermique.

La mesure du volume de biogaz produit au cours du temps s'effectue par une colonne d'eau acidifiée (pH = 2) afin de réduire au maximum la dissolution du CO₂. L'expérience se poursuit jusqu'à observer une production de biogaz nulle.

Pour un même échantillon, le test comprend une série de batchs. Chaque batch est doublé et les résultats sont moyennés sur les deux mesures expérimentales. Chaque série de test est réalisée en parallèle d'un test sans ajout de substrat (blanc) qui permet d'estimer la production de biogaz liée à la dégradation résiduellede l'inoculum. Ensuite, par différence entre la production de méthane (ou de biogaz) cumulée des tests avec substrat et celle des tests blancs, le potentiel méthanogène (ou biogaz) du substrat étudié est calculé. Les valeurs de production en gaz sont ramenées aux conditions standards de température et de pression, Les teneurs en CH₄ sont exprimées en pour cent.

III.3 Protocole opératoire des prétraitements thermiques

Pour une meilleure dégradation du substrat favorisant ainsi l'étape de l'hydrolyse, l'inoculum a subi un traitement thermique Les températures et la durée de prétraitement ont été définies à partir des données bibliographiques, en fonction de leur impact sur les performances de digestion des boues. Les conditions opératoires sont de 80°C, 100°C ,150°C réalisées en mode électrique. La durée de traitement est de 30 min tout en considérant la boue sans traitement correspondant à une température égale à 20°C.

Pour chaque test de température il était nécessaire de réaliser plusieurs témoins :

- le témoin négatif : pas d'ajout de substrat à dégrader. Ce témoin permet de quantifier la production de biogaz endogène
- le témoin positif : ajout du substrat

- le témoin boues : utilisation de boues non pré traitées

Ce pendant pour un même test de température, on a effectué 10 flacons.

La moyenne de trois flacons est utilisée pour le témoin négatif qui permet d'estimer la production de biogaz liée à la dégradation résiduelle de l'inoculum. La moyenne de deux bouteilles servira au suivi du biogaz et une estimation de la biodégradabilité effectuée en comparant les volumes de biogaz produit par les boues avec celui produit à partir d'un substrat. Pour les cinq derniers flacons on procédera chaque semaine à l'ouverture de l'un d'eux, ce qui nous permettra de suivre dans le temps la caractérisation résiduelle des paramètres (DCO_S, DCO_T, TS, TVS, pH et TA et TAC).

Les valeurs de production en gaz sont ramenées aux conditions standards de température et de pression, les teneurs en CH₄ sont exprimées en pour cent.

III.3.1. Description du réacteur utilisé en traitement thermique

Après la phase de traitement thermique de la boue, 120 ml d'un mélange du substrat, et d'inoculum sont introduits dans des flacons à sérum de 250ml puis fermés hermétiquement à l'aide d'un septum en caoutchouc. La quantité de substrat est calculée de façon à obtenir des ratios substrat /inoculum (S/I) égaux à 1 correspondant ainsi à un volume de 87 ml de l'inoculum et 33ml du substrat. Tous les flacons sont maintenus en condition mésophile (37°C) dans un bain thermostaté et le pH a été ajusté à la neutralité.

Tableau III.2 : Répartition des réacteurs en phase mésophile et thermophile en fonction de la température de prétraitement

T°C	Réacteurs	T°C	Réacteurs	T°C	Réacteurs	T°C	Réacteurs
20°C	C1-01	80°C	C2-01	100°C	C3-01	150°C	C4-01
/	C1-02	/	C2-02	/	C3-02	/	C4-02
/	C1-03	/	C2-03	/	C3-03	/	C4-03
/	C1-1	/	C2-1	/	C3-1	/	C4-1
/	C1-2	/	C2-2	/	C3-2	/	C4-2
/	C1-3	/	C2-3	/	C3-3	/	C4-3
/	.	/	.	/	.	/	.
/	.	/	.	/	.	/	.
/	.	/	.	/	.	/	.
/	C1-7	/	C2-7	/	C3-7	/	C4-7

III.4.Méthodes analytiques de calcul des paramètres

III.4.1 Dosage des matières sèches (TS) et des matières volatiles (TVS)

La détermination des différentes fractions de la matière est réalisée par pesées et séchages des boues secondaires, selon la méthode normalisée 2540G [64].

Les matières sèches (TS) correspondent à la matière résiduelle obtenue après une étape de séchage à 105°C. Après homogénéisation, 100 ml de boues sont introduits dans une capsule en porcelaine propre préalablement séchée et tarée. Ensuite, l'ensemble est mis au four à 105°C pendant 24 h, puis refroidi dans un dessiccateur et pesé pour obtenir les TS.

Le calcul des TS, en g.kg-1 ou g./L, s'obtient selon la relation :

$$\text{TS} \left(\frac{\text{g(TS)}}{\text{l}} \right) = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 1000$$

Avec :

M_0 : la masse en gramme de la capsule vide,

M_1 : le volume, en kg ou litre, de la capsule et de la prise d'essai,

M_2 : la masse, en gramme, de la capsule et du résidu sec.

Après avoir pesé et mesuré les TS, la capsule est mise au four à 550°C pendant 2 heures.

Puis, il est refroidi et pesé pour obtenir les matières minérales ou inertes (TI). Ainsi, la différence entre les TS et les TI correspond aux matières volatiles (TV). Les TV sont assimilées à la matière organique.

Le calcul des TVS, en pourcentage de la matière sèche, s'obtient selon la relation suivante, il est alors possible d'exprimer le contenu de TV en g/L.

$$\text{TVS} \left(\frac{\text{g(TVS)}}{\text{l}} \right) = \frac{(M_2 - M_0) - (M_3 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 1000$$

Avec :

M_0 : la masse, en gramme, de la capsule vide,

M_3 : la masse de la capsule et du résidu de calcination,

M_2 : la masse en gramme de la capsule et du résidu sec.

III.4-2 Dosage du phosphore total

Le dosage du phosphore total comprend trois étapes : une digestion de l'échantillon en présence d'une solution préparée de l'acide nitrique et de l'acide hydrique avec un rapport de

3/1 successivement, pendant 30 à 40 minutes. Après refroidissement, de l'acide Sulfurique est ajouté encore une fois et est laissé pendant 3-4 minutes à une température de 270 à 280°C.

Après refroidissement, le produit est filtré et préparé pour ensuite subir une analyse spectrophotométrique, la mesure étant donnée en mg P/g MS.

$$P_{tot} = \frac{(C \times D \times 0,1)}{P}$$

C: concentration de l'échantillon

D : dilution

P : masse de l'échantillon

III.4.3 Dosage du TA et TAC

L'alcalinité partielle (TA) et l'alcalinité totale (TAC) sont mesurées manuellement par ajout d'une solution titrée acide avec un pH-mètre. Le pH de l'échantillon de Volume V_e est relevé. Le volume V_1 correspond au volume d'acide (de l'acide Chlorhydrique à 0,1 mol/l) nécessaire pour atteindre une valeur de pH = 6. Ensuite, on ajoute un volume supplémentaire d'acide V_2 jusqu'à atteindre une valeur pH = 4. Le TA et le TAC sont calculés à partir de ces mesures. Les résultats sont exprimés en mgCaCO₃/l.

$$\text{L'alcalinité} = \frac{V_{HCL}(ml) \times \text{normalité de HCL} \times 50000 \times M_{eq}}{(V_{\text{échantillon}})}$$

Avec :

M_{eq} : Masse équivalente de CaCO₃

Les résultats sont exprimés en mgCaCO₃/l.

III.4.4 Dosage de la quantité de l'azote total (TKN) et de l'azote ammoniacal

L'azote total Kjeldahl prend en compte deux formes d'azote : l'azote organique total et l'azote ammoniacal. Cette analyse ne prend pas en compte les nitrites et les nitrates.

Dosage de l'azote ammoniacal

Par spectrophotométrie multipliée par le facteur de dilution si elle a eu lieu. Le dosage de l'ammonium est réalisé par la méthode dite « méthode de Nessler » (NFT90.015). Cette technique permet le dosage des ions ammonium dans la gamme 0,5 à 10mg N-NH⁴⁺·L⁻¹. Elle consiste à faire réagir après distillation dans un distillateur Kjeldahl BUCHI 25 ml d'échantillon (filtré sur 0,45 microns), 2ml de réactif de Nessler et 25ml de la solution tampon (KH₂PO₄ et K₂HPO₄). On procède alors à une mesure spectrophotométrique à 420 nm qui est exprimée en g N-NH⁴⁺/litres. Il est ensuite possible de déterminer la concentration en ions ammonium (g NH⁴⁺/l) grâce au rapport de masse molaire.

La concentration de NH₄ est égale à la valeur obtenue

$$C(\text{NH}_4) \text{ mg/l} = C \times \text{facteur de Dilution}$$

C : est la concentration obtenue à partir de la courbe d'étalonnage.

- **Dosage de l'azote total**

Le dosage de l'azote total est déterminé selon une méthode standard. Ce dernier comprend trois étapes : une minéralisation de l'azote organique en azote ammoniacal, une distillation et une préparation du distillat récupéré pour mesure par spectrophotomètre.

- ✓ **Minéralisation**

La phase de minéralisation est réalisée en milieu acide (H₂SO₄), avec ajout de catalyseur deminéralisation (sulfate de potassium) dans le minéralisateur GP sélecta de type K .

L'échantillon est mis à chauffer pendant 3h et 30 minutes selon le programme suivant :

température	150	230	280	370
durée	30mn	30mn	30mn	2heures

Toute cette opération est réalisée dans un appareil de digestion (Büchi:Digest System K-437).

- **Distillation**

Après refroidissement, l'acide est neutralisé par l'ajout de la soude (compris dans l'appareil de distillation). L'échantillon est ensuite distillé dans un Büchi314. Le distillat, piégé dans de l'acide borique saturé, est ensuite utilisé selon le protocole décrit en pour ensuite subir une analyse spectrophotométrique de type Spekol 1100 (Analytik Jena).

La mesure obtenue est exprimée en g N/g ST.

$$C(\text{NTK})\text{mg/g} = \frac{C \times \text{facteur de dilution}}{\text{masse de l'échantillon}}$$

III.4.5 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène Total (DCO)

Les mesures de demande chimique en oxygène (DCO) sont réalisées sur les boues de station d'épuration et sur les rejets d'une unité de production du lait.

Une dilution au 1/250ème ou 1/500ème est nécessaire, selon une méthode normalisée.

La matière organique contenue dans l'échantillon est oxydée, en milieu acide (H_2SO_4), en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) et de (HgSO_4) pour éviter l'interférence des chlorures par le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), introduit en excès. Après deux heures de chauffe à 150°C , après la digestion et le refroidissement, la DCO est déterminée par dosage en retour : l'excès de bichromate de potassium est déterminé à l'aide d'une solution de fer ammonium sulfate (sel de Mohr à 0.25 N) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 N, ferreux et d'ammonium (sel Mohr à 0,25 N) par dosage colorimétrique, avec la ferroïne comme indicateur coloré. La mesure de la DCO est donnée par mg COD/gTS. L'erreur sur la mesure est de l'ordre de 10 à 15%. A cause des erreurs de mesure, notamment lors des prélèvements des boues et les rejets (problème d'homogénéité). De plus, l'erreur de la mesure de DCO elle-même est peu précise. Ce dosage est effectué à la fois sur la fraction totale (DCO totale), obtenu après séchage d'un volume de la boue utilisée et substrat, et sur la fraction soluble en recueillant le surnageant (DCO soluble).

$$\text{DCO}_{\text{totale}} = \frac{(V_{\text{(blanc)}} - V_{\text{(échantillon)}}) \times N \times 15 \times 8}{(V_{\text{(titre du sel de mhor)}} \times \text{pooids de l'échantillon})}$$

N : Normalité de FAS

La détermination de la demande chimique en oxygène soluble (DCOS) suit les mêmes étapes que celles de la demande chimique en oxygène total.

III.4.6 Composition du méthane



Figure III.3: photo du chromatographe en phase gazeuse.

La composition du biogaz est déterminée par chromatographie en phase gazeuse de marque arloerbastrumentazione 4300 (fugueur, 120 DFL à ionisation de flamme) Elle est munie d'une colonne en acier inox de 4m de long et 3mm de diamètre, avec un garnissage d'alumine activée. (Voir Figure III.3)

Le gaz vecteur utilisé est l'Hélium. La température de la colonne est de 40°C, celle de l'injecteur 80°C et celle du détecteur de 120°C. Le volume d'injection est de 1 ml et se fait au niveau de l'injecteur à froid. Les concentrations des échantillons sont déterminées par étalonnage externe. Avec le débit des gaz suivants :

- Gas vecteur, He (Helium). 140KPascal
- Air 160 KPascal
- H₂ 100Kpascal

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

Vue l'importance du biogaz produit du point de vue énergétique (50-75% méthane), plusieurs travaux ont été publiés ces dernières années dans le but de déterminer la quantité de biogaz produite lors de la dégradation d'un type de déchet donné. Plusieurs chercheurs ont étudié la biodégradabilité des différents types de déchets biodégradables en considérant le volume de biogaz produit, parmi ces déchets. On peut citer : La fraction solide des engrais [69], les déchets organiques [70], Les boues produites des stations de traitement des eaux [71], les déchets solide municipal [72], les rejets agroalimentaire [73], les rejets d'usine de production d'huile d'olive [74]. D'autres ont étudié l'influence de différents paramètres sur la production de biogaz. Tels que l'influence de l'activité de l'inoculum utilisé durant le test de biodégradabilité ainsi que le rapport substrat/inoculum [65];[75], l'influence des prétraitements physicochimiques appliqués sur le déchet [75], l'influence de la granulométrie de déchet [76];[77].

Le bon fonctionnement du procédé de biométhanisation, particulièrement son potentiel énergétique, est conditionné, en grande partie, par les conditions physico-chimiques du substrat à traiter, parmi lesquelles le rapport S/I, la température le pH, le traitement thermique tout en appréciant surtout leurs effets sur la productivité quantitative gazeuse.

Ce chapitre explore les résultats expérimentaux au regard de différents effets de certains paramètres opératoires sur la production en méthane en mode batch, en considérant respectivement le cas thermophile et mésophile, tel que :

- Influence de la concentration du substrat
- Effet du ratio substrat/ inoculum
- Effet du pH de démarrage (initial)
- Influence du traitement thermique de l'inoculum
- La présence de Na Cl en solution

IV. 1. Digestion anaérobie des rejets de l'unité de production

du lait« Influence de la concentration du substrat »

Le programme expérimental réalisé consiste à faire une étude préliminaire de la biodégradabilité d'un rejet laitier en suivant l'évolution du volume et la composition du biogaz produit en fonction du temps, en faisant varier la masse en échantillon de 0g, 0,35g, 0,71g, 1,07g, et 1,43g de substrat en phase mésophile (35°C) et en phase thermophile (55°C) dans plusieurs digesteurs en mode batch. En signalant que l'inoculum a été utilisé après avoir éliminé le surnageant de 24 heures de décantation.

IV.1. 1. Caractérisation physico-chimique du substrat et de l'inoculum utilisé :

Les valeurs des principaux paramètres caractérisant ces différents types de substrats sont montrés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques du Rejet laitier et des boues

Paramètres	substrat	boues
pH	7.33	7.023
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	10.64	26.52
N-NTK (mg/l)	26.40	104
DCO Soluble (mg/l)	1075,94	949,36
DCO Totale (mg/l)	1365	2428.961
Phosphore total (mg/l)	1.65	10.4
TS (g TS/l)	17.88	35.085
TVS (g TVS/l)	15.90	18.236
% SVT (%)	88.52	51.91
TA (pH = 6) (mgCaCO ₃ /l)	234.17	-
TA (pH = 4) (mgCaCO ₃ /l)	162	-

Le substrat est constitué essentiellement de rejet de la laiterie considéré et composé de lactosérum. Les boues ont été prélevées, de la STEP d'IBN Ziad (bassin de décantation secondaire).

Il semble que les résultats la DCO Totale, et DCO soluble ne reflètent pas les valeurs réelles attendues. En effet, les TVS sont de 15g/l et celles de la boue 18g/l qui

donnent normalement une DCO supérieur à 24g/l vue la nature des boues. Cependant si le fait que les boues sont fortement minéralisées cette DCO serait rendue considérablement.

Il faut souligner que les analyses ont été réalisées après avoir lancé les expériences de digestions et que cette partie était considérée comme préliminaire.

En ce qui concerne la fraction volatile il a été constaté qu'elle est respectivement de 88.52% pour le rejet laitier et de 51.9% pour les boues indiquant une forte minéralisation de ces derniers, la STEP d'IBN Ziada été conçue pour fonctionner en aération prolongée utilisant des âges des boues relativement importants (10-12 jours) qui favorise leur minéralisation.

IV.1.2 Composition du mélange substrat-inoculum dans chaque réacteur

Tableau IV.2: Composition du mélange substrat-inoculum dans chaque réacteur

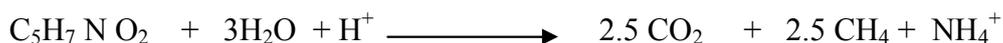
Paramètres	Réacteurs					
	Unités	OLR-0	OLR-1	OLR-2	OLR-3	OLR-4
Masse en substrat	g	0.0	0,35	0,71	1,07	1,43
TS	gTS/l	35,08	34,32	33,61	32,97	32,38
TVS	gTS/l	18.23	18.13	18.04	17.94	17.86
TVS%	%	52	53	53.60	54.41	55.53
DCOs	mgO ₂ /l	949.36	955,01	960,18	964,92	969,29
DCOt	mgO ₂ /l	10395.692	9992.50	9623.83	9285.36	8973.53
NH ₄ ⁺	mgN/l	11,35	11,56	11,77	11,99	12,20

IV.1.2 Résultats de la Phase thermophile

IV.1.2.1 Caractéristiques de la phase liquide après incubation

La caractérisation de la phase liquide du résidu obtenu dans les différents réacteurs après la durée d'incubation est obtenue à travers la détermination des différents paramètres tels que le pH, les solides totaux (ST), les solides volatils totaux (TVS), le titre alcalimétrique partiel (TA) et total (TAC), la demande chimique en oxygène soluble (DCOs) et total (DCOt), l'azote ammoniacal (NH₄⁺), l'azote organique (Norg) et le phosphore total (Pt). Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau (IV.1).

c. La réaction globale serait alors



Ou



- **Demande chimique en oxygène**

D'après les valeurs présentées dans les tableaux (IV.2, IV.3) on constate qu'il ya eu un abattement considérable en DCO soluble et totale par rapport à celles obtenues avant la digestion. Les concentrations obtenues se situent entre 517.77 et 942.48 mg/l pour la DCO soluble et entre 943.48 et 1060.00mg/l pour la DCO totale. Correspondant a un rendement de 89 à 90% de DCO totale et 22 à 47% de DCO soluble.

- **Solides totaux (ST) et les solides volatils totaux (TVS)**

On remarque selon le tableau (IV.3) que les valeurs obtenues des solides totaux sont de l'ordre de 20 et 30.50 g/l, initialement était de 32.57 et 35 g/l avec un rendement en TS de 15 à 42% ce qui confirme la dégradation e de la matière organique considérée avec un pourcentage en matières volatiles variant de 46% et 82.50%.

- **Azote ammoniacal et Azote organique**

La mesure de la concentration de l'azote organique et ammoniacal est importante dans le sens où l'on peut avoir une idée sur le pouvoir tampon du système, parce que l'azote organique ou ammoniacal peut réagir avec les carbonates pour donner un complexe et cette réaction peut agir sur le pouvoir tampon du système.

Après la durée d'incubation, la concentration en azote organique a fortement augmenté Cette élévation peut être expliquée par l'hydrolyse des composés azotés tels que les protéines. Bien que les valeurs des concentrations des quatre ORL testés semblent être élevées mais elles sont faibles par rapport aux valeurs qui inhibent le processus de digestion anaérobie (2000 mg/l).

- **Le phosphore**

La mesure de la concentration du phosphore total est importante surtout en présence de métaux dans le digesteur. Parce que ces derniers peuvent précipiter avec le phosphore. Parmi les précipités qui peuvent être rencontrés lors du déroulement de la digestion, le FePO_4 , le $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)$,t le $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ etc. selon le tableau

(IV.3), La variation de la concentration du phosphore total dans les réacteurs est très faible (0.42 mg/l), ce qui est loin de la concentration critique, qui peut causer un problème de précipitation.

IV.1.2.2 Caractéristiques de la phase gazeuse après incubation

IV.1.2.3 Variation du volume cumulé en biogaz produitde (Boue + rejet laitier)

La figure (IV.1) représente le volume cumulé total en biogaz produit en phase thermophile de boues et de rejet laitier.

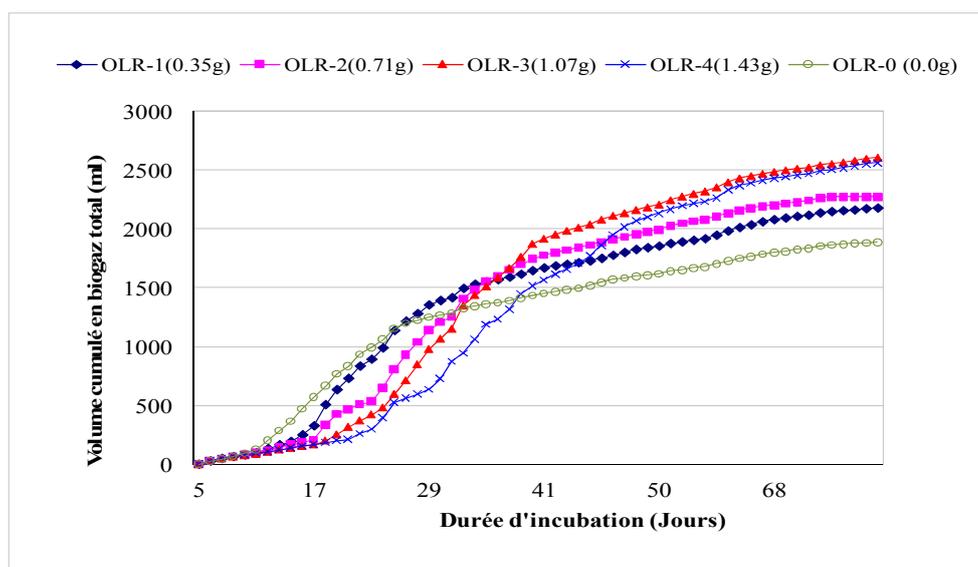


Figure IV. 1. Volume cumulatif du biogaz produit (Boue + rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à ($T=55^{\circ}$).

Durant un temps de séjour de 82 jours, la quantité de biogaz produite est comprise entre 1800ml pour l'ORL-0 et 2700ml pour ORL-3etORL-4. La cinétique de production se divise en trois principales phases et ressemble à la croissance microbienne dans un réacteur batch et peut être décrite comme suit :

Phase de latence: Les quatre courbes débutent par une phase de latence d'une dizaine de jours à une vingtaine de jours Une très faible production a été enregistrée, Cette période correspond à la phase d'adaptation des microorganismes aux conditions opératoires. Pour le cas de l'absence totale de substrat (OLR-0) la phase de latence était d'une dizaine de jours tandis que celle de OLR-4 elle était de 18 à 20jours.

Phase exponentielle: A partir de 17ème jour, les conditions de production sont atteintes, ce qui permet de comptabiliser les quantités de biogaz les plus importantes.

C'est la phase de croissance exponentielle qui se met en place jusqu'à apparition de la phase plateau. Les ORL-0 et ORL-1 et ORL-2 atteignent le plateau en 70 jours alors que pour ORL-4 et ORL-3 ce plateau n'est encore atteint après 82 jours.

Phase de palier: A partir du 70^{ème} jour, la production est lente probablement sous l'effet de l'épuisement du substrat de digestion constituant la source nutritive et énergétique de la flore microbologique et particulièrement la flore méthanogène qui est directement responsable de la production du biogaz. Cette phase montre, d'une manière générale, que le volume cumulé en biogaz produit augmente avec l'augmentation de la charge massique du substrat (boues + rejet laitier), (Bien que le volume cumulé en ORL-3 soit légèrement supérieure à celui de ORL-4).

IV.1.2.4 Variation du volume cumulé en biogaz produit du rejet laitier

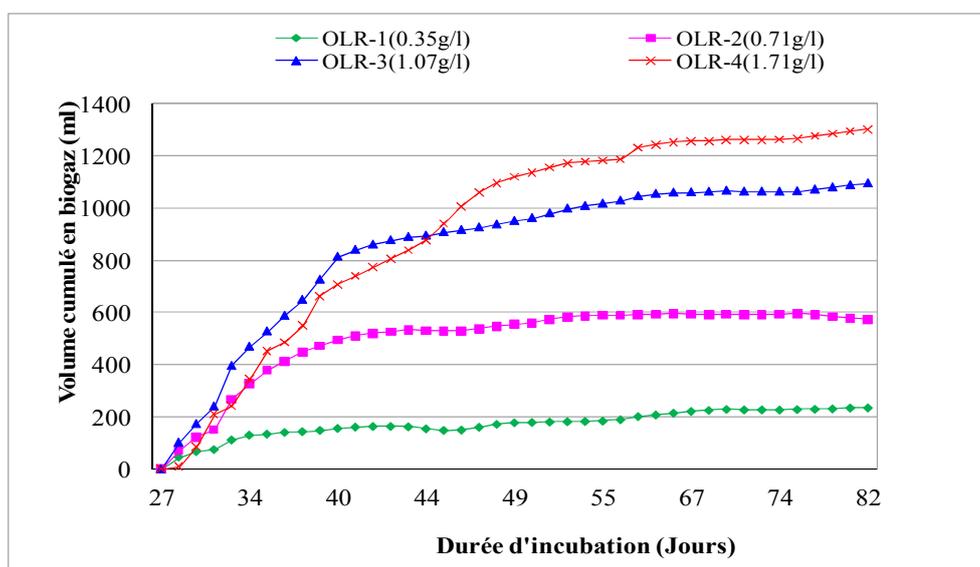


Figure IV.2. Volume cumulatif du biogaz produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à ($T=55^{\circ}\text{C}$).

La figure (IV.2) représente la variation du volume de biogaz cumulé produit, en éliminant l'influence de l'inoculum de boue seul. Signalant que ces volumes sont obtenus après éliminations des résultats expérimentaux non concluants, donc on a pris en considérations des volumes de biogaz produit à partir du 28^{ème} jour de la période d'incubation. On remarque que la production du biogaz augmente avec l'augmentation de la charge de rejet laitier, et donc la production maximale en biogaz

passé de 210ml pour l'OLR-1 à (500 ml) pour l'OLR-2 à (1500 ml) pour l'OLR-3 et enfin à OLR-4 (1300ml).

IV.1.2.5. Variation du volume cumulé (rejet laitier) en CH₄ et CO₂ produit

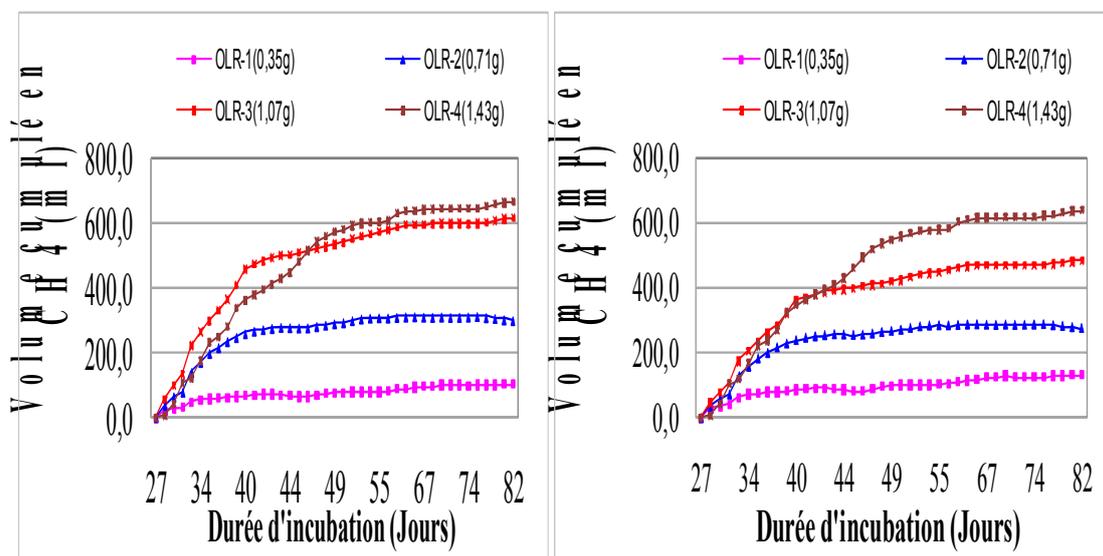


Figure IV. 3. Volume cumulatif du Méthane produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=55°C)

Figure IV. 4. Volume cumulatif du CO₂ produit (rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=55°C)

Les figures IV.3 et IV.4 illustrent la composition du méthane et de dioxyde de carbone en volume cumulé produit durant la durée d'incubation en phase thermophile. Ces paramètres sont très importants pour le contrôle et la surveillance du digesteur. En effet, une production conséquente en méthane reflète le bon fonctionnement de ce dernier. Nous remarquons que les variations en volume cumulé pour OLR-1 (la faible charge) sont peu significatives aussi bien en méthane qu'en dioxyde de carbone (100ml). Elles sont importantes pour OLR-3 et OLR-4 et ont conduit à des productions similaires en méthane, (600ml) ce qui signifie que l'augmentation de la charge massique au tour de l'OLR-3 et l'OLR-4 est sans effet aussi bien en production finale en méthane que dans la rapidité de son obtention. Toutefois la production de CO₂ est moindre pour l'OLR-3 comme montré dans la figure (IV.4).

IV.1.2.6. Composition du biogaz produit

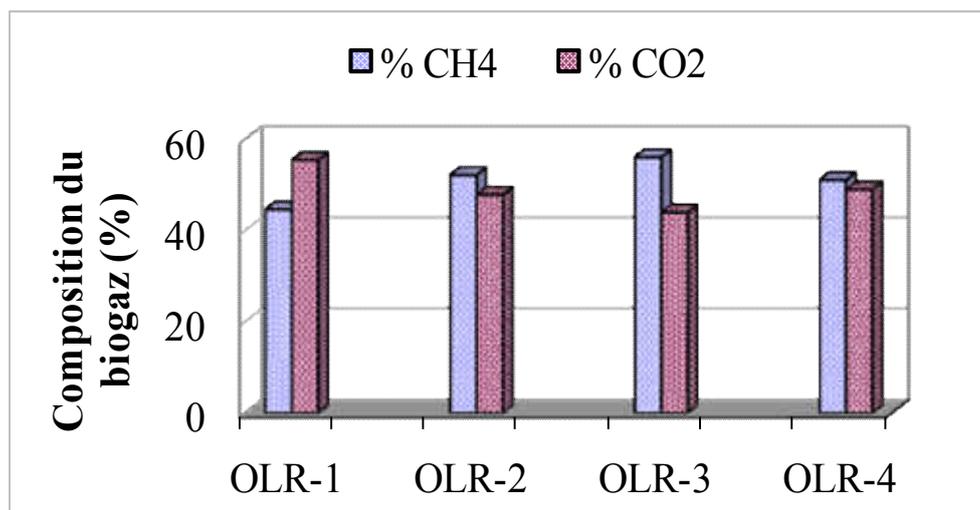


Figure IV.5. Composition du biogaz produit (rejet laitier)des quatre Concentrations en substrat testées à (T=55°C)

Le pourcentage en méthane dans le biogaz produit a été déterminé à des intervalles de temps variés et non d'une manière continue à cause du manque de moyens de détermination de la composition sur site. La figure IV.5 montre que les pourcentages en méthane des quatre ORL testé sont successivement 42%,46%,54% et 50%. Nous remarquons que le pourcentage le plus élevé en méthane est obtenue pour la charge massique (OLR-3) en sachant que le bon fonctionnement d'un processus de digestion est caractérisé par un pourcentage de méthane produit supérieur à 50 % correspondant aux ORL-3 et ORL-4.

IV.1.3 Résultats de la Phase mésophile

IV.1.3.1 Caractéristiques de la phase liquide après incubation

Les principales caractéristiques physico-chimiques du résidu obtenu après la durée d'incubation sont reportées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Caractérisation finale de la phase liquide des quatre concentrations en substrat testées après la durée d'incubation en phases mésophile (T = 37°C).

Paramètres	Réacteurs					
	Unités	OLR-0	OLR-1	OLR-2	OLR-3	OLR-4
Masse en substrat	g	0.00	0,35	0,71	1,07	1,43
pH	/	7.46	7.43	7.03	7.53	7.79
TA(pH=6)	mg CaCO ₃ /L	1920	1840	1780	2020	1580
TAC(pH=4)	mg CaCO ₃ /L	2580	2360	2360	1880	2180
TS	gTS/L	32.90	19.88	28.45	25.45	34.60
TVS	gTS/L	20.56	8.65	12.96	13.98	9.91
TVS%	%	62.55	43.51	45.55	54.76	45.03
DCO _T	mgO ₂ /L	1079,54	1043,48	1033,07	1001,63	415.00
DCOs	mgO ₂ /L	540.62	592.37	560.84	507.74	464.61
NH ₄ ⁺	mgN/L	47.96	82.48	201.43	19.89	79.03
Norg	mgN/L	146.08	/	/	/	116.60
Pt	mgP/L	/	0.10	/	/	/

Le pH obtenu après la durée d'incubation en phase mésophile dans tous les réacteurs se situe entre 7.03-7.79. C'est un pH proche de la neutralité donc la plupart des microorganismes se développent de façon optimale de même que pour la digestion anaérobie. Les valeurs de l'azote ammoniacal et l'azote organique des résidus obtenus après la durée d'incubation des quatre ORL varient entre 19.89- 201.43mg/l pour l'azote ammoniacal et entre 116.60-146.08 mg/l pour l'azote organique (voir tableau IV.3). On remarque que les valeurs de l'azote ammoniacal obtenues sont très faibles par rapport à la valeur qui peut inhiber le processus de digestion anaérobie qui est de l'ordre de 2000 mgNH₄⁺/l [12].

En ce qui concerne les variations des concentrations en phosphore total dans les réacteurs après la durée d'incubation, elles sont très faibles, et loin de la valeur qui peut causer un problème de précipitation avec les métaux éventuellement présents dans le digesteur.

De même pour la DCO, on constate qu'il y a eu un abattement considérable en DCO soluble par rapport aux valeurs obtenues avant la digestion de l'ordre de 22 à 47 % pour la DCO soluble et de 89.22 à 89.62% pour la DCO totale.

Concernant les deux paramètres (ST et SVT), on remarque selon le tableau IV.4, que les valeurs obtenues des solides totaux sont de l'ordre de 19.88 et 34.60 g/l, initialement était de l'ordre de 30.57 et 41 g/l qui donnent un rendement de l'ordre 6 à 43% ce qui confirme la dégradation d'une masse importante de la matière organique existante initialement.

IV.1.3.2 Variation du volume cumulé total (Boue+ rejet laitier) en biogaz produit

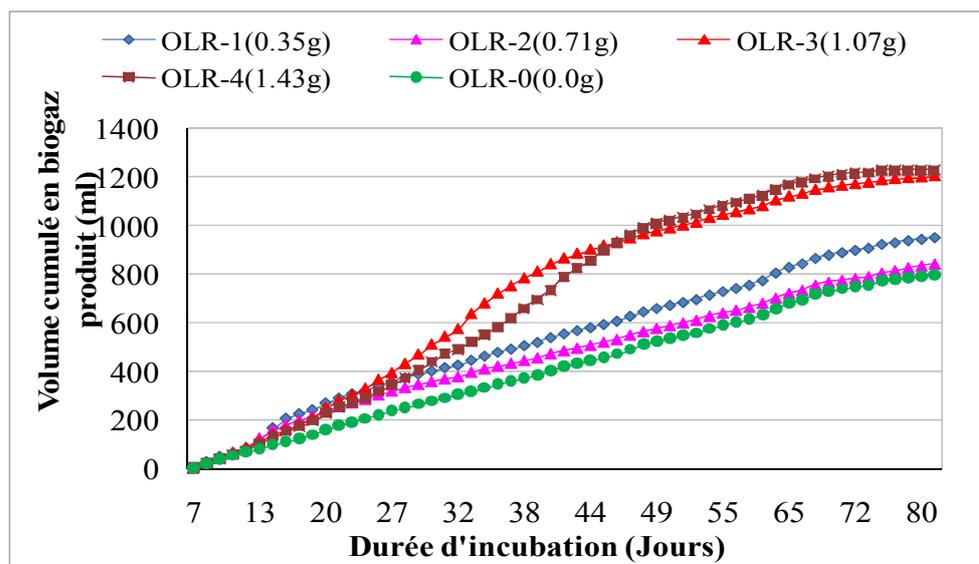


Figure IV. 6. Volume cumulé du biogaz produit (Boue + rejet laitier) des quatre concentrations en substrat testées à (T=35°C).

La figure (IV.6) représente le volume cumulé total en biogaz produit en phase mésophile de boues et de rejet laitier.

Nous remarquons que la production du biogaz cumulé augmente avec l'augmentation de la charge massique du substrat (boues + rejet laitier), avec une quantité de biogaz produite comprise entre 830ml et 1200ml durant un temps de séjour de 84 jours.

Comparée aux résultats de la phase thermophile, la quantité de biogaz produite en phase mésophile est pratiquement la moitié de celle de la phase thermophile. Ce qui explique l'effet de la température qui ralentit le processus de la digestion anaérobie, contrairement au cas thermophile où les trois phases de croissance (latence, exponentielle et plateau) étaient clairement identifiables, pour le cas mésophile comme représenté dans la figure IV.6, l'évolution est presque linéaire pour l'OLR-0 sans distinction entre la phase de latence et la phase de croissance exponentielle pour

les autres OLR un décrochement de la courbe peut être constater à partir du 13^{ème} jour due a une augmentation du taux de production du biogaz, et s'étalant jusqu'au 20^{ème} jour pour les OLR-1 et OLR-2 pour revenir à un taux en production équivalent à celui de l'OLR-0. Pour les autres OLR (OLR-3 et OLR-4) il peut être constaté que de croissance modérée s'étalent du 13^{ème} au 27^{ème} jour, suivi d'une autre plus accentuée s'étalent du 27^{ème} au 45^{ème}, pour terminer avec la dernière phase de ralentissement.

IV.1.3.3 Variation du volume cumulé total(rejet laitier) en biogaz produit

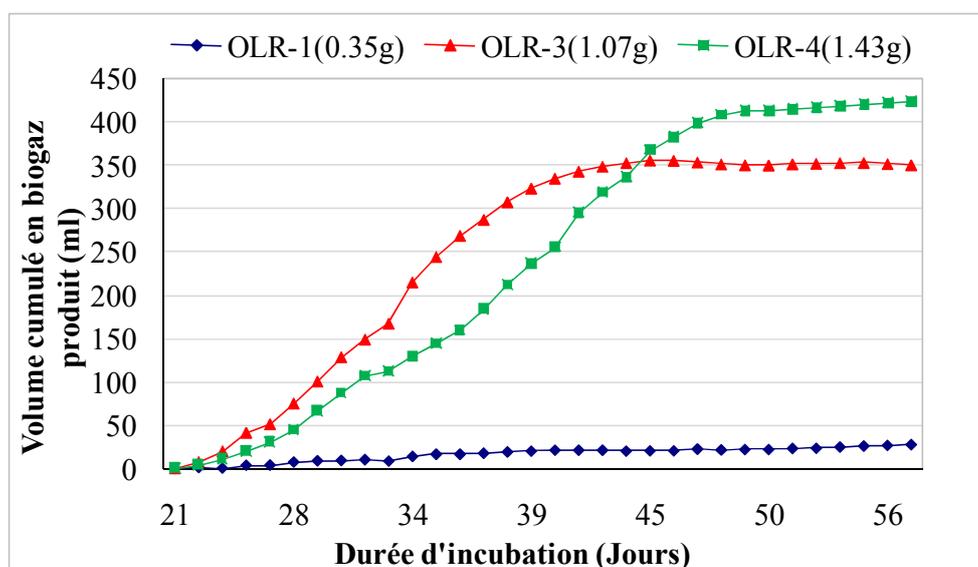


Figure IV.7 Volume cumulé du biogaz produit (rejet laitier)des quatre Concentrations en substrat testées à (T=35°C).

La figure (IV.7) représente la variation du volume de biogaz cumulé produit en phase mésophile, en soustrayant l'influence de l'inoculum de boue seul. Signalons que ces volumes sont obtenus après filtration et traitement des résultats expérimentaux obtenus, donc on a pris en considérations des volumes de biogaz produit à partir du 22^{ème} jour de la période d'incubation. Signalant que les valeurs non cohérentes des volumes de l'OLR-2 ont été éliminées.

La production du biogaz augmente avec l'augmentation de la charge de rejet laitier, et donc la production maximale en biogaz passe de 60ml pour l'OLR-1 à (350 ml) pour l'OLR-3 et enfin à (420ml) pour OLR-4, durant un temps de séjour de 84 jours. Comparée aux résultats de la phase thermophile, la production en biogaz est très faible.

IV.1.3.3 Variation du volume cumulé (rejet laitier) en CH₄ et CO₂ produit

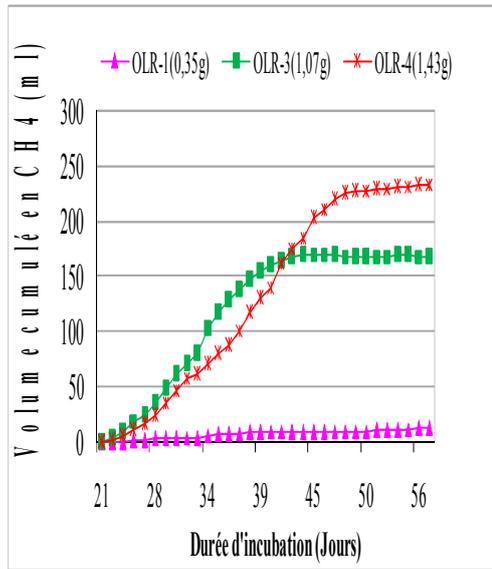


Figure IV.8 Volume cumulé en CH₄ des quatre concentrations en substrat testées

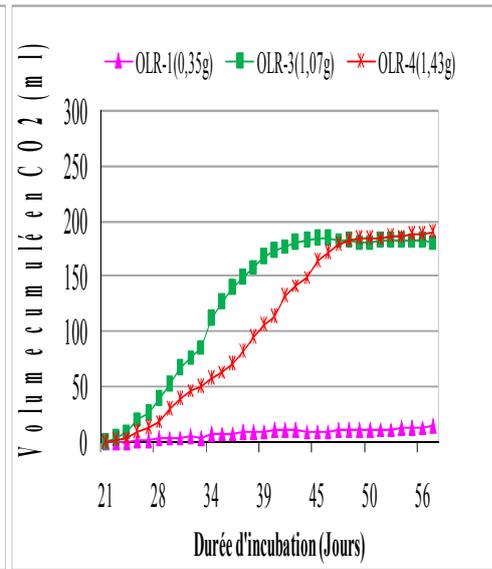


Figure IV.9 Volume cumulé en CO₂ des quatre concentrations en substrat testées

Les figures IV.8. et IV.9 illustrent la composition du biogaz en volume cumulé produit durant la durée d'incubation en phase mésophile. Nous remarquons selon les figures IV.8. et IV.9 que la production en volume cumulé est proportionnelle à la charge massique introduite dans le réacteur.

IV.1.3.4 Composition du biogaz produit

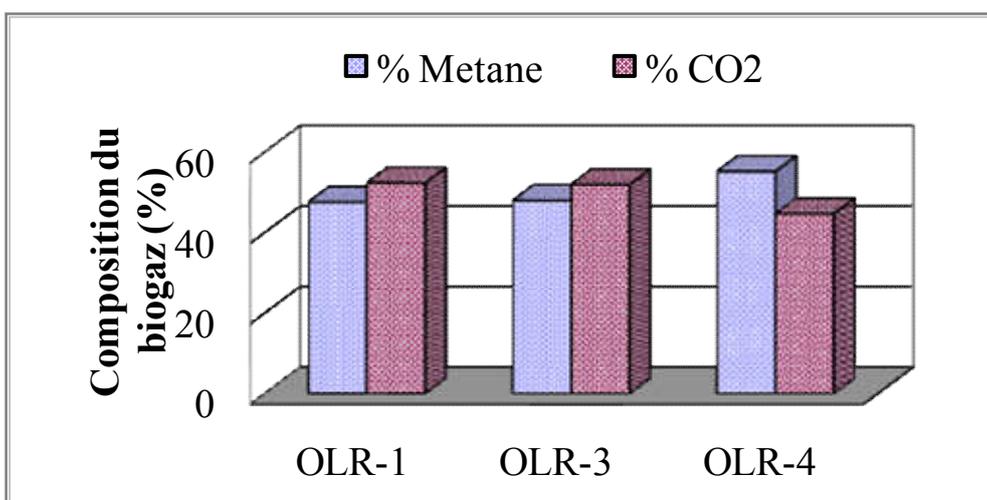


Figure IV.10 Composition du CH₄ et du CO₂

La figure IV.10 montre que le pourcentage en méthane le plus élevé (52%) est obtenu pour la plus grande charge massique ORL-4.

IV.1.4 Conclusion

La production du biogaz à partir du procédé de la digestion anaérobie des rejets laitiers aboutit à des résultats satisfaisants et encourageants. Nous avons obtenu du biogaz inflammable avec un pourcentage en méthane égale à 52% pour le test de concentration le plus élevé aussi bien en phase mésophile qu'en phase thermophile.

Il s'en suit qu'en phase thermophile et mésophile on remarque que la production du biogaz augmente avec l'augmentation de la charge de rejet laitier.

IV.2 Effet du ratio substrat / inoculum sur la digestion anaérobie en mode batch et en phase thermophile

Le programme expérimental réalisé consiste à étudier la biodégradabilité des effluents de l'industrie laitière laitier constitué principalement de lactosérum et de la patte molle issu de la fabrication du beurre, et du fromage par la digestion anaérobie en suivant les effets des différents ratios $S_{\text{substrat}}(\text{tvs}) / I_{\text{inoculum}}(\text{tvs})$ (0,0.2,0.4,0.8 et 1,6) sur la production du méthane ainsi que la variation de la dégradation de la charge organique exprimée en DCO en fonction du temps et en phase thermophile (55°C).

IV.2.1 Caractérisation du substrat et inoculum :

Tableau IV. 5: Caractéristiques du substrat et de l'inoculum (boue de station d'épuration) avant digestion

Paramètres	substrat	Boues épaissies
pH	5.68	8.19
NH ₄ ⁺ (mg/l)	87.26	95.62
NTK (mg/l)	122.49	143.64
DCO Soluble (mgO ₂ /l)	67605.23	50704.22
DCO Total (mgO ₂ /l)	106382.32	53191.49
Phosphore total (mg/l)	171.20	22.79
TS (g TS/l)	25.8	36.28
TVS (g TVS/l)	22.88	16.34

IV.2.2 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation :

Les principales caractéristiques physico-chimiques du mélange (boue et rejet laitier) dans chaque réacteur sont reportées dans le **tableau IV.6**

Tableau IV.6: Caractérisation de la phase liquide pour différents ratio(S/I) avant incubation en phases thermophile (T = 55°C).

Paramètres	Réacteurs					
	Unités	OLR-0	OLR-1	OLR-2	OLR-3	OLR-4
Ratio(S/I)	/	0.0	1.6	0.8	0.4	0.20
TS	gTS/l	16.32	29.55	22.97	19.68	18.00
TVS	gTS/l	7.35	19.08	13.25	10.33	8.84
TVS%	%	45.00	64.60	57.70	52.50	49.10
DCOs	mgO ₂ /l	22876.90	57464.78	40225.35	31605.63	27211.26
DCOt	mgO ₂ /l	23936.17	78457.44	51329.78	37765.95	30851.06
NH ₄ ⁺	mgN/l	43.03	87.75	65.50	5437.00	48.70
Norg	mgN/l	475.10	2430.98	1274.38	832.18	641.78
Pt	mgP/l	5.55	103.4	40.82	17.88	8.37

IV.2.3 Caractéristiques de la phase liquide après incubation

La caractérisation de la phase liquide du résidu obtenue dans les différents réacteurs après la durée d'incubation portera sur les teneurs des mêmes paramètres effectués sur le substrat avant la digestion. (Tableau IV.7).

- **pH**

Comme présenté sur le tableau IV.7, le pH obtenu après la durée d'incubation en phase thermophile dans tous les réacteurs se situe entre 7.93 et 8.42 en sachant que le pH optimum de la digestion anaérobie est compris entre 6.5 et 8.5.

- **Alcalinité**

L'alcalinité à pH=6 (**TA_{pH=6}**) varie entre 79 et 468mg/l et celle à pH=4 (**TAC_{pH=4}**) varie entre 98 et 568mg/l. La différence entre ces deux alcalinités dans les différents réacteurs se situe entre (16 et 132 mgCaCO₃/l). Ces concentrations indiquent la présence minimale d'accumulation d'acides gras (intermédiaires essentiels du processus de digestion) donc le système était parfaitement stable [15].

- **Azote ammoniacal et Azote organique**

Les valeurs en azotes totaux des résidus obtenus après la durée d'incubation varient entre (33-34mg/l). Initialement, ces valeurs varient entre (475-2431mg/l), ces valeurs

sont faibles par rapport aux valeurs qui inhibent le processus de digestion anaérobie (2000 mg/l) aussi bien pour l'azote ammoniacal que pour l'azote organique [55].

Tableau IV.7: Caractérisation finale de la phase liquide pour différents ratio(S/I) après la durée d'incubation en phases Thermophile (T = 55°C).

Paramètres	Réacteurs					
	Unités	OLR-0	OLR-1	OLR-2	OLR-3	OLR-4
Ratio	/	0.0	1.6	0.8	0.4	0.2
pH	/	7.93	8.42	8.13	8.11	8.05
(TA _{pH=6})	mg CaCO ₃ /l	468,00	351,00	100,80	79,20	212,40
(TA _{pH=4})	mg CaCO ₃ /l	98.10	567.90	379.80	224.10	154.80
TS	gTS/L	14.87	20.45	19.62	17.26	18.99
TVS	gTS/L	4.95	6.57	7.67	6.51	7.11
TVS%	%	33.31	32.13	39.00	37.61	37.47
DCOs	mgO ₂ /L	3243.24	2432,41	5072,99	2549,17	1849,89
DCOt	mgO ₂ /L	6283.78	9729,73	6689,19	5675,67	3851,35
NH ₄ ⁺	mgN/L	0.03	0.06	0.21	0.154	0.098
Norg	mgN/L	/	34.87	33.81	/	/
Pt	mgP/L	/	/	0.17	/	/

- **Solides totaux (ST) et les solides volatils totaux (SVT)**

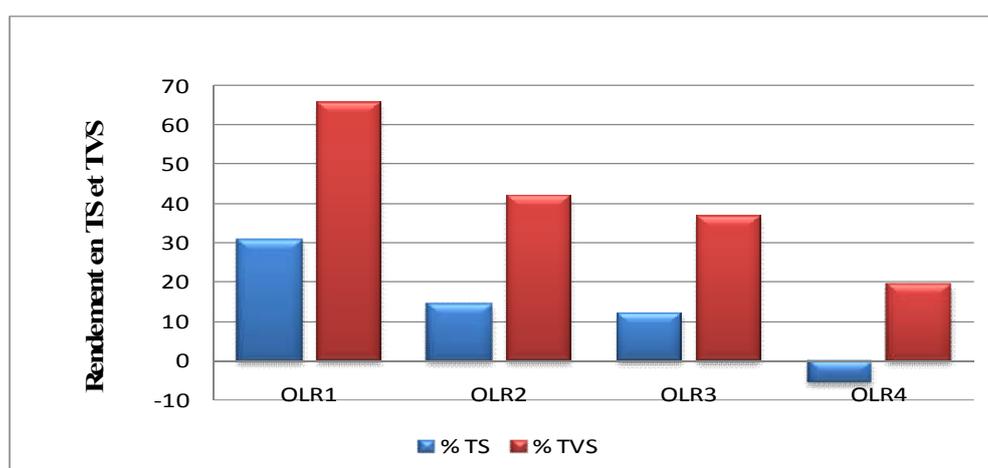


Figure IV.11 Rendement des solides totaux (TS) et les solides volatils (TVS) pour différents ratio(S/I).

On remarque que les rendements obtenus des solides totaux sont de l'ordre de 12.3 à 30.78voir (figure IV.11) sauf pour le ratio le plus faible OLR-4 ou le résultat semble être aléatoire peut-être à cause de la fraction des boues qui est restée collée aux parois du réacteur.

IV 2.5 Caractéristiques de la phase gazeuse après incubation

IV 2.5.1 Influence du ratio inoculum/substrat sur la production du biogaz

IV 2.5.1.1: Volume cumulé total en biogaz produit (Boue + rejet laitier)

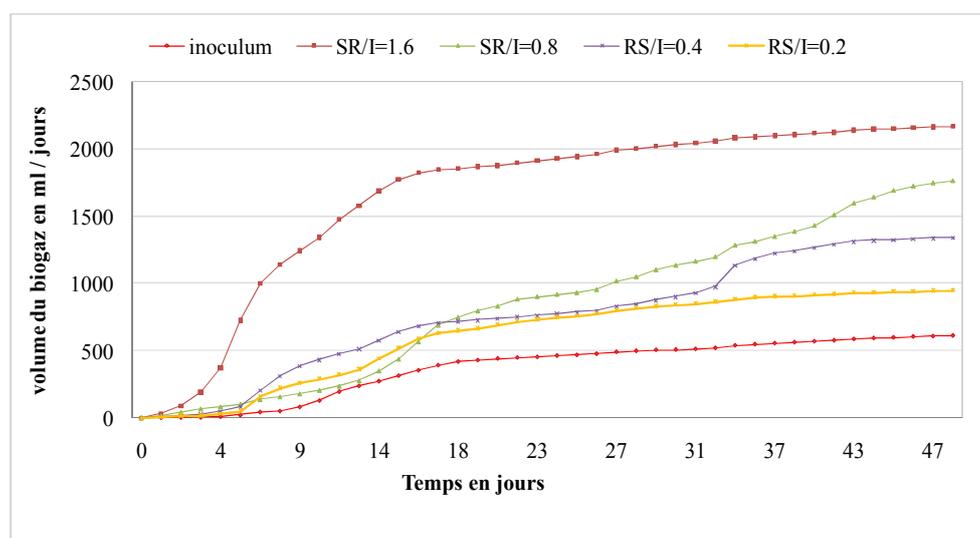


Figure IV.12 : Volume cumulé total en biogaz produit (Boue + rejet laitier) pour différents ratio(S/I) à (T=55°C)

Le résultat de la courbe IV.12 montre d'une manière générale que le volume cumulé en biogaz produit augmente avec l'augmentation du ratio supposé dans cette étude. Peut-être avec des ratio supérieur à celui de l'OLR-1 (S/I=1.6) on confirmera les travaux de Chen and Hashimoto [2];[78].

IV 2.5.1.2 Volume cumulé total en biogaz produit (rejet laitier)

La figure IV.13 Représente le volume cumulé total en biogaz produit en phase thermophile, on soustrait l'influence de l'inoculum durant un temps de séjour de 48 jours.

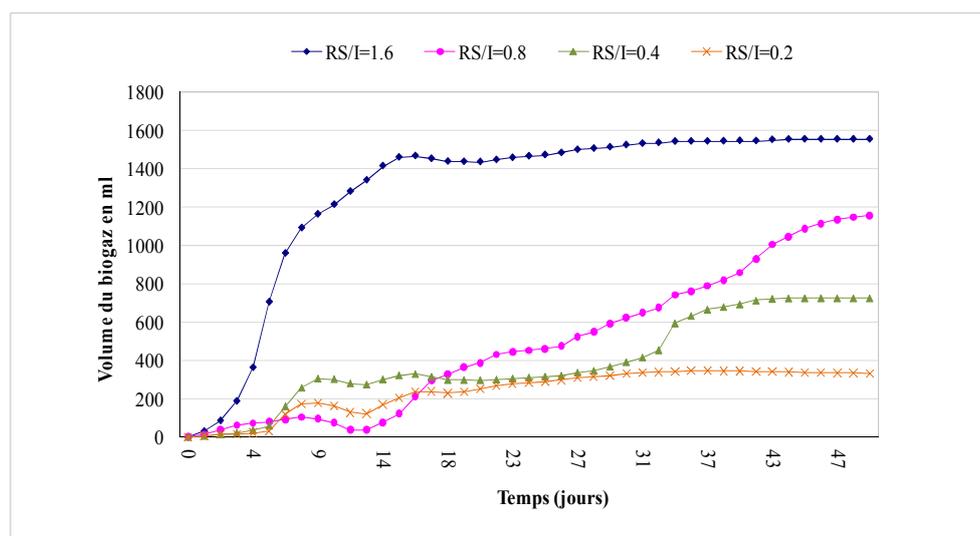


Figure IV. 13. Volume cumulé total en biogaz produit (rejet laitier) pour différents ratio(S/I) à (T=55°C).

On remarque que la production maximale en biogaz passe de 333ml pour l'OLR-4(S/I=0.2) à (728ml) (S/I=0.4) pour l'OLR-3 à (1157 ml) pour l'OLR-2(S/I=0.8) et enfin à (1300ml) (S/I=1.6) l'OLR-1. En effet, la production du biogaz augmente avec l'augmentation du ratio $\text{Sub}_{\text{gmvS}}/\text{Inoculum}_{\text{gmvS}}$, comme l'ont notamment montré les travaux de Buendia et al [78] et de Chen and Hashimoto [79], les ratios les plus élevés sont parfois utilisés avec succès (1,2 gVSsubstrat/gVSinoculum, malgré que d'autres auteurs sont pour les ratios faible pour éviter l'acidification du milieu qui conduit à une réaction en deux phases, et dans ce cas la méthanisation ne reprend qu'après remontée du pH ou adaptation des micro-organismes [2].

IV.1.5.2 Variation du volume cumulé (rejet laitier) en CH₄ et CO₂ produit :

Les figures (IV.14 et IV.15) illustrent la composition du méthane et du dioxyde de carbone en volume cumulé produit durant la durée d'incubation en phase thermophile. Ces paramètres sont très importants pour le contrôle et la surveillance du digesteur. En effet, une production conséquente en méthane reflète le bon fonctionnement de ce dernier.

Nous remarquons que les variations en volume cumulé pour ORL-4 correspondant au ratio le plus faible (S/I=0.2) sont peu significatives aussi bien en méthane (182ml) qu'en dioxyde de carbone. Et ce volume cumulé augmente successivement avec l'augmentation du ratio(S/I).

Ainsi, pour le ratio le plus élevé correspondant à l'OLR-1, le volume cumulé du méthane atteint 800ml.

De même, le volume cumulé du dioxyde de carbone produit augmente aussi avec l'augmentation du ratio (S/I).

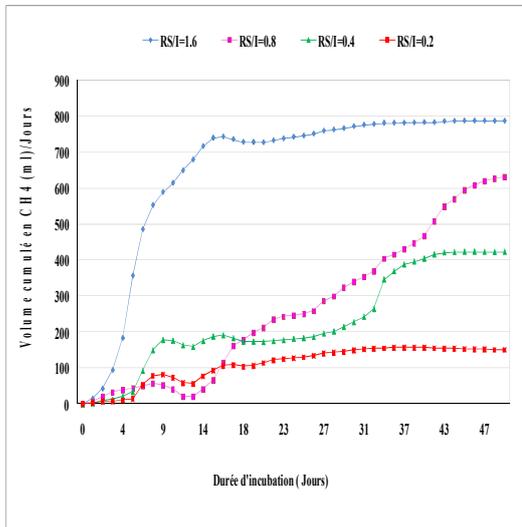


Figure VI.14 : Volume cumulatif du CH₄ pour différents ratio(S/I)

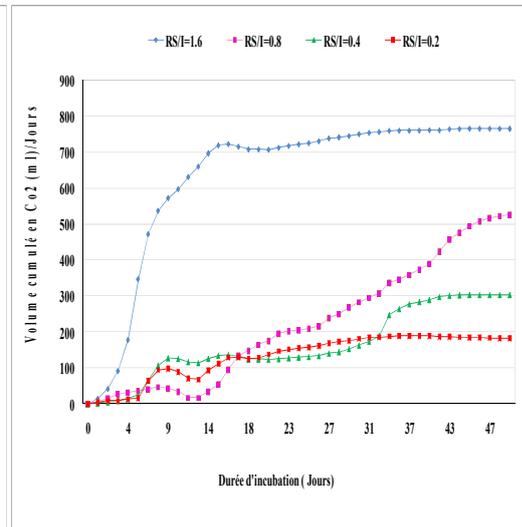


Figure VI.15 : Volume cumulatif du CO₂ pour différents ratio(S/I)

IV.2.6 Composition du biogaz produit :

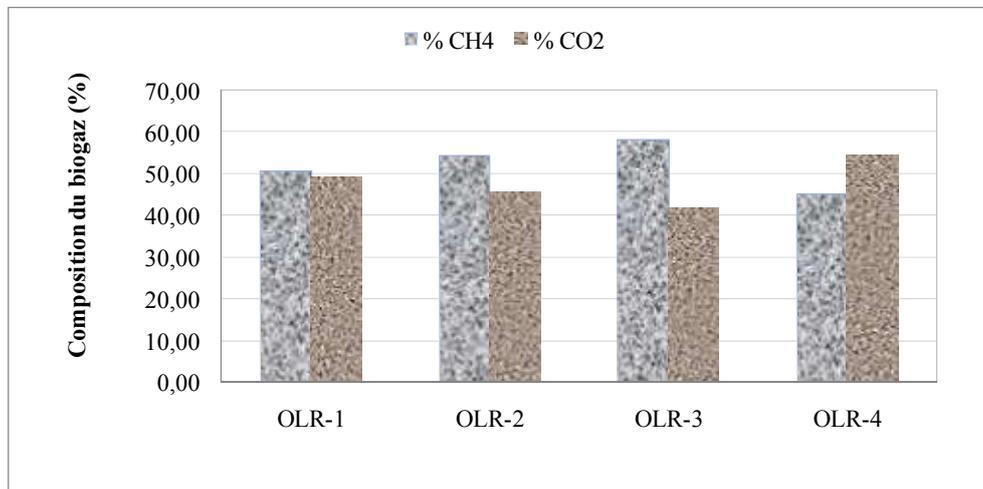


Figure IV.16 : Composition du biogaz produit pour différents ratio(S/I)

Le pourcentage en méthane dans le biogaz produit a été déterminé à des intervalles de temps variés à cause du manque de moyens de détermination de la composition sur site. La (figure IV.16) montre que les pourcentages en méthane des quatre OLR testés sont successivement 50.7%,54.5%,58.3% et 45,4%. D'un point de vue qualitatif, le pourcentage le plus élevé en méthane est obtenu pour le ratio (S/I=0.4) et il est moins

riche pour le ratio le plus élevé ($S/I=1.6$) mais d'un point de vue quantitatif, cette baisse est largement compensée par l'augmentation de la production.

En sachant que le bon fonctionnement d'un processus de digestion est caractérisé par un pourcentage de méthane produit supérieur à 50 % correspondant aux OLR-1, OLR-3 et OLR-4.

IV.2.7 Dégradation de la DCO en fonction du temps

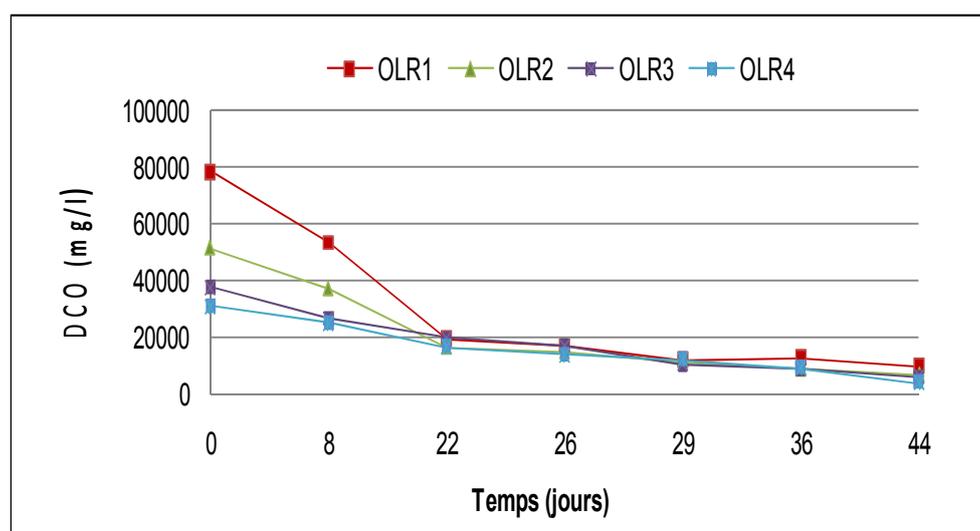


Figure IV.17 : Dégradation de la DCO en fonction du temps pour différents ratio(S/I)

La demande chimique en oxygène nous renseigne sur la quantité totale des matières organiques et minérales présentes dans le substrat. Selon les (figure IV.17), on constate qu'il y a eu un abattement considérable en DCO par rapport aux résultats obtenus avant la digestion, avec un rendement de 84.97%.

Durant toute l'expérience de la dégradation, les diminutions en DCO sont plus importantes pour L'OLR-1(correspondant au ratio le plus élevé).

IV.2.8 Cinétique du rendement en méthane et de la DCO totale en fonction du temps

Les concentrations en DCO ont été mesurées à partir de prélèvements réalisés environ une fois par semaine au cours des différentes dégradations. Durant les quatre phases de production du méthane pour les quatre OLR testés, les courbes des Figures IV.18 (a,b,c,d) révèlent une dépendance entre la production du méthane et la DCO dégradée. Ainsi, en phase palier la quantité de matière organique dégradée se stabilise pour l'OLR-1. Mais pour les autres OLR testés, on remarque que la DCO continue à diminuer. Ce phénomène est observé par certains chercheurs qui constatent

que le meilleur rendement d'épuration de la DCO ne correspond pas obligatoirement à la valeur la plus élevée en rendement de CH₄ [2].

Même si les rendements en DCO sont relativement élevés leurs valeurs restent élevées par rapport aux normes algériennes. (annexe1)

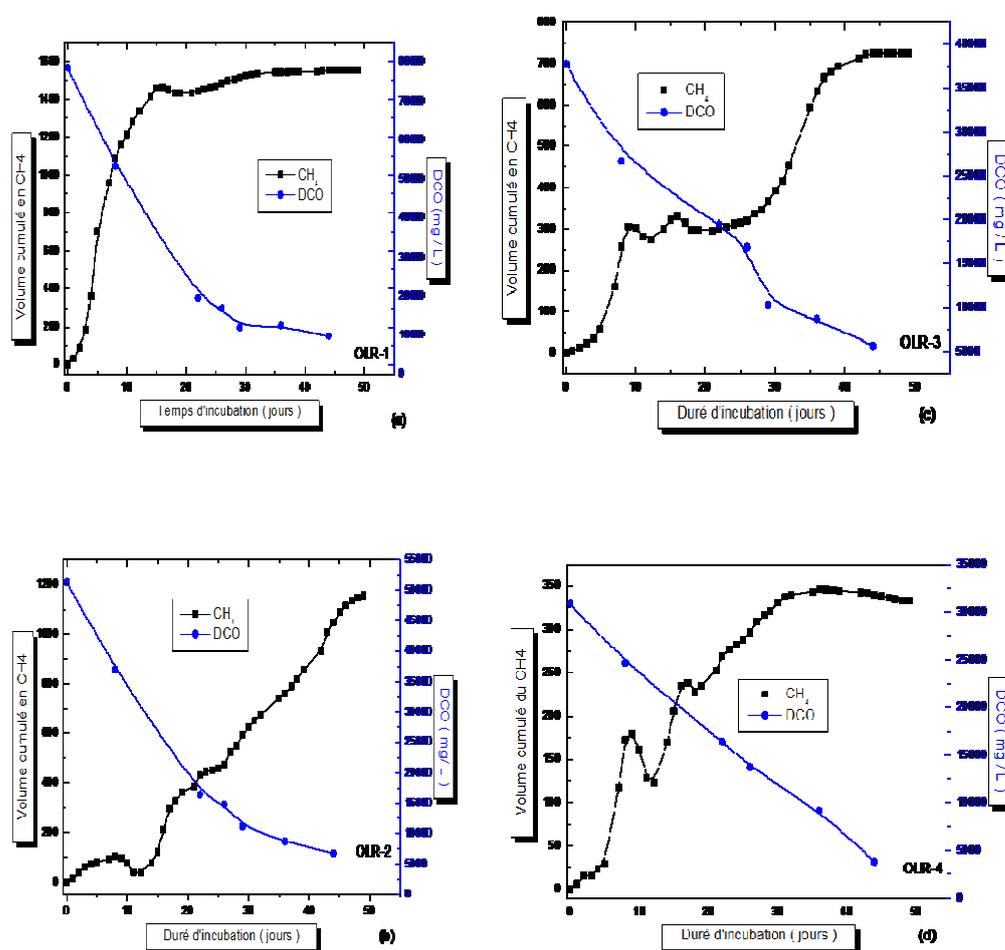


Figure IV.18 : Cinétique du rendement en méthane et de la DCO totale en fonction du temps pour différents ratio(S/I)

IV.2.9 Conclusion

A la lumière des résultats obtenus, on peut conclure que l'effet du rapport substrat/inoculum sur la digestion anaérobie des rejets laitiers est très important pour obtenir des résultats optimaux.

En phase thermophile, le volume cumulé en biogaz produit augmente avec l'augmentation du rapport (S/I) avec une production maximale en biogaz de (1300ml) en OLR-1(le ratio le plus élevé (S/I=1.6)) avec une moyenne journalière de 28.26 l/jour qui représente plus de trois fois le ratio le plus faible (S/I=0.2) et deux fois le

ratio moyen (S/I=0.4). Au niveau qualitatif, le biogaz est moins riche en méthane (50.7 %) pour le ratio le plus élevé (S/I=1.6) par rapport aux ratios testés (S/I=0.8 et 0.4) qui sont de l'ordre de 54.5% et 58.3%. mais d'un point de vue quantitatif, cette baisse est largement compensée par l'augmentation de la production. Un abattement considérable en DCO totale par rapport à ceux obtenus avant la digestion, avec un rendement variant entre 84 et 95.7%.

IV.3 Effet du pH de démarrage sur le rendement en méthane de la digestion anaérobie des rejets laitiers.

Cette étude expérimentale a été menée afin d'évaluer les effets du pH de démarrage de la digestion anaérobie du rejet laitier constitué principalement de lactosérum sur la production du méthane en phase mésophile (37°C) et thermophile (55°C). Le but est de déterminer le pH de démarrage qui donne une production maximale en biogaz.

IV.3.1 Méthodologie

Les essais ont été réalisés dans une série de réacteurs de 500ml avec quatre arrangements du pH (pH=4, pH=5.5, pH=7, pH=9.5) en phase mésophile (T = 37°C) et thermophile (T = 55°C). Les microorganismes provenaient de la boue du bassin secondaire de la station d'épuration de la commune d'ibn Ziad fut acclimater avant l'inoculation. La quantité en substrat est calculée de façon à obtenir un ratio substrat(TVS) /inoculum(TVS) égal à 1.

IV.3.2 Résultats de la phase mésophile

IV.3.2.1 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation

Les principales caractéristiques physico-chimiques du mélange (boue et rejet laitier) dans chaque réacteur sont reportées dans le **tableau IV.8**

Tableau IV.8 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation pour le test De pH 35°C

Paramètres	Caractérisation du mélange
NH ₄ ⁺ (mg/l)	29.20
NTK (mg/l)	113.00
DCO (mgo ₂ /l)	9493.77
Phosphore total (mg/g)	1.68
TS (g TS/l)	35.40
TVS (g TVS/l)	21.50
% SVT (%)	60.66
(TA _{pH=6})(mgCaCO ₃ /l)	741.60
(TA _{pH=4})(mgCaCO ₃ /l)	920.40

IV.3.2.2 Caractéristiques de la phase liquide après incubation

Les principales caractéristiques physico-chimiques du mélange (boue et rejet laitier) dans chaque réacteur après incubation sont reportées dans le **tableau IV.9**

Tableau IV.9 Caractéristiques de la phase liquide après incubation pour différents les pH testés (35°C)

Réacteurs Paramètres	pH=4	pH=5.5	pH=7	pH=9.5
pH	6.73	7.13	7.66	7.70
(TA _{pH=6})(mg caco3/l)	800	3250	5780	7120
(TA _{pH=4}) (mg caco3/l)	2200	3900	6260	7830
AFG (mg caco3/l)	1400	650	4,80	710
AFG/TAC	1.84	0.20	0.09	0.08
ST g(TS)/L	25.44	24.93	22.41	24.17
TVS g(TS)/L	12.69	8.19	11.06	6.84
TVS%	49.88	32.85	37.96	25.21
TKN (mg/L)	254.44	249.28	118.8	96.74
NH ₄ ⁺ (mg/L)	254.44	3.54	92.92	61.95
Pt (mg/L)	3.54	3.54	11.50	0.36
COD (mg/L)	7977.21	2384.94	817.74	1808.91

- **pH**

Comme présenté sur le **tableau IV.9**, le pH obtenu après la durée d'incubation en phase mésophile dans les réacteurs du test pH=4 et pH=5.5 se situe successivement aux alentours de 6.64 et 7.13. Cela signifie qu'au cours de la durée d'incubation, les bactéries se trouvant dans l'inoculum ont résisté au pH acide jusqu'à sa remontée à un pH proche de la neutralité qui a rendu le milieu favorable à la digestion. En ce qui concerne les réacteurs du pH=7 et du pH=9.5, le pH obtenu se situe entre 7.57 et 7.75 : c'est un pH dépassant légèrement la neutralité.

On considère habituellement que la gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,7 et 7,3. [54]

D'autres articles scientifiques, abordant l'optimisation de la digestion anaérobie, rappellent l'importance du pH de démarrage compris entre 6.5 et 8.5.

- **Alcalinité**

Les mesures de l'alcalinité ($TA_{pH=6}$) et $TAC_{pH=4}$, les AGV Totaux et le rapport AGV/Alcalinité sont des paramètres de contrôle de la stabilité de la digestion anaérobie.

Ainsi, un pH compris entre 6,5 et 7,5, une concentration en AGV comprise entre 1000 et 3000 mg/l de $CaCO_3$ et un AGV/Alcalinité inférieur à 0,25, garantissent un fonctionnement optimal du procédé [52],[34].

Selon nos résultats (**tableau IV.9**), l'alcalinité ($TA_{pH=6}$) dans les réacteurs des tests des pH acides (pH=4 et pH=5.5) varie entre 800 à 3200mg/l et l'alcalinité ($TAC_{pH=4}$) varie entre 2200 à 3200mg/l. La différence entre ces deux alcalinités dans les différents réacteurs se situe entre 600 et 1400 mg $CaCO_3$ /l représentant approximativement les acides gras volatiles. Pour les tests du pH neutre (pH=7), la différence entre les deux alcalinités est aussi assez élevée aux environs de 800 mg $CaCO_3$ /l. De même pour les tests du pH alcalin (pH=9).

Un rapport AGVT/TA inférieur à 0.3 -0.4 indique que le processus de biodégradation est considéré opérationnel dans des conditions favorables loin des risques d'acidification du milieu. [57], [71]. D'après le **tableau IV.9**, les valeurs du ratio AGVT/TA sont inférieurs à 0.3 pour tous les réacteurs testés à l'exception du test du PH=4 qui est de l'ordre de 1.84. Cette dernière valeur peut être un signe d'une déstabilisation de ces deux réacteurs.

- **Solides totaux (TS) et les solides volatils totaux (TVS)**

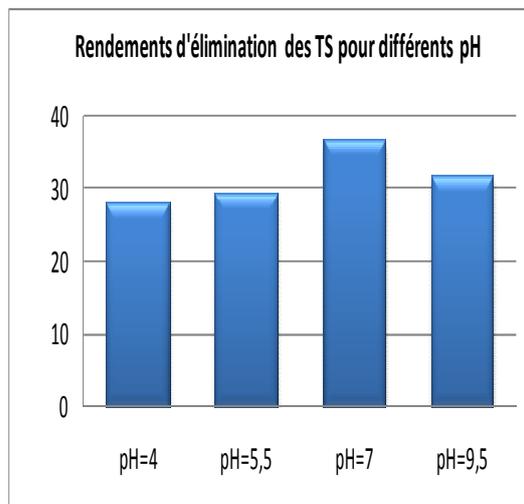


Figure IV.19 : Rendement d'élimination des ST pour différents tests du pH

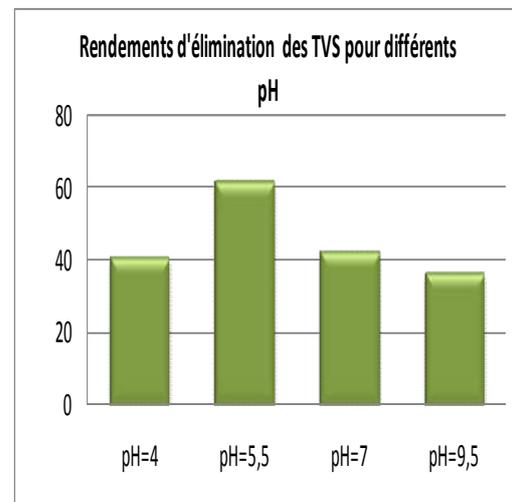


Figure IV.20 : Rendement d'élimination des TVS pour différents tests du pH

Les Figures (IV.19), et (IV.20), représentent les rendements des solides totaux ainsi que les solides volatils totaux pour les différents tests des pH, on remarque que leurs valeurs obtenues, des solides totaux, après la durée d'incubation sont de l'ordre de 26 à 37%. On signale que les tests du pH neutre présentent le rendement maximal.

- **Demande chimique en oxygène**

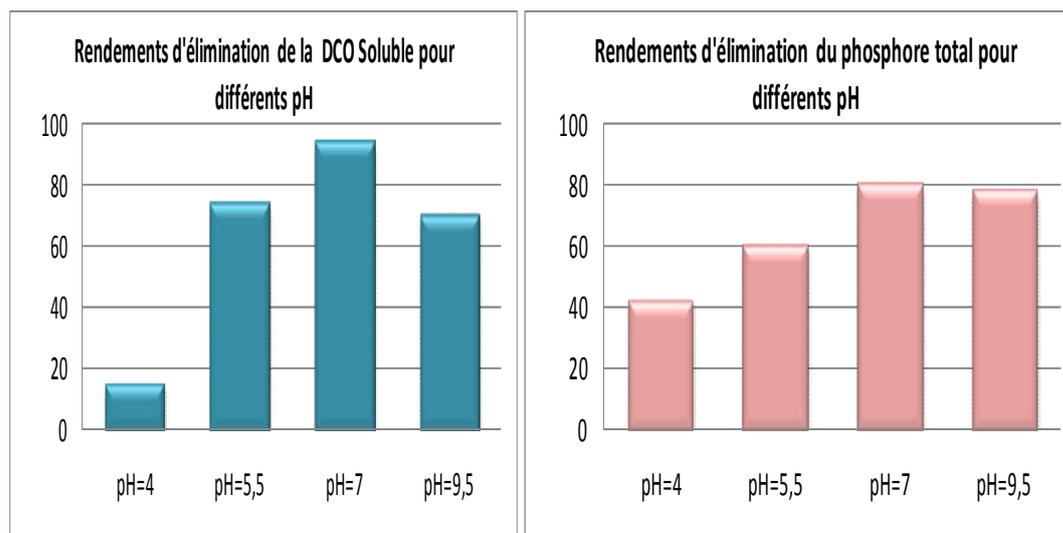


Figure IV.21: Rendement d'élimination de la DCO pour différents tests du pH

Figure III.22: Rendement d'élimination du phosphore pour différents test du pH

D'après la figure IV.21, on constate qu'il y a eu un abattement considérable en DCO soluble par rapport à ceux obtenus avant la digestion, avec un rendement variant entre 16 et 94%.

- **Phosphore**

Les rendements d'élimination du phosphore total sont très élevés pour tous les réacteurs testés variant de 40 à 80% en sachant que le meilleur rendement reste celui du réacteur à un pH de démarrage égal à 7 (Voir Figure III.22).

- **Azote ammoniacal et Azote organique**

D'après les figures IV.23 et IV.24, les valeurs en azote total des résidus, obtenues initialement étaient de l'ordre 113mg/l. Après la durée d'incubation, ces valeurs ont doublé variant ainsi entre (206-260mg/l). Dans cet ensemble, nous pouvons dire que les contenus en azote total sont instables entre le début et la fin d'incubation

pour les quatre pH testés . Bien que ces valeurs semblent être élevées, elles sont faibles par rapport aux valeurs qui inhibent le processus de digestion anaérobie (2000 mg/l) aussi bien pour l'azote ammoniacal que pour l'azote organique [72].

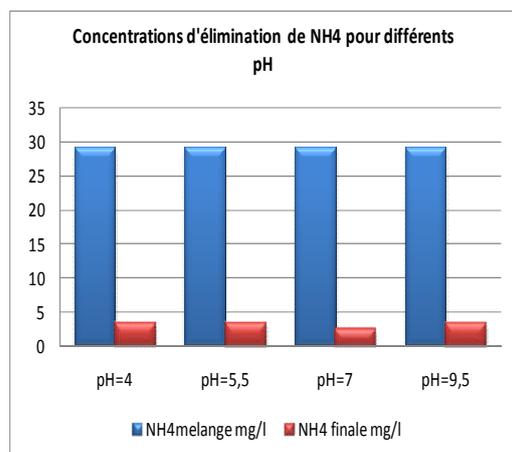


Figure IV.23 rendement d'élimination de NH_4^+ pour différents tests du pH.

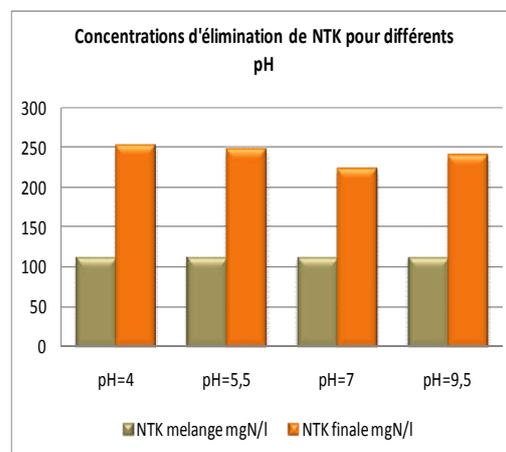


Figure IV.24 : rendement d'élimination de NTK pour différents tests du pH.

IV 3.2.3 Caractéristiques de la phase gazeuse après incubation

IV.3.2.3.1 Influence du pH de démarrage sur la production du biogaz à 35°C

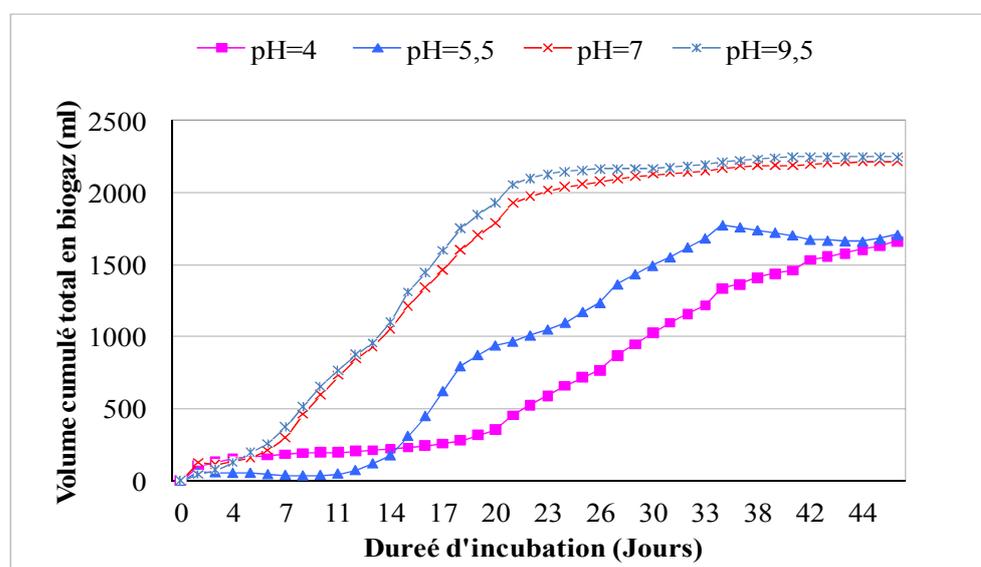


Figure IV.25: Volume cumulé total en biogaz produit du rejet laitier à (T=35°C) pour différents tests du pH.

La figure IV.25 représente la variation du volume de biogaz cumulé produit net, tout en éliminant l'effet de l'inoculum. La production se maintient jusqu'au 48^{ème} jour dans l'intervalle [49 à 58ml/jour].

On remarque que la production maximale en biogaz est très faible pour le pH=4 et pH=5.5 elle est importante pour le pH=7 ET pH=9.5. Si on considère la courbe du pH=7 et pH =9.5, le pH n'a aucun effet ni sur la production cumulée du biogaz finale ni dans la rapidité de son obtention.

En effet, les valeurs finales sont du même ordre de grandeur (respectivement 2217ml et 2248ml).

En ce qui concerne les courbes du pH=4 et pH=5.5, on remarque qu'il n'y a aucun effet sur la production cumulée du biogaz finale mais la cinétique était supérieure pour le pH= 5.5. Les valeurs finales sont du même ordre de grandeur (respectivement 1661ml ET 1700ml).

Les articles scientifiques, abordant l'optimisation de la digestion anaérobie, rappellent l'importance du pH de démarrage compris entre 6.5et8.5 [54]. Ainsi, un écart du pH de cette gamme est en général le signe d'un mauvais fonctionnement du digesteur, et d'une accumulation d'acides ou de composés alcalins. Ceci se confirme avec le test du Ph 4 et 5.5 mais pour le ph 9.5 on s'attendait à ce que le rendement et la cinétique de la production en biogaz cumulée soient inférieurs à ceux du test du ph 7. Si on se réfère au résultat du ph final, on remarque que le pH du test pH= 9.5 est de 7.75 donc proche de la neutralité, pratiquement le même que celui du test du pH= 7.

IV.3.2.3.2 Composition du biogaz produit

Les résultats obtenus ne reflètent pas les valeurs réelles en biogaz de chaque réacteur, présentant ainsi un taux maximal égal ou inférieur à 25% en méthane, 15% en CO₂ et 68% à 75% en N₂Il est possible que ces valeurs non cohérentes soient dues au manque de moyens, de détermination de la composition sur site (au laboratoire).

Signalant que le biogaz du même substrat (rejet laitier) avait donné une composition en méthane comprise entre 45 et 58%, (voir la partie effet du ratio).

IV.3.3 Résultats de la phase thermophile

IV.3.3.1 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation

Les principales caractéristiques physico-chimiques du mélange (boues et rejet laitier) dans chaque réacteur sont reportées dans le **Tableau IV.10**.

Tableau IV.10 Caractéristiques de la phase liquide avant incubation pour différents les pH testés à 55°C

Paramètres	Caractérisation du mélange
NH ₄ ⁺ (mg/l)	57.70
NTK (mg/l)	121.70
DCO (mgO ₂ /l)	8888.40
Phosphore total (mg/l)	1.68
TS (g TS/l)	33.50
TVS (g TVS/l)	20.20
% SVT (%)	60.20
(TA _{pH=6})(mgCaCO ₃ /l)	184
(TA _{pH=4}) (mgCaCO ₃ /l)	689.60

IV.3.3.2 Caractéristiques de la phase liquide après incubation

- **pH**

D'après le **tableau (IV.11)**, la valeur du pH obtenue après la durée d'incubation dans les réacteurs du test du pH=4 se situe à une valeur de 5.38. C'est un pH acide ne favorisant pas la digestion anaérobie. Pour les réacteurs du test du pH=5.5, le pH est aux alentours de 7.52, c'est un pH dépassant légèrement la neutralité, cela veut dire qu'il y a eu une remontée du pH qui a rendu le milieu favorable à la digestion. En ce qui concerne les réacteurs du pH=7 et du pH=9.5, les valeurs du pH obtenues après la durée d'incubation en phase thermophile se situent aux alentours du pH =7.70 c'est un pH qui dépasse le pH de la neutralité.

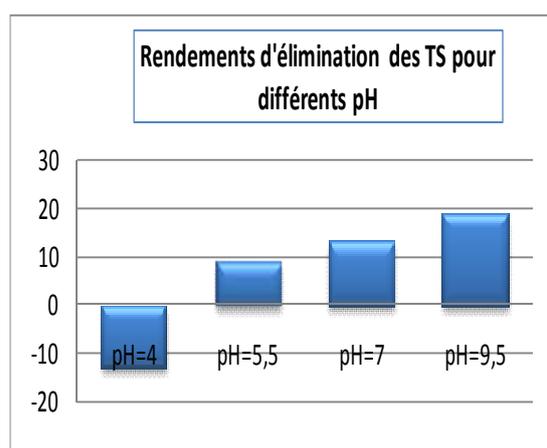
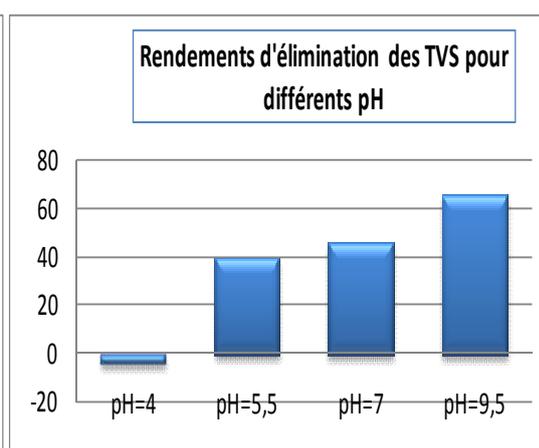
- **Alcalinité**

Concernant l'alcalinité, selon les résultats du **tableau IV.11**, mis à part les réacteurs du test pH=4, la différence entre TA et TAC dans les réacteurs ne dépassent pas la concentration en AGV qui inhibe le processus de la digestion anaérobie. Ainsi, le rapport AGV/TA est inférieur à 0.3 pour les réacteurs du test pH=5.5, pH=7 et celui du pH=9.5.

Tableau IV.11 Caractéristiques de la phase liquide après incubation pour différents les pH testés (55°C)

Réacteurs Paramètres	pH=4	pH=5.5	pH=7	pH=9.5
pH	5.38	7.52	7.66	7.70
(TA _{pH=6}) (mg caco3/l)	0,00	4110	5780	7120
(TA _{pH=4}) (mg caco3/l)	3100	4740	6260	7830
AFG (mg caco3/l)	3100	630	4,800	710
AFG/TAC	/	0.15	0.09	0.08
ST g(TS)/L	37.87	30.57	29.13	27.13
TVS g(TS)/L	21.06	12.24	11.06	6.84
TVS%	55,64	40,04	37.96	25.21
TKN (mg/L)	190.66	124.85	118.8	96.74
NH ₄ ⁺ (mg/L)	39,823	75,22	92,92	61,95
Pt (mg/L)	1,13	1,32	1,15	0.36
COD soluble (mg/L)	2837,83	2432,41	5072,99	2549,17

- Solides totaux (TS) et les solides volatils totaux

**Figure IV.26** : Rendement d'élimination des ST pour différents tests du pH**Figure IV.27** : Rendement d'élimination des TVS pour différents tests du pH

Selon les valeurs du **Tableau IV.11** obtenues, les solides totaux sont de l'ordre de 27 et 38 g/l, avec un meilleur rendement de 19% et de 7 et 12g/l pour les TVS avec un rendement de 66% correspondant au test du pH=9.5 (voir **figure IV.27**).

Un résultat inattendu pour le test du pH acide (pH=4) ou que les solides totaux ont augmenté par rapport à ceux obtenus avant la digestion ce qui a donné un rendement négatif.

Demande chimique en oxygène

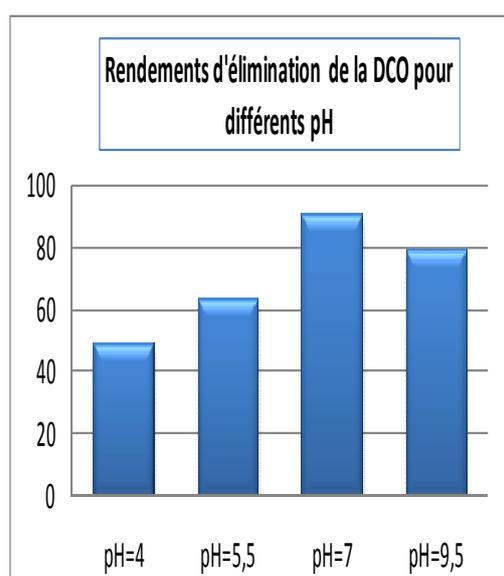
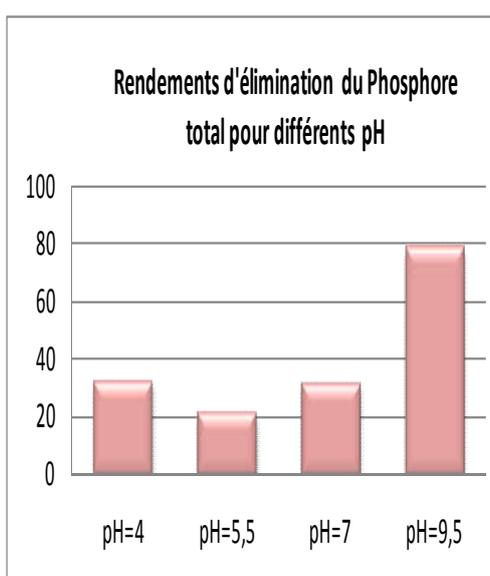


Figure IV.27: rendement d'élimination de la DCO pour différents tests du pH.



FigureIV.28: rendement d'élimination du phosphore pour différents tests du pH.

D'après la **Figure (IV.27)** on constate que toutes les valeurs de la DCO diminuent entre le début et la fin d'incubation. En effet, des rendements élevés pour les tests du pH=7 et celui du pH=9.5 qui sont respectivement 90.80 % et 79.64.

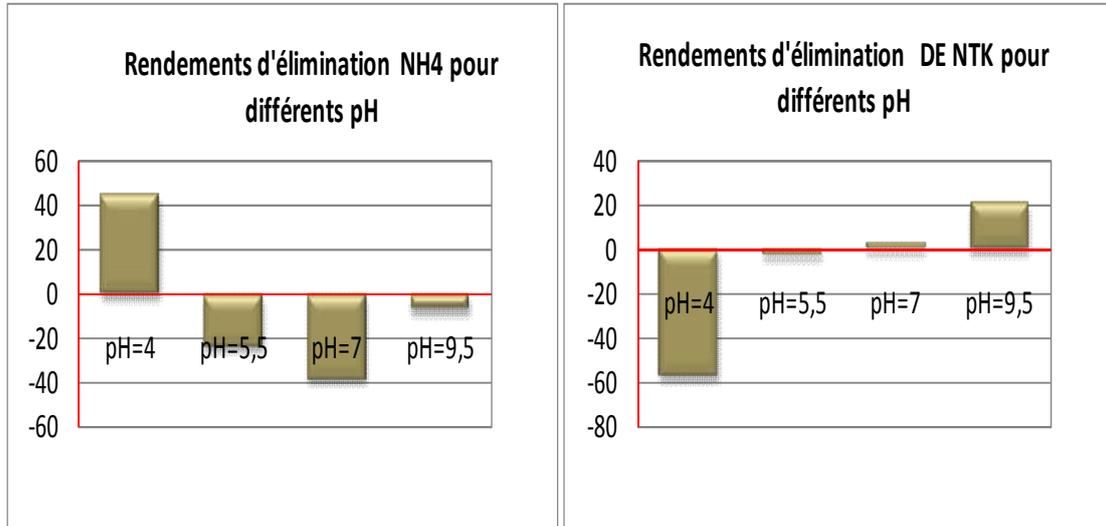
- **Phosphore**

Les rendements d'élimination du phosphore total sont très élevés, pour tous les réacteurs testés, variant de 20 à 80% en sachant que le meilleur rendement reste celui du réacteur à un pH de démarrage égal à 9.5. (**Figure IV.28**)

- **Azote ammoniacal et Azote organique**

Les valeurs en azote total des résidus obtenues initialement, étaient proches des valeurs obtenues après la durée d'incubation, pour tous les réacteurs testés, à l'exception du test pH=4. Dans cet ensemble, nous pouvons dire que les contenus en

azote total sont stables, entre le début et la fin d'incubation pour les tests du pH 5.5, pH=7 et pH=9.5.



FigureIV29: Concentration et rendement d'élimination de NTK pour différents tests du pH.

FigureIV30: Concentration et rendement d'élimination de NH₄ pour différents tests du pH.

IV.3.3.2 Influence du pH de démarrage sur la production du biogaz à 55°C

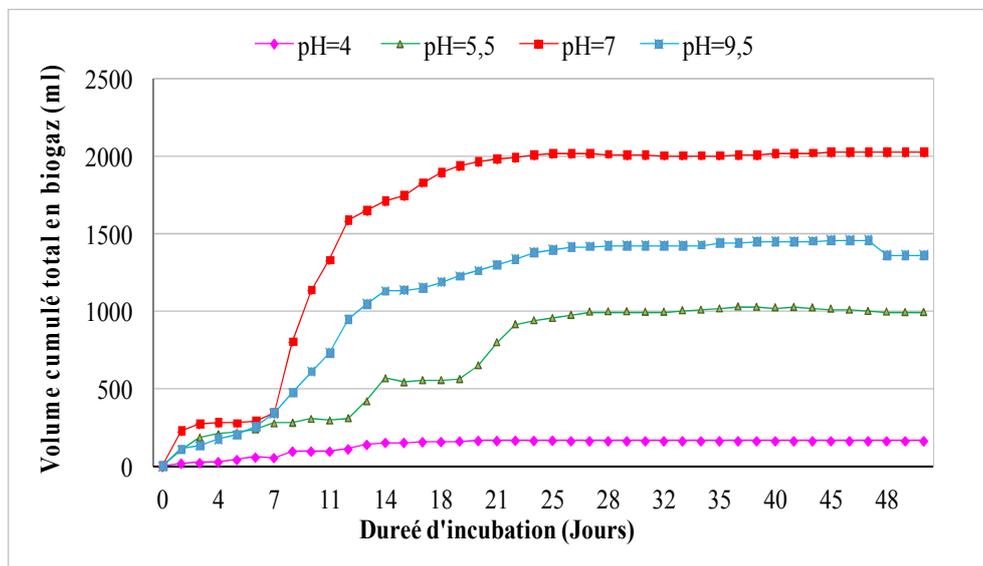


Figure IV.31: volume cumulé total en biogaz produit du rejet laitier pour différents tests du pH à (55°C).

La Figure IV.31 représente la variation du volume de biogaz cumulé produit net, tout en éliminant l'effet de l'inoculum. La production se maintient jusqu'au 48^{ème} jour

dans l'intervalle [4.2 à 42ml/jour]. On remarque que la production en biogaz est négligeable pour le test du pH=4, elle est importante pour le test du pH=7 et représente deux fois la production du test du pH 5.5. Les valeurs finales sont respectivement 2000ml (pH=7) ,1500(pH=9.5) ,1000ml (pH=5.5) et 162ml (pH=4). Ce résultat confirme les résultats des articles qui abordent le pH de démarrage compris entre 6.5 et 8.5, qui donne la meilleure efficacité de dégradation de la matière organique.

IV.3.4 Conclusion

Au terme de cette étude, pour le cas mésophile, les tests de pH acide (pH=4 et pH=5.5) ont donné des résultats assez importants du rendement en biogaz. Il se trouve que les bactéries se trouvant dans l'inoculum ont résisté aux pH acides jusqu'à sa remontée à un pH proche de la neutralité.

Pour les tests du pH=7 et pH=9.5, le pH n'a aucun effet ni sur la production cumulée en biogaz finale, ni dans la rapidité de son obtention. En effet, les valeurs finales sont du même ordre de grandeur. 2248ml pour le test du pH=7 et 2217ml pour le pH=9.5.

En revanche, pour le cas thermophile le test du pH=4 a donné des résultats négligeables en rendement en biogaz. L'acidification survenue durant la période d'incubation traduite par une accumulation d'acides gras volatils a inhibé la digestion.

En ce qui concerne le test du pH=7 et du pH=9.5 une nette différence en production en biogaz est en faveur du pH=7.

Les productions maximales en biogaz sont 163ml, 1000ml, 2000ml et 1500ml et le pH=4 (163ml) et (1000ml) pour le pH=5,5 successivement pour le pH=4, pH=5,5, pH=7 pour le pH=9.5.

IV.4 Influence du traitement thermique de l'inoculum sur la digestion anaérobie

Cette étude expérimentale a été menée afin d'évaluer les effets du traitement thermique de l'inoculum (boue secondaire de la station d'épuration) sur la production du méthane en phase mésophile (37°C) du rejet laitier constituer principalement de lactosérum.

Ainsi, l'objectif principal de cette étude est de quantifier, de comprendre les modifications liées au traitement thermique et d'en mesurer les effets sur la biodégradabilité anaérobie des boues afin de déterminer la température optimale de traitement.

La gamme de traitement thermique choisie est de 80°C, 100°C, 150°C pendant deux heures, en considérant la température égale à 20°C pour la boue non traitée.

IV.4.1 Rappel bibliographique

D'après les résultats bibliographiques, le traitement thermique permet :

- de solubiliser la matière, d'améliorer la dégradation de la matière organique, et d'augmenter la production du biogaz [40].
- Deux paramètres principaux ont une influence sur le procédé de traitement thermique : La température de traitement où le taux de solubilisation augmente avec la température de traitement, mais de trop fortes températures inhibent la méthanisation [41], et la durée du traitement : le temps de traitement a peu d'influence comparé à la température [40].

IV.4.2 Méthodologie

Pour un même test de température, on a effectué 10 flacons. La moyenne des trois flacons est utilisée pour le témoin négatif qui permet d'estimer la production de biogaz liée à la dégradation résiduelle de l'inoculum. La moyenne de deux bouteilles servira au suivi du biogaz et une estimation de la biodégradabilité effectuée en comparant les volumes de biogaz produit par les boues avec celui produit à partir d'un substrat (rejet laitier). Les cinq derniers flacons vont permettre de suivre dans le temps les paramètres physico chimiques résiduels tels que la DCO, TVS, pH et TA ET TAC. Les valeurs de production en biogaz sont ramenées aux conditions standards de température et de pression.

IV.4 .3 Effet du traitement thermique sur les paramètres physicochimiques des boues avant incubation

Tableau IV.12 : Effet de la température sur les paramètres physicochimiques des boues avant incubation

Paramètre	Boue (T=20°C)	boue (T=80°C)	boue (T=100°C)	boue (T=150 °C)
TS g/l	61,48	49,70	49,95	27,43
TVS g/l	19,53	16,73	16,54	8,85
DCO _s g/l	68,23	98,26	105,5	108,5
DCO _t g/l	118,42	115,13	114,74	112,66
PH	7,5	7,82	7,98	7,74
(TA _{pH=6})	280	340	440	560
(TA _{pH=4})	440	400	580	720
Degré de la solubilité	52%	85%	91%	96%

IV.4 .3.1 Effet du traitement thermique sur le pH

D'après les premiers résultats obtenus voir **tableau IV.12** le traitement thermique entraîne une modification du pH.

Tableau IV.13 :Evolution du pH avec la température de traitement

Paramètre	Boue (T=20°C)	boue (T=80°C)	boue (T=100°C)	boue (T=150 °C)
PH	7,50	7,82	7,98	7,74

Le pH augmente avec la température. Cette augmentation peut être liée à la désorption des protéines ou à une volatilisation de composés acides ou de CO₂ [40]. Il semblerait que l'augmentation du pH ait lieu pour des températures inférieures ou égales à 150°C, de 7.5 pour les boues non traitées à 7,82 et 7.98 pour des boues traitées à 80°C et 100°C respectivement.

Une légère diminution commence à apparaître à la température 150°C. Si on avait considéré des températures au delà de 150°C il serait plus probable de remarquer nettement cette diminution.

IV.4 .3.2 Effet du traitement sur la matière solide et la matière solide volatile

Selon le **tableau IV.14**, les concentrations en TS diminuent avec la température au cours du traitement. Ainsi, pour une température de 80°C 100°C, la matière sèche perdue est de 19% au bout de 2 heures. En revanche, pour une température de 150°C, la matière sèche perdue au bout de 2 heures est d'environ 55%. les concentrations en TS diminuent avec la température au cours du traitement. De même, le taux de la matière organique augmente légèrement avec la température de 32.27% pour les boues non traitées à 33,67 et 33.11 % et 31,77% pour des boues traitées à une température de 80°C et 100°C et 150°C respectivement. Seulement pour la température 150°C le résultat semble être aléatoire peut-être à cause de la fraction des boues qui est restée collée aux parois du réacteur.

Tableau IV. 14 : Evolution du TS ET TVS avec la température de traitement

Paramètres	Boue (T=20°C)	boue (T=80°C)	boue (T=100°C)	boue (T=150 °C)
TS	61,48	49,70	49,95	27.43
TVS	19,53	16,73	16,54	8.85
TVS%	31,77	33,67	33,11	32,27

IV.4 .3.3 Effet du traitement sur la DCO soluble et total

Afin de comparer les résultats, il est aussi possible d'utiliser le taux de solubilisation ou le ratio DCOS/DCOT qui reflète le transfert de la phase particulaire vers la phase soluble.

❖ Le taux de solubilisation

$$SDCO = \frac{(DCOs - DCOS_0)}{DCOP_0} * 100$$

Avec :

DCOs DCO soluble de l'échantillon traité (g O2/L)

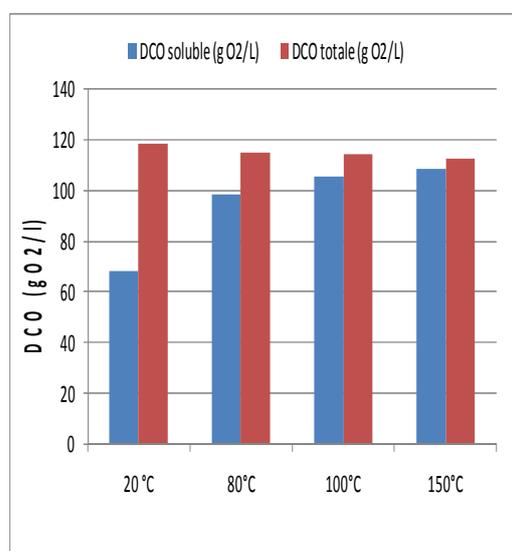
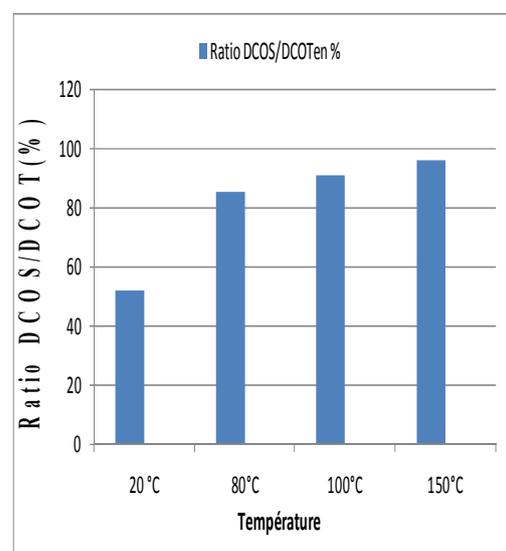
DCOS₀ : DCO soluble de l'échantillon non traité (g O2/L)

DCOP₀ : DCO particulaire de l'échantillon non traité (g O2/L)

$$(DCOP_0 = DCO_t - DCO_s)$$

Tableau IV .15 : Evolution de la DCO en fonction de la température de traitement

Paramètre	Boue (T=20°C)	boue (T=80°C)	boue (T=100°C)	boue (T=150 °C)
DCO S(gO ₂ /L)	68.23	98.26	105.5	108.5
DCO T(gO ₂ /L)	118.42	115.13	114.74	112.66
S _{DCO} (degré de la solubilité)	/	0.25	0.47	0.50
Ratio DCOS/DCOT	52%	85%	91%	96%

**Figure IV.32** : Evolution de la DCO en Fonction de la température de traitement**Figure IV.33** : Rendement en DCO en .fonction de la température de traitement

D'après la **Figure IV.32**, la DCO totale diminue légèrement de l'ordre de 4 à 5%. Cette perte de DCO pourrait être liée au fait qu'une partie des boues reste collée aux parois du réacteur du traitement thermique ou à l'évaporation.

Ainsi, la DCO soluble, obtenue au cours du traitement est d'environ 68.23 g O₂/L pour une température de traitement de 80°C, et environ 98.26g O₂/L pour une température de 100°C et enfin elle est de 108.5g O₂/L pour une température de 150°C. La fraction soluble de la DCO augmente régulièrement avec la température de traitement.

La **Figure IV.33** présente l'évolution du ratio DCOS/DCOT en fonction de la température ainsi pour une durée de traitement de 2 heures. La solubilisation de la DCO augmente proportionnellement avec la température de traitement, une

augmentation de la température de traitement de 80°C entraîne une solubilisation de la DCO de 33% et pour une température supérieure à 100°C (notre cas 150°C) elle est de 44%.

IV.4 .4Caractéristiques de la phase liquide après incubation

La caractérisation de la phase liquide du résidu obtenu dans les différents réacteurs après la durée d'incubation est obtenue à travers la détermination des différents paramètres tels que le pH, les solides totaux (TS), les solides volatils totaux (TVS), le titre alcalimétrique partiel (TA) et total (TAC), la demande chimique en oxygène (DCO).

Les valeurs obtenues sont présentées dans le **tableau IV.16** ci-dessous. Ces paramètres vont être traités en détails car leur suivi en fonction du temps à été réalisé.

Tableau IV .16: Caractérisation de la phase liquide des différentes températures testées après la durée d’incubation en phase mésophile

	Température	Réacteurs	PH /	(TA _{pH=6})mgCaCO3/l	(TA _{pH=4})mgCaCO3/l	TAC-TA mgCaCO3/l	TVG/TA /	TS g/l	TVS g/l	DCOs g/l	DCOt g/l
avant incubation	T 20 C°	C1-0	7,05	203	319	116	0,57	48.46	14,16	49,46	18,44
		C1	7,03	203	374	171	0,84	52.70	20,11	53,08	22,75
	T 80 C°	C2-0	7,10	246,5	290	43,5	0,18	48.85	12,13	71,24	21,41
		C2	7,03	246,5	345	98,5	0,40	52.41	18,08	74,86	26,62
	T 100 C°	C3-0	7,02	319	420,5	101,5	0,32	52.85	11,97	76,49	23,11
		C3	7,12	319	475,5	156,5	0,49	51.52	17,92	80,11	28,62
	T 150 C°	C4-0	7,10	420,5	522	101,5	0,24	55.05	6,42	78,66	13,05
		C4	7,05	420,5	577	156,5	0,37	50.79	12,37	82,28	18,16
Après incubation	T 20 C°	C1-0	8,51	840	980	140	0,17	44.57	12,28	/	/
		C1	8,83	2460	2660	200	0,08	51.11	14,81	/	/
	T 80 C°	C2-0	8,38	600	1060	460	0,77	36.03	13,62	/	/
		C2	8,83	2380	2440	60	0,03	42.57	15,00	/	/
	T 100 C°	C3-0	8,46	820	1120	300	0,37	36.26	12,2	/	/
		C3	8,85	2340	2420	80	0,03	42.76	14,111	/	/
	T 150 C°	C4-0	8,63	1200	1300	100	0,08	19.86	11,09	/	/
		C4	8,04	2740	2860	120	0,04	26.43	13,52	/	/

IV.4 .5. Effet du traitement des boues sur les paramètres physicochimiques après incubation

➤ Effet du traitement de la boue sur le pH

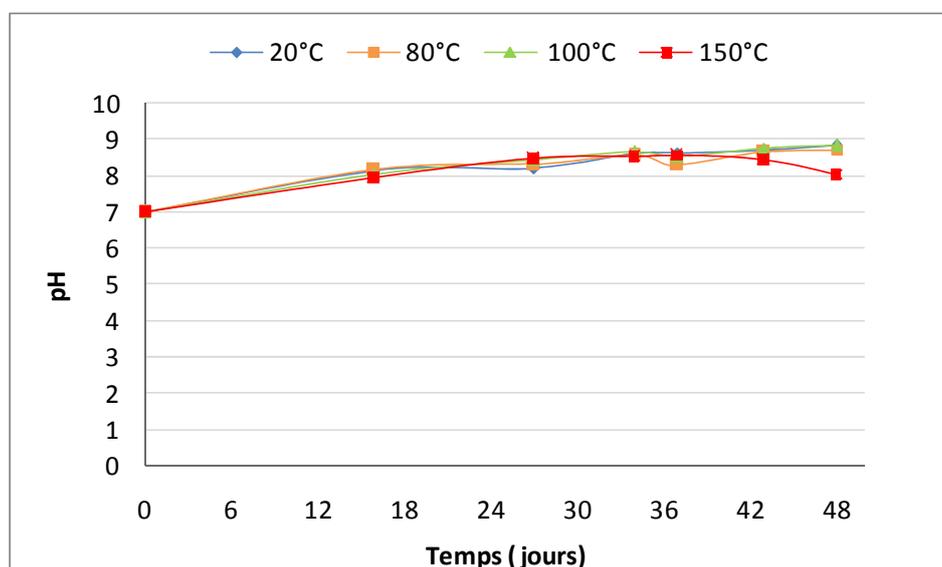


Figure IV.34 : Variation de PH en fonction de temps

Pour voir le comportement du PH dans chaque réacteur testé, celui-ci a été mesuré à des temps variés. La **Figure IV.34** montre que le pH évolue de la même manière pour toutes les températures testées et varient ainsi entre 7 et 8.56 c'est un pH dépassant légèrement la neutralité.

On considère habituellement que la gamme optimale de pH pour la digestion anaérobie se situe entre 6,7 et 7,3. [51]

➤ Effet du traitement de la boue sur le TA et TAC

Selon nos résultats (**Figures IV.35, IV .36**), l'alcalinité ($TA_{pH=6}$) dans tous les réacteurs varie en moyenne entre 1100 $mgCaCO_3/l$ à 2400 $mgCaCO_3/l$ et TAC $_{pH=4}$, varie entre 1880 à 2820 mg/l . La différence entre ces deux alcalinités dans les différents réacteurs se situe entre 700 et 400 $mgCaCO_3/l$ représentant approximativement les acides gras volatiles. Ces concentrations indiquent une présence minime des acides gras (intermédiaires essentiels du processus de digestion) donc le système est parfaitement stable [75].

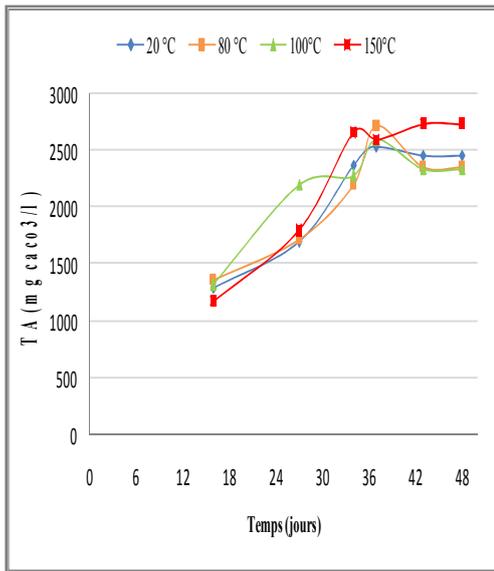


Figure IV.35 : Evolution du TA en fonction de la T°

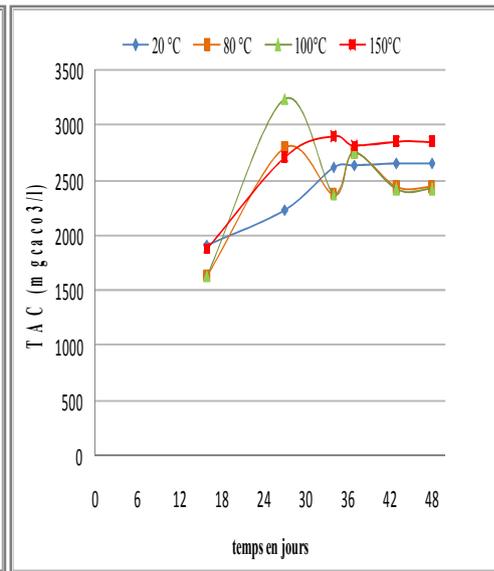


Figure IV.36 : Evolution du TAC en fonction de la T°

➤ **Effet du traitement de la boue sur la matière solide et la matière solide volatil :**

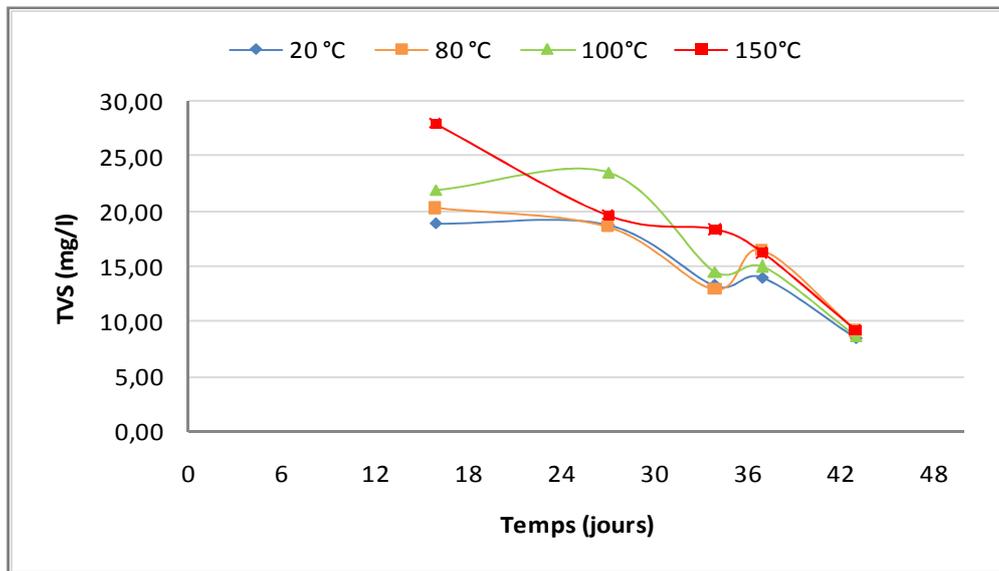


Figure IV 37 : variation de TVS en fonction du temps pour différentes températures de traitement.

Les Figure IV.37 représentant les concentrations les solides volatils totaux pour les quatre températures testées, montrent un abattement considérable en TVS en fonction du temps.

IV.4 .6. Caractéristiques de la phase gazeuse après incubation en phase mésophile

IV.4.6.1 Variation du volume cumulé total (boue + rejet laitier) en biogaz produit

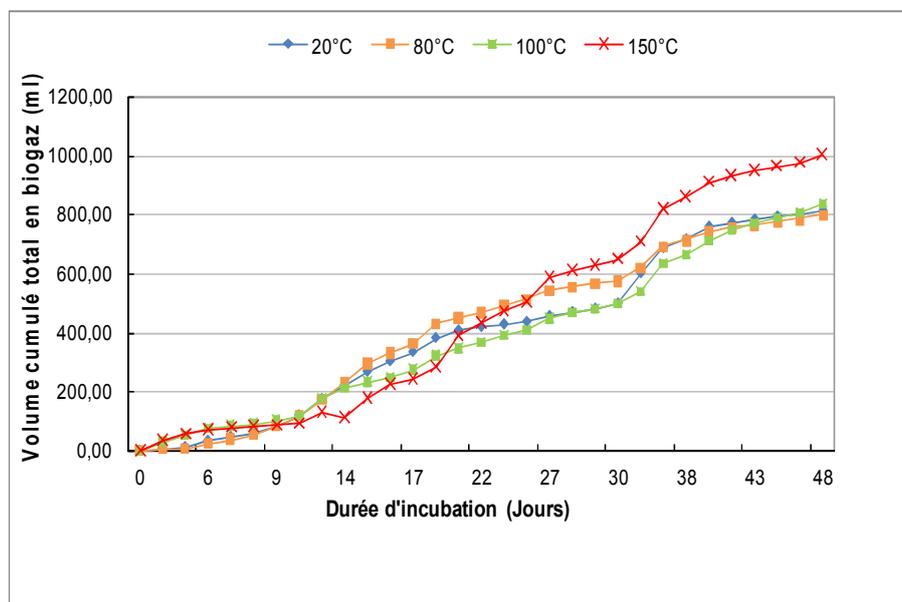


Figure IV.38 : Volume cumulé total en biogaz produit de boues et de rejet laitier à (T=35°C pour différentes températures de traitement).

La **Figure IV.38** représente la variation du volume cumulé total en biogaz produit en phase mésophile lors de la biodégradation d'un mélange constitué de boues traitées de station d'épuration (inoculum) en considérant comme référence une boue non traitée et de rejet laitier (substrat) et cela pour un ratio substrat/inoculum égal à 1. La cinétique de production qui a duré 48 jours commence par :

Une phase de latence : celle-ci comptabilise une durée de 10 à 12 jours pour les tests de température même pour celui du test de boue sans traitement avec une production légèrement supérieure. Pour le test de 100°C et 150°C elle est estimée à une très faible production a cependant été enregistrée, estimée 100 et 130 ml. Cette période correspond à la phase de liquéfaction durant laquelle se déroulent l'hydrolyse, l'acidogène et l'acétogène.

La phase exponentielle commence à partir du 10^{ème} jour, où les conditions de production sont atteintes, ce qui permet de comptabiliser les quantités de biogaz les plus importantes 784 ml, 797 ml, 805 ml et 977 ml respectivement pour les tests de température 20°C, 80°C, 100°C, 150°C.

La phase de palier : c'est à partir du 38^{ème} jour que le substrat commence à être épuisé mais pour le test 150°C, il semble que la production du biogaz va reprendre et la phase palier ne pourra pas être atteinte.

III.4.6.2 Variation du volume cumulé total (boue) en biogaz produit

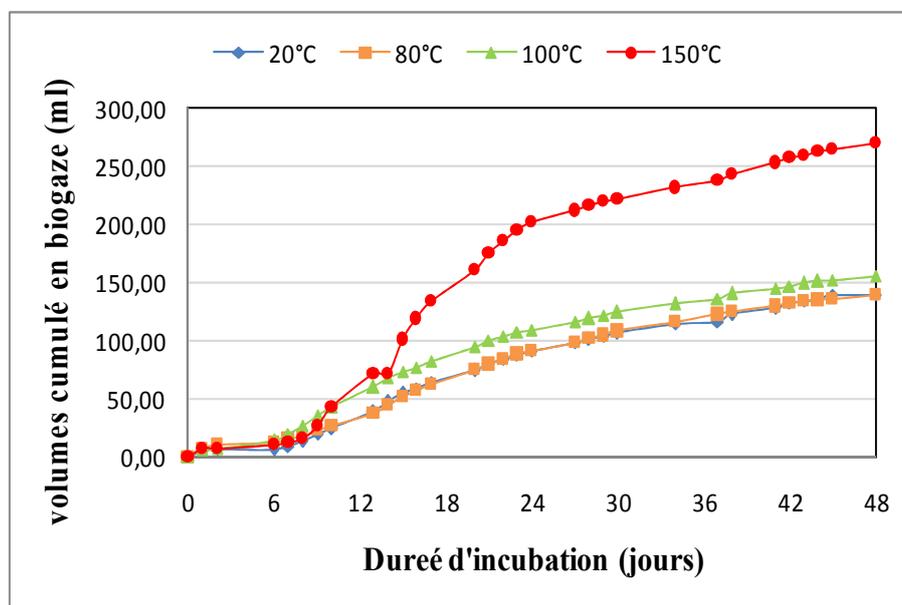


Figure IV.39: Volume cumulé total en biogaz produit de boues à (T=35°C) pour différentes températures de traitement.

La Figure IV.39 montre clairement que le traitement thermique est efficace pour les températures supérieures à 100°C (dans notre cas 150°C) et permet d'accélérer la dégradation des boues. Ainsi, la production de biogaz à partir des boues non traitées atteint 100 ml au bout de 28 j, alors qu'il ne faut que 15 j avec des boues traitées à 150°C.

Pour les traitements de température de 150°C la production de biogaz est supérieure à celle obtenue à partir des boues non traitées, Il semblerait qu'un traitement à 80°C et 100°C ne soit pas efficace : très faible écart avec les résultats obtenus pour les boues non traitées. Pour les températures supérieures à 100°C, les volumes de production de biogaz augmentent pour atteindre une valeur maximale au bout de 20 jours. Conduisent à une production de biogaz 2.16 fois la production des boues sans traitement et 2 fois sa production durant toute l'incubation.

III.4.6.3 Variation du volume cumulé (rejet laitier) en biogaz produit

La **Figure IV.40** représente la variation du volume de biogaz cumulé produit nette, tout en éliminant l'effet de la boue, la production des quatre tests 20°C, 80°C, 100°C et 150°C suivent la même allure et donnent une production 670, 658, 679 et 733,37 ml pour le test de 20°C, 80°C, 100°C et 150°C.

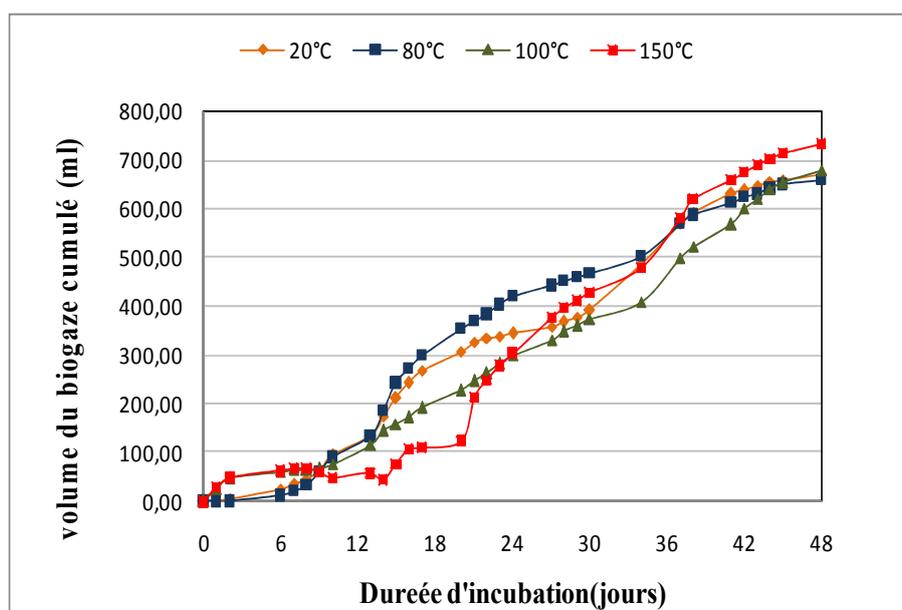


Figure IV.40 : Volume cumulé en biogaz produit de rejet laitier

IV 4.7 Conclusion

Au terme de cette étude, le traitement thermique permet d'améliorer la biodégradabilité anaérobie des boues.

Le traitement thermique entraîne une solubilisation de la matière, pour les températures inférieures à 80°C, la solubilisation de la DCO n'est pas significative. Par contre pour des températures supérieures à 100°C, le traitement thermique permet une solubilisation importante de la matière organique de l'ordre de 50% en DCO et de 6.5% de la solubilisation de la matière.

Du point de vue biodégradabilité, le traitement thermique est efficace pour la température supérieure à 100°C (dans notre cas T= 150°C) et permet d'accélérer la dégradation des boues. Ainsi, la production de biogaz à partir des boues non traitées atteint 100 ml au bout de 28 j, alors qu'il ne faut que 15 j avec des boues traitées à 150°C.

Pour les traitements de température de 150°C, la production de biogaz est supérieure à celle obtenue à partir des boues non traitées. Il semblerait qu'un traitement à 80°C et 100°C ne soit pas efficace : très faible écart avec les résultats obtenus pour les boues non traitées. Pour les températures supérieures à 100°C, les volumes de production de biogaz augmentent pour atteindre une valeur maximale au bout de 20 jours et conduisent à une production de biogaz 2.16 fois la production de boues sans traitement. et 2 fois sa production durant toute l'incubation.

IV.5 Effet de NaCl sur le rendement en méthane de la digestion anaérobie des rejets laitiers.

L'objectif principal de cette étude est de mesurer les effets NaCl sur la biodégradabilité anaérobie des boues afin de déterminer le rendement en biogaz formé ainsi sa composition en méthane en phase mésophile et thermophile. Le substrat utilisé est toujours un rejet laitier constitué principalement de lactosérum.

IV.5.1 Méthodologie

Les essais ont été réalisés dans une série de réacteurs de 500ml avec quatre variations de concentration en NaCl (0.0, 16, 24, 30, 40g/l) en phase mésophile.

(T = 37°C) et thermophile (T = 55°C). La quantité en substrat est calculée de façon à obtenir un ratio substrat(TVS) /inoculum(TVS) égale à 1.

IV.6 Résultats de la Phase mésophile

IV.6.1 Variation du volume cumulé (rejet laitier) en biogaz produit

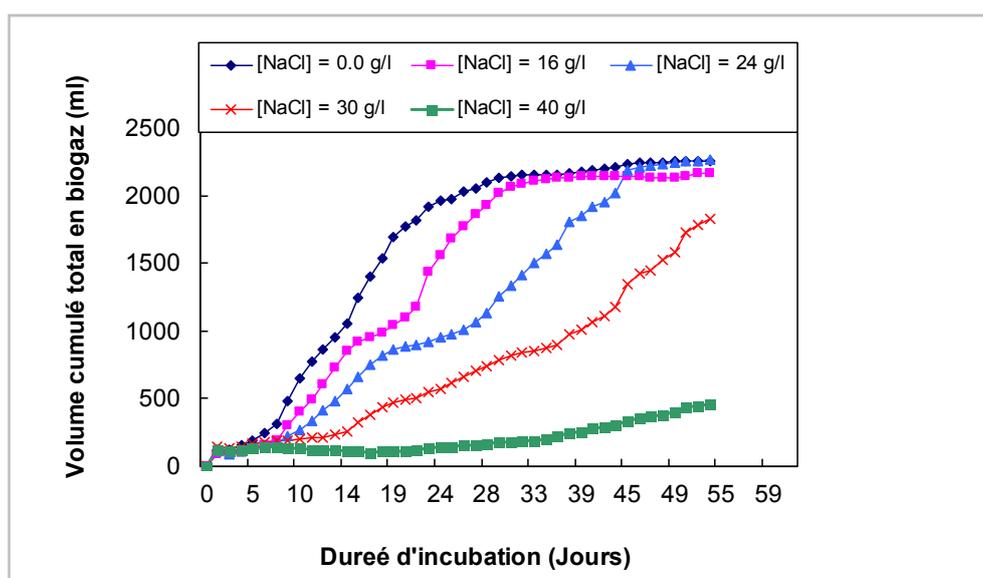


Figure IV.41 : Volume cumulatif du biogaz produit (rejet laitier (R-L))

Selon la **Figure IV.41** Nous remarquons que l'effet inhibiteur apparaît pour les quatre concentrations en NaCl testées ainsi la production en biogaz est importante pour les essais de concentration en NaCl égale à 16mg/l et 24mg/l elle diminue toute en augmentant les concentrations en NaCl ainsi pour la concentration égale à 40mg/l la production en biogaz est négligeable.

IV.7 Résultats de la Phase thermophile

IV.7.1 Variation du volume cumulé (rejet laitier) en biogaz produit

La figure IV.42 représente la variation du volume de biogaz cumulé net produit, toute en éliminant l'effet de l'inoculum. Si on considère la courbe où la concentration en NaCl égale à 0, on remarque que la phase de démarrage était autour d'une semaine, qui s'est ralentie aux 14^{ème} et 28^{ème} pour les courbes de concentration 16mg/l et 24mg/l ou la souche microbienne méthanogène a commencé à s'adapter progressivement avec la concentration de NaCl, mais l'inhibition est totale pour les concentrations de 30 et 40 g/l.

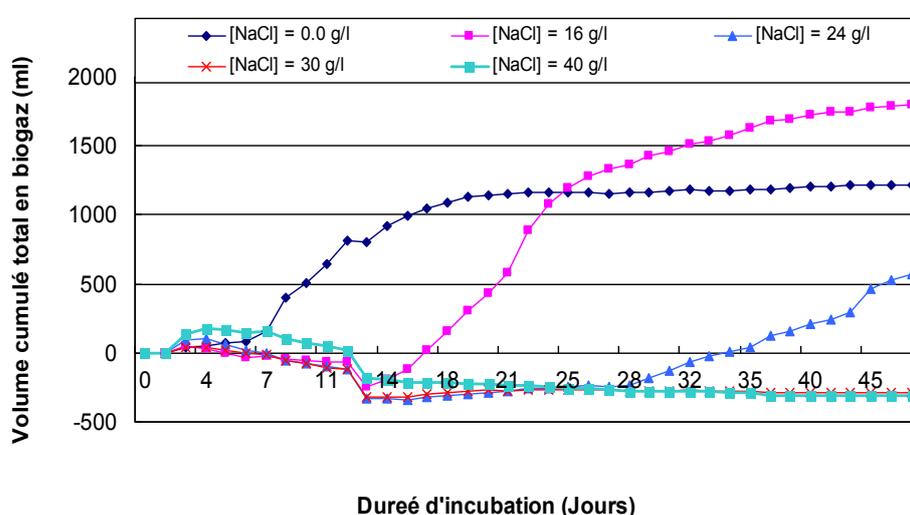


Figure IV.42 : Volume cumulatif du biogaz produit (rejet laitier (R-L))

IV.8 Conclusion

Les résultats obtenus montrent que l'effet inhibiteur apparaît à partir de la concentration égale à 24mg/l pour la phase mésophile et 16mg/l pour la phase thermophile, une résistance progressive de la souche microbienne à la concentration de NaCl ajoutée a été remarquée pour des concentrations au de la 16m g/l en NaCl pour la phase mésophile qui n'est pas le cas thermophile.

CHAPITRE V

**Résultats de la
Modélisation**

Chapitre V

Résultats de la modélisation

V.1 Optimisations des paramètres cinétiques de la production en biogaz cumulé

Les courbes de production de biogaz sont modélisées en utilisant l'équation modifiée de Gompertz **Modifier** pour décrire les courbes sigmoïdes. Cette équation s'exprime ainsi (Equation 2) :

➤ **Equation de Gompertz modifiée**

$$V(t) = V_{\max} e \left[-e \left(\left(\frac{R_{\max} e}{V_{\max}} \right) (\lambda - t) + 1 \right) \right]_{(2)}$$

Équation 2 : Equation de Gompertz Modifiée [41];[61]

Avec :

V_{\max} : la production cumulée de biogaz à la fin de l'expérience (mL.gTVS-1) ;

R_{\max} : la vitesse maximale de production du biogaz (mL.gTVS-1.j-1) ;

e : exponentiel de 1 ;

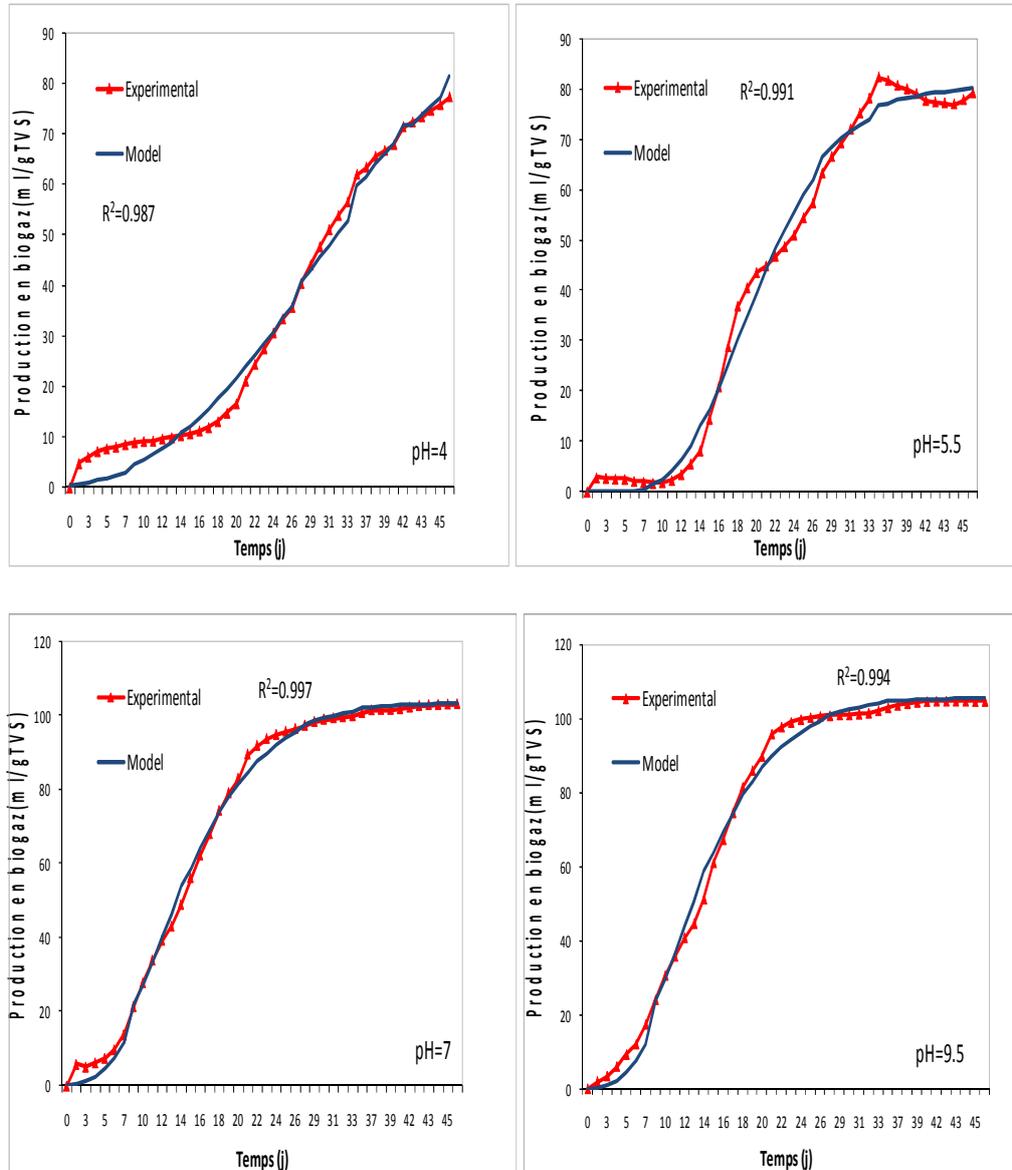
λ : le temps de latence (j) ;

La production du biogaz, a été comparée selon trois paramètres caractéristiques : la latence (λ), la vitesse maximale de production du biogaz (R_{\max}), et le volume final de biogaz produit (V_{\max}). Ces paramètres furent calculés à l'aide d'un ajustement à l'équation de Gompertz modifiée (équation 2) en utilisant une régression non linéaire. Cette méthode est très puissante pour comparer un grand nombre de courbes de production cumulée mais présente toutefois aussi une limite qu'il faut garder à l'esprit [46], [78]. Si la production cumulée correspond exactement à la valeur expérimentale, la latence et la vitesse maximale de production biogaz sont le résultat direct de la procédure d'ajustement.

Des difficultés d'interprétation de ces valeurs peuvent apparaître lorsque les courbes de production cumulée de biogaz ne suivent pas une sigmoïde ou présentent plus d'une vague de production.

V.1.1 Cas de l'effet du pH de démarrage en phase mésophile

Les données expérimentales et la simulation de l'équation de Gompertz modifiée (équation1) en phase mésophile sont représentées sur les Figures .V 1.



Figures .V.1. Production cumulée du biogaz (ml/gTVS) et régression de Gompertz Modifier en fonction du temps pour différents pH de démarrage en phase mésophile.

Les courbes de production cumulée du biogaz selon la régression de Gompertz Modifier du test de pH=7, pH=5.5, pH=9.5, suivent des courbes sigmoïdales correspondent exactement aux valeurs expérimentales. (Figures .V.1)

Part contre pour le test du pH=4 la courbe ne suit pas une sigmoïde ce qui a donné des valeurs qui ne correspondent pas aux valeurs expérimentales.

Les constantes cinétiques obtenues sont présentés dans le tableau V.1

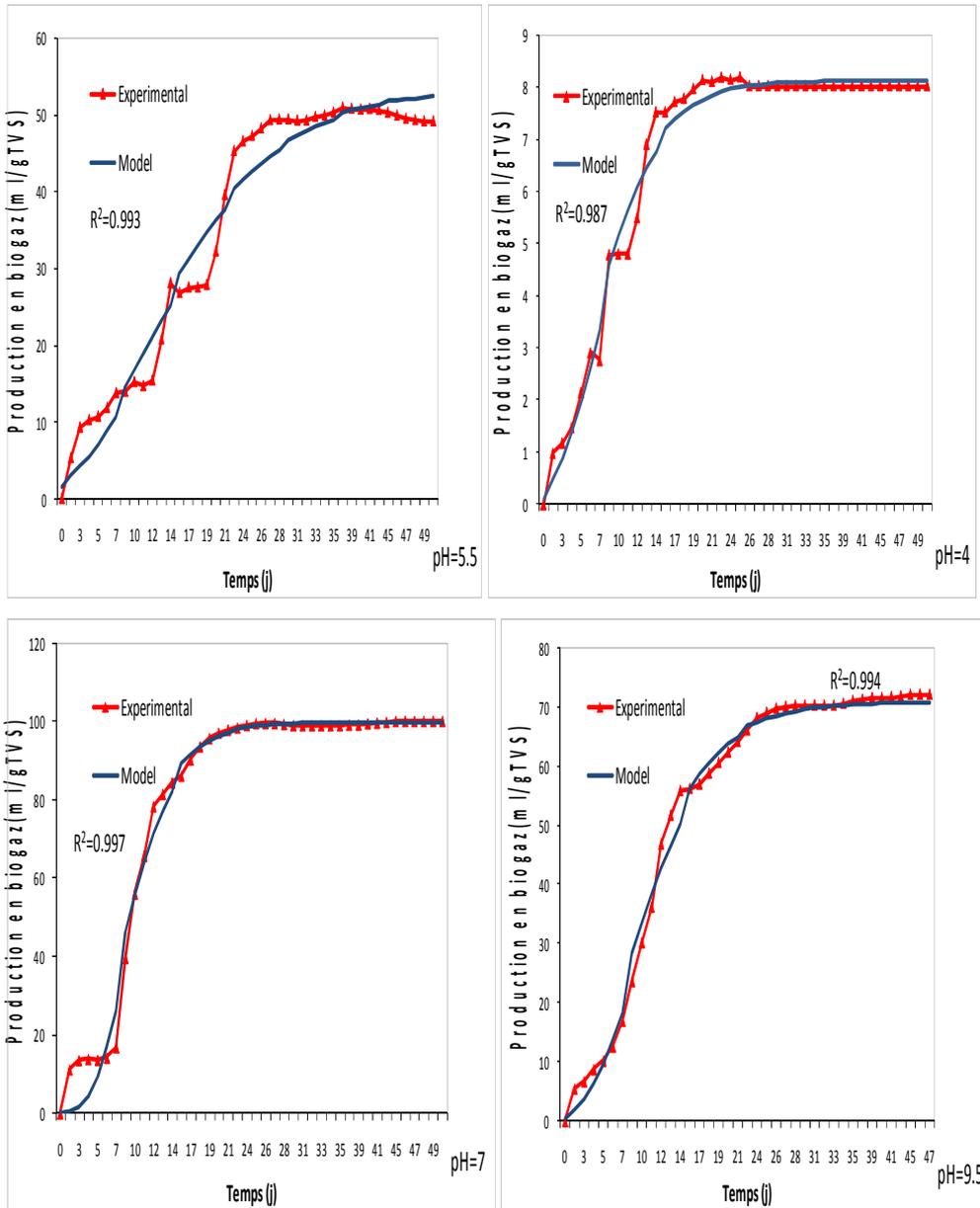
Tableau V 1 Estimation des paramètres cinétiques du modèle de Gompertz modifiée ainsi que leurs valeurs R^2 en Mésophile

Volume cumulé		Estimation des paramètres de Gompertz modifiée				
ml/gTVS		ml/gTVS	ml/gTVS.j ⁻¹	jour		
Reacteurs	Vmax exp	Vmax	Rmax	λ	Err	R^2
pH=4	77,28	106.697	6.68	10.984	2.422	0.987
pH=5,5	79,25	80.791	13.044	11.297	2.58	0.991
pH=7	103,13	103.56	18.101	5.595	1.625	0.997
pH=9,5	104,558	105.519	19.869	5.636	2.239	0.994

Le PH n'a aucun effet ni sur la production cumulée du biogaz finale ni dans la rapidité de son obtention pour les tests du pH=7 et pH=9.5. Les vitesses et la production en biogaz du pH 7 et 9.5, sont presque similaire. (Voir V.1 Tableau).

V.1.2 Cas de l'effet du pH de démarrage en phase thermophile

- Les données expérimentales et la simulation de l'équation de Gompertz modifiée en phase thermophile sont représentées sur les Figures .V .5.



Figures .V.2. Production cumulée du biogaz (ml/gTVS) et régression de Gompertz Modifier en fonction du temps pour différents pH de démarrage en phase thermophile.

Les courbes de production cumulée du biogaz selon la régression de Gompertz Modifier de tous les tests du pH suivent des courbes sigmoïdales correspondent exactement aux valeurs expérimentales. (Figures .V.2)

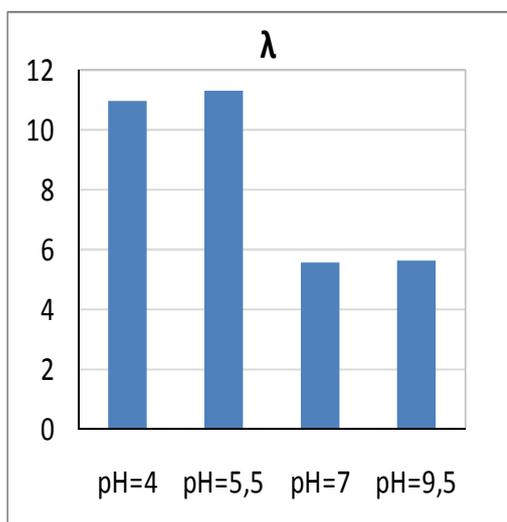
- Les constantes cinétiques obtenues sont présentés dans le tableau V.2.

Tableau.2 Estimation des paramètres cinétiques du modèle de Gompertz modifiée ainsi que leurs valeurs R² en Thermophile

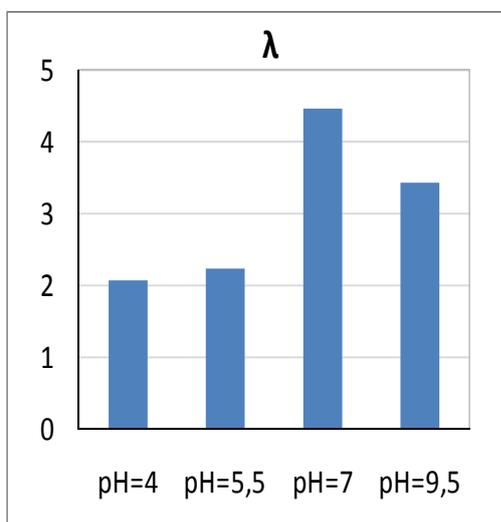
Volume cumulé		Estimation des paramètres de Gompertz modifiée				
ml/gTVS		ml/gTVS	ml/gTVS.j ⁻¹	jour		
Reacteurs	Vmax exp	Vmax	Rmax	λ	Err	R ²
pH=4	8,02	8.137	1.84	2.065	0.223	0.986
pH=5,5	50,29	53.073	5.88	2.245	2.83	0.963
pH=7	98,92	99.814	27.779	4.48	2.047	0.988
pH=9,5	71,114	70.967	13.937	3.438	1.677	0.991

On remarque que la production en biogaz est négligeable pour le test du pH=4, elle est importante pour le test du pH=7 (99.81mL.gTVS-1) avec une vitesse de 27.779 mL.gTVS-1.j-1. Les vitesses et la production en biogaz sont presque similaires.

V.2 Influence du temps de latence λ en mésophile et thermophile



FigureV.3 λ en fonction du PH testé en mésophile



FigureV. 4 λ en fonction du PH testé en thermophile.

Les figures V.3 et Figure V.4 montrent que le paramètre temps de latence diminue avec l'augmentation de la température et varie entre 2 jours et 4.5 jours pour la phase thermophile et entre 5.6 jours et 11.26 jours pour la phase mésophile.

V.3 Influence de la vitesse maximale de production du biogaz et de la production cumulée maximale en biogaz en mésophile et thermophile.

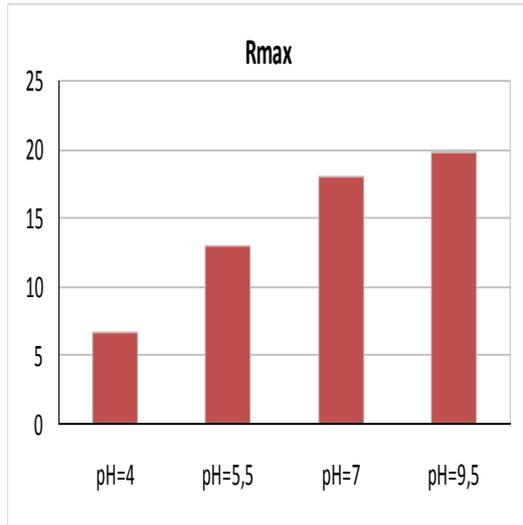


Figure V.5 Vitesse de production cumulée du biogaz à différents pH en mésophile.

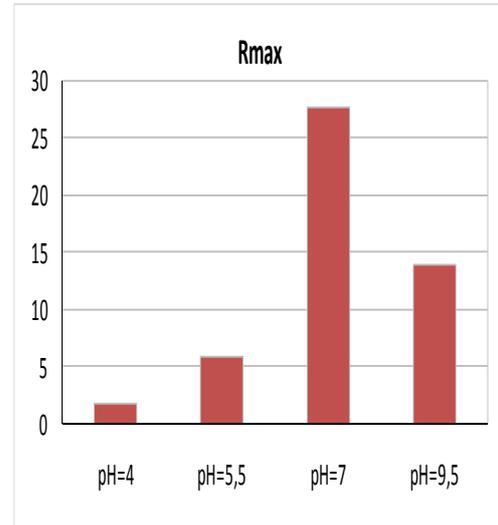


Figure V.6 Vitesse de production cumulée du biogaz à différents pH en thermophile.

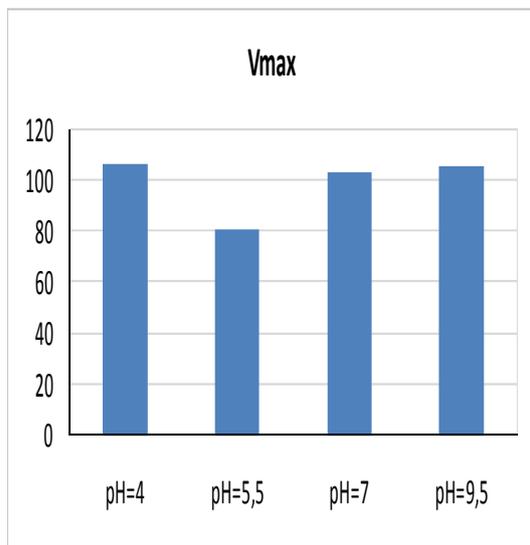


Figure V.7 production cumulée du biogaz à différents pH en mésophile

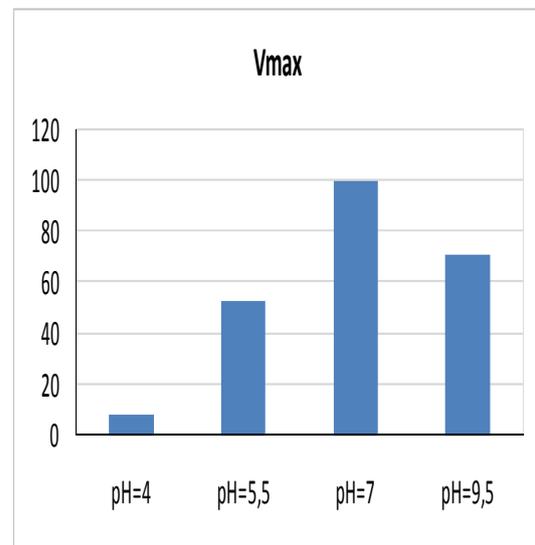


Figure V.8 production cumulée du biogaz à différents pH en thermophile

La vitesse de production maximale est importante pour le test du PH=7 pour le cas thermophile avec une meilleure production en biogaz. Voir (Figure V.6 et V.8).

Par contre pour le cas mésophile elle est maximale pour le test du PH=9.5 avec une meilleure production en biogaz légèrement similaire à celui du test du PH=7. voir (Figure V.6 et Figure V.8).

V.4 Conclusion

Les rendements journaliers de biogaz cumulatifs ont été ajustés à une version modifiée de l'équation de Gompertz, résultant des valeurs de R^2 supérieures à 0,96.

La vitesse de production maximale est importante pour le test du PH=7 pour le cas thermophile avec une meilleure production en biogaz.

Par contre pour le cas mésophile elle est maximale pour le test du PH=9.5 avec une meilleure production en bioga.

Conclusion
Générale

Conclusion générale

Au cours des manipulations et expérimentations réalisées au niveau du laboratoire, L'effet de différents paramètres opératoires ont été étudiés.

. Parmi lesquels :

- La concentration du substrat en matière organique.
- L'effet du ratio substrat/biomasse qui est un facteur de limitation de la conversion du substrat.
- L'effet du pH de démarrage.
- L'amélioration des performances de la digestion anaérobie par le prétraitement thermique.
- L'effet de Na Cl.
- Une mise en application d'un modèle numérique permettant de prédire les rendements de dégradation du substrat dans un réacteur batch notamment en termes de production de méthane.

L'objectif essentiel est la production maximale en biogaz ainsi que la maîtrise parfaite du procédé de digestion anaérobie des déchets organiques.

La production du biogaz à partir du procédé de la digestion anaérobie des rejets laitiers aboutit à des résultats satisfaisants et encourageants. On a obtenu du biogaz inflammable aussi bien en phase mésophile qu'en phase thermophile.

En phase thermophile

On remarque que la production du biogaz augmente avec l'augmentation de la charge de rejet laitier, ainsi que celui du rapport (S/I). Avec une production maximale en biogaz de (1300ml) correspondant au ratio et à la charge les plus élevés. Au niveau qualitatif, le biogaz est moins riche en méthane (50.7 %) pour le ratio le plus élevé contre 54.5% et 58.3%. pour les ratios faibles mais d'un point de vue quantitatif, cette baisse est largement compensée par l'augmentation de sa production, avec une moyenne journalière de 28.26 l/jour qui représente plus de trois fois le ratio le plus faible et deux fois le ratio moyen. Et un rendement considérable en DCO variant entre 84 et 95.7%.

En revanche, pour le test du pH de démarrage les résultats sont en faveur du pH=7.

En phase mésophile

La production du biogaz augmente avec l'augmentation de la charge de rejet laitier avec un rendement plus faible en biogaz par rapport à celui trouvé en phase thermophile.

Les tests de pH acide (pH=4 et pH=5.5) pour le cas mésophile ont donné des résultats assez importants en rendement en biogaz. Il se trouve que les bactéries se trouvant dans l'inoculum ont résisté aux pH acides jusqu'à sa remontée à un pH proche de la neutralité.

Pour les tests du pH=7 et pH=9.5, le pH n'a d'effet ni sur la production cumulée en biogaz final, ni dans la rapidité de son obtention.

Le traitement thermique entraîne une solubilisation de la matière et une amélioration de la biodégradabilité anaérobie en phase mésophile. Pour les températures inférieures à 80°C, la solubilisation de la DCO n'est pas significative mais pour des températures supérieures à 100°C, le traitement thermique permet une solubilisation importante de la matière organique de l'ordre de 50% en DCO et de 6.5% de la solubilisation de la matière.

Du point de vue biodégradabilité, le traitement thermique est efficace pour la température supérieure à 100°C (150°C dans notre cas) et permet d'accélérer la dégradation des boues. Ainsi, la production de biogaz à partir des boues non traitées atteint 100 ml au bout de 28 j, alors qu'il ne faut que 15 j avec des boues traitées à 150°C.

Pour les traitements à une température de 150°C, la production de biogaz est supérieure à celle obtenue à partir des boues non traitées. Il semblerait qu'un traitement à 80°C et 100°C ne soit pas efficace : très faible écart avec les résultats obtenus pour les boues non traitées. Pour les températures supérieures à 100°C, les volumes de production de biogaz augmentent pour atteindre une valeur maximale au bout de 20 jours conduisant à une production de biogaz 2.16 fois la production des boues sans traitement et 2 fois sa production durant toute l'incubation.

Les résultats obtenus montrent aussi que toute augmentation de la concentration de NaCl, fait augmenter l'effet inhibiteur de ce dernier sur la souche bactérienne méthanogène ce qui réduit le volume du biogaz produit dans les deux cas mésophile et thermophile.

Perspectives

Les résultats acquis au cours de ces travaux expérimentaux sont encourageants et montrent l'intérêt de poursuivre tant du point de vue technique (fonctionnement d'un digesteur) en continu que du point de vue économique afin d'élaborer des références scientifiques et techniques pour l'application de scénarios potentiels à d'autres problématiques.

Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] Mohamed amine bekadi. Etude technique pour la valorisation énergétique des micros algues .Thèse de Magister / Université de rennes1 (2009).

[2] Romain Girault. Etude des cinétiques de dégradation anaérobie et des interactions entre substrats organiques : impact sur les filières de co-digestion . PHD thesis / Université de rennes1 (2011).

[3] Mata-Alvares, J. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes” IWA publishing, UK, pp 42 (2003).

[4] Romain CRESSON. Etude du démarrage de procédés intensifs de méthanisation Impact des conditions hydrodynamiques et de la stratégie de montée en charge sur la formation et l'activité du biofil. Thèse de doctorat/ Université montpellier II (2006).

[5] S. Castillo De Campins. Etude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluents laitiers. PHD thesis, Institut National des sciences appliquées de Toulouse (2005).

[6] Eckenfelder- Jr. l'eau dans l'industrie : pollution, traitement, recherche de la qualité Ed. Techniques et documentations ,lavoisier,Paris France 332pp (1972).

[7] Abdelmadjid Yahiouche Audit environnemental de l'usine de production de lait et produits laitier de Constantine (2011).

[8] Journal officiel de la république algérienne N°26. Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquide industriels .

[9] Mata-Alvares, J Fundamentals of the anaerobic digestion proches. In: MATA-ALVAREZ J. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. Padstow, Cornwall, UK, , pp.1-20 (2002).

[10] Jonathan HESS. Modélisation de la qualité du biogaz produit par un fermenteur méthanogène et stratégie de régulation en vue de sa valorisation .Thèse de doctorat / Université de Nice - Sophia Antipolis UFR Sciences (2007).

[11] Moletta, R. Procédés biologiques anaérobies, Dans Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. Technique et documentation Editions Lavoisier, Paris (2002).

[12] Degrémont. Mémento technique de l'eau, 9^{ème} Edition, Tome 1 et 2, Editions Lavoisier, Paris. (1989).

[13] Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhny, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H. and Vavilin, V. A. The IWA Anaerobic

digestion model no 1. (ADM1) *Water Science and Technology*, 45, (10), 65-73. (2002).

[14] Kaseng, K., Ibrahim, K., Paneerselvam, S. V. and Hassan, R. S. Extracellular enzyme and acidogen profiles of a laboratory-scale two-phase anaerobic digestion system *Process Biochemistry*, 27, 43-47 (1992).

[15] Parawira, W., Murto, M., Read, J. S. and Mattiasson, B. Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry*, 40, (9), 2945-2952 (2005).

[16] Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhny, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H. and Vavilin, V. A. *Anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)* IWA Publishing, London, UK (2002).

[17] Chyi, Y. T. and Dague, R. R. Effects of particulate size in anaerobic acidogenesis using cellulose as a sole carbon source. *Water Environment Research*, 66, (5), 670-678 (1994).

[18] Converse, A. O. and Optekar, J. D. A synergistic kinetics model for enzymatic cellulose hydrolysis compared to degree-of-synergism: Experimental Results. *Biotechnology and Bioengineering*, 42, (1), 145-148 (1993).

[19] Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G. and Lettinga, G. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, 41, (3), 17-24 (2000).

[20] Vavilin .V .A; Rytov .S.V ; Lokshina.L.Y. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*; (2-3), 229-237 (1996).

[21] K.Derbal.. (2009). *Digestion anaérobie des déchets solides mélangés avec les boues de station d'épuration*. These de doctorat Université de Constantine(Algérie).

[22] Pavlostathis, S. G. and Giraldo-Gomez, E. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Control*, 21, 411-490 (1991).

[23] Suh, Y. J. et Roussaux, P. An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios. *Resources, Conservation and Recycling*, 35, 191-200 (2002).

[24] Claire. Bugrrier *Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un co-traitement physico-chimique : application au gisement de biogaz représenté par les boues d'épuration des eaux usées*. Thèse de doctorat / INSA (2005).

[25] Alexis Mottet. *Recherche d'indicateurs de biodégradabilité anaérobie et modélisation de la digestion anaérobie thermophile : Application aux boues secondaires d'épuration non traitées et prétraitées thermiquement*. Université Montpellier (2009).

[26] Björnsson, L., Murto, M., Jantsch, T. G. and Mattiasson, B. "Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion. *Water Research*, 35, (12), 2833-2840 (2001).

Références Bibliographiques

- [27] Dolfig, J. Acetogenesis. p.417-442, In: Zehnder, A. J. B. (ed.). *Biology of Anaerobic Microorganisms*. John Wiley & Sons, New York (1988).
- [28] Angelidaki, I. and Ellegaard, L. Anaerobic digestion in Denmark: Past, present and future . p.129-138, In: *Anaerobic digestion for sustainability in waste (water) treatment and reuse*. Proceedings of 7th FAO/SREN-Workshop, 19-22 Mai Moscow, Russia (2002).
- [29] Rodriguez, J., Kleerebezem, R., Lema, J. M. and Van Loosdrecht, M. C. M. Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*, 93, (3), 592-606. 45 (2006).
- [30] Balk, M., Weijma, J. & Stams, A.J.M. *Thermotoga lettingae* sp nov. a novel thermophilic, methanol-degrading bacterium isolated from a thermophilic anaerobic reactor. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 52, 1361-1368 (2002).
- [31] Mattiasson, B. Anaerobic digestion generates fatty acids. *Industrial Bioprocessing*, 26, (6), 8-9 (2004).
- [32] Ren, N., Wang, B. and Huang, J. H. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 54, (5), 428-433 (1997).
- [33] Horiuchi, J., Shimizu, T., Kanno, T. and Kobayashi, M. Dynamic behavior in response to pH shift during anaerobic acidogenesis with a chemostat culture. *Biotechnology Techniques*, 13, 155-157 (1999).
- [34] Thauer, R. K., Jungermann, K. and Decker, K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, 41, (1), 100-180 (1977).
- [35] Klass, D. L. Methane from Anaerobic Fermentation. *Science*, 223, (4640), 1021-1028 (1984).
- [36] Schink, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61, (2), 262-280 (1997).
- [37] Mathiot, S., Escoffier, Y., Ehlinger, F., Couderc, J. P., Leyris, J. P. and Moletta, R. Control parameter variations in an anaerobic fluidised bed reactor subject to organic shockloads. *Water Science and Technology*, 25, (7), 93-101 (1992).
- [38] Fey, A. and Conrad, R. Effect of temperature on carbon and electron flow and on the archaeal community in methanogenic rice field soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 4790-4797 (2000).
- [39] Boumediène Benyahia « modélisation et observation des bioprocédés à membranes : application à la digestion anaérobie » Thèse de doctorat / Université de Montpellier 2, (2012).
- [40] Edeline, F (L'épuration biologique des eaux. Théorie & technologie des réacteurs. CEDEBOC Editeur, Paris 1997).

Références Bibliographiques

[41] Maxime Rouez Dégénération anaérobie de déchets solides : caractérisation, facteurs d'influence et modélisations . Thèse de doctorat École doctorale de Lyon (2008).

[42].McCarty, P.L. The development of anaerobic treatment and its future. *Water Science and Technology* 44, 149-156 (2001).

[43] Trably, E. Etude et optimisation de la biodégradation d'Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et de polychlorobiphényles (PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées. Thèse de doctorat en énergétique. Génie des procédés, Montpellier2 (2002)

[44] Bitton, G. *Wastewater microbiology*, Wiley-Liss Editor, New York (1994).

[45] Carrère, H., Valo, A., Bougrier, C., Vauchel, P., Lafforgue, C., 2004, waste activated sludge solubilisation by thermo chemical treatments. Effects on sludge biodegradability. 4th world water congress, iwa, Marrakech, September (2004).

[46] Anthony Boulanger. Préparation d'un déchet ménager pour l'optimisation du potentiel et de la cinétique méthanogène. Thèse de doctorat/ CEMAGREF, Hydrosystems and Bioprocesses Unit (France) (2011).

[47] Claire Bougrier. Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un co-traitement physico-chimique : Application au gisement de biogaz représenté par les boues d'épuration des eaux usées . Thèse de doctorat / INSA de Toulouse (2005).

[48] Doré, M. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Technique et documentation –Editions Lavoisier, Paris (1989).

[49] Thi Thanh Ha Pham prétraitement des boues d'épuration pour accroître la biodégradabilité et éliminer simultanément les perturbateurs endocriniens. Thèse présentée pour l'obtention du grade de philosophie doctor (P.H.D.) En sciences. (2004).

[50] Li, Y. Y. et Noike, T. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, *Water Science and Technology*, 26, (3-4), pp. 857-866. (1992)

[51] Bougrier, C., Delgenes, J. P. and Carrere, H. Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*. 34(1): 20-27 (2007).

[52] Rajan, Lin Rey BT Low level chemical prétraitement enhanced sludge solubilization. *J water pollut contr Fed* 61 (11-12) (1678-1683) (1989).

[53] Wang Q, Noguchi C, Hara Y, Sharon C, Kakimoto K and Kato Y,. Studies on anaerobic digestion mechanism: influence of pretreatment temperature on biodegradation of waste activated sludge, *Environ Technol* , Vol 18 (1997)

Références Bibliographiques

[54] Bougrier C, Carrère H, Loisel D, Delgenès J-P Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield. INSA de Lyon; Université de Quisqueya, France (2012).

[55].Kaïs Jaziri Impact de la mise en oeuvre de prétraitements thermique, chimique(ozone) et physique (ultrasons) sur la sensibilité au cadmium de boues secondaires lors de l'étape de stabilisation biologique .Thèse de doctorat/ Université de Limoges (2009).

[56] Demirel, B., Yenigun, O., & Onay, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Proc.Biochem.*, 40, 2583-2595 (2005).

[57] Saber meryem Les procédés de digestion anaérobie pour la production du Biogaz maître de recherche division bioénergie et environnement – cder (2013).

[58] Gelegenis, J, Georgakakis, D, Angelidaki, I & Mavris, Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure' *Renewable Energy*, vol 32, pp. 2147-2160., 10.1016/j.renene (2007).

[59] Roy Antony Karivelil Kinetic study of anaerobic digestion of whey permeate in a batch reactor Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi (1992).

[60] Vedrenne, F., Béline F., Bernet N., Evaluation of the methane production of livestock wastes;Ultimate productivity and organic matter characterization, 4th international symposium on anaerobic digestion of solid waste, Copenhagen, 218-225 (2005).

[61] Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy, J. B., Young, Jr. L. Y. and McCarty, P. L.' Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity'. *Journal Water Research*, vol. 13, pp. 485-492 (1979).

[62] APHA, AWWA, WPCF, , Standard methods for the examination of water and wastewater, twentieth. ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Washington, DC (1998).

[63] Möller, H.B. Effects on anaerobic biodegradability form thermo-chemical pretreatment of solid manure fractions. 4 th international Symposium: Anaerobic Digestion of Solid Waste, Volume 1 (2005).

[64] Moller, H. B., Sommer, S. G. and Ahring, B. K. Methane productivity of manure, straw and solid fraction of manure. « recherche d'indicateur ». *Biomass and Bioenergy*, 26, 485-495 (2004).

[65] Raposo F., Banks C. J., Siegert I., Heaven S., Borja,R., 2006, Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry*, 41(6), 1444-1450 (2004).

[66] Budiyono, I N. Widiassa, S. Johari, and Sunarso The Kinetic of Biogas Production Rate from Cattle Manure in Batch Mode. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 3:1(2010).

Références Bibliographiques

- [67] Miled EL HAJJI' Modélisation et analyse mathématiques pour les écosystèmes microbiens- approche par les systèmes dynamiques .Thèse de doctorat/ Université Montpellier II (2010).
- [68] Mladenovska Z., Hartmann H, Kvist T., Sales-Cruz M., Gani R., Ahring B.K., , Thermal pretreatment (2006).
- [69] Hansen T. L., Schmidt J. E., Angelidaki I., Marca E., Jansen J. C., Mosbæk H, Christensen T. H., Measurement of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage.* 24(4), 393–400 (2004).
- [70] Lin, J. G., Ma, Y. S., Chao, A. C. & Huang, C. L. 1999 BMP test on chemically pretreated sludge. *Bioresour. Technol.* 68(2), 187–192 (1999)
- [71] Owens, J. M. & Chynoweth, D. P. Biochemical methane potential of municipal solid-waste (MSW) components. *Water Sci. Technol.* 27(2), 1–14 (1993).
- [72] Neves L., Oliveira R., Alves M. M., , Influence of inoculum activity on the bio-methanization of akitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* 39(12), 2019–2024 (2004)
- [73] Fezzani B., Bencheikh R., , Thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester. *Chemical Engineering Journal* 132, 169–179 (2007).
- [74] Neves, L., Oliveira, R., Alves, M. M., Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* 39(12), 2019–2024 (2004).
- [75] Perez L., Kyrchmayr C., Neureiter M., Braun R., 2005, Effect of physical and chemical prétraitements on methane yield from maize silage and grains. In proceedings of the International symposium on anaerobic digesion of solid waste (ISAD-SW). Copenhagen, Denmark, 204– 208.
- [76] Palmowski L. M., Muller J. A., Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 47(12), 231–238 (2000).
- [77] Edouard Miambi Contribution a la connaissance des transformations de l'azote et des effets inhibiteurs des ions ammonium dans la fermentation méthanique de jacinthe d'eau. Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle de physicochimie appliquée à la biologie (1985).
- [78] Buendía, I.M., Fernández, F.J., Villaseñor, J., Rodríguez, L.. Biodegradability of meat industry wastes under anaerobic and aerobic conditions. *Water Research* 42 (14), pp.3767-3774 (2008).
- [79] Chen, T. -, & Hashimoto, A. G. (1996). Effects of pH and substrate:Inoculum ratio on batch methane fermentation. *Bioresource Technology*, 56(2-3), 179-186.
- [80] Wheatley. A; Anaerobic digestion: A waste treatment technology (published for SCI), Elsevier, London, UK (1990).

Références Bibliographiques

[81] Djelal Hayet, POIGNANT Emeline et Brau Lucie Mise en place d'un pilote industriel sur le site de la station d'épuration d'une laiterie pour optimiser le traitement de leurs effluents .Récents Progrès en Génie des Procédés ; Numéro 98 (2009).

[82] Budiyo, I N. Widiyasa, S. Johari, and Sunarso. The Kinetic of Biogas Production Rate from Cattle Manure in Batch Mode. International Journal of Chemical and Biological Engineering (2010)

Annexe 1

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Selon le Journal officiel de la république algérienne N° 26 ;Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 « définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquide industriels ».

N°	PARAMETRES	unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6.5-8.5	6.5-8.5
3	MES	Mg/l	35	40
4	Azote kjendahl	//	30	40
5	Phosphore total	//	10	15
6	DCO	//	120	130
7	DBO5	//	35	40
8	Aluminium	//	3	5
9	Substance stoxiques bioaccumulateurs	//	0.005	0.01
10	Cyanures	//	0.1	0.15
11	Fluor et composés	//	15	20
12	Indices de phénol	//	0.3	0.5
13	Hydrocarbures totaux	//	10	15
14	Huiles et graisses	//	20	30
15	Cadmium	//	0.2	0.25
16	Cuivre total	//	0.5	1
17	Mercuré total	//	0.01	0.05
18	Plomb total	//	0.5	0.75
19	Chrome total	//	0.5	0.75
20	Etain total	//	2	2.5
21	Manganèse	//	1	1.5
22	Nickel total	//	0.5	0.75
23	Zinc total	//	3	5
24	fer	//	3	5

Annexe 2

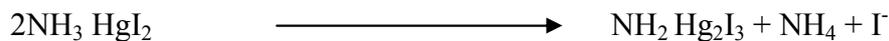
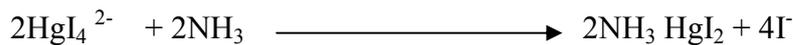
Protocole Expérimentale Des Paramètres

- **DOSAGE DE L'AZOTE AMMONIACAL :**

L'azote ammoniacal est déterminé par la méthode de nesler selon la procédure SM-4500-NH3C (APHA, AWWA, WEF.1992)

- **PRINCIPE :**

Le réactif de NESSLER (iodo-mercureate de potassium alcalin) en présence d'ammoniaque est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage colorimétrique des ions ammonium (NH₄)



- **PREPARATION DU REACTIF DE NESSLER :**

- Dissoudre l'iodure de potassium dans 35ml d'eau ;
- Ajouter une quantité suffisante de solution saturée de dichlorure de mercure jusqu'à ce qu'un léger précipité subsiste ;
- Introduire la solution d'hydroxyde de sodium ;
- Ajuster le volume à 1L ;
- Laisser reposer et décanter.

- **ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE:**

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml numérotées, introduire successivement les réactifs en agitant après chaque addition :

Numéros de fioles	T	1	2	3	4	5	6	7
Solution d'ammonium 10mg/l	0	1	2	5	10	15	20	25
Eau Permuté	50	49	48	45	40	35	30	25
Correspondance en mg de NH ₄	0	0.01	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Solution de Tartrate de sodium et de potassium	2	2	2	2	2	2	2	2
Réactif de nesler	2	2	2	2	2	2	2	2

- Agiter pendant 10secondes ;
- Laisser reposer pendant 10 minutes ;
- Effectuer la lecture au spectrophotomètre à la longueur d'onde 420nm.

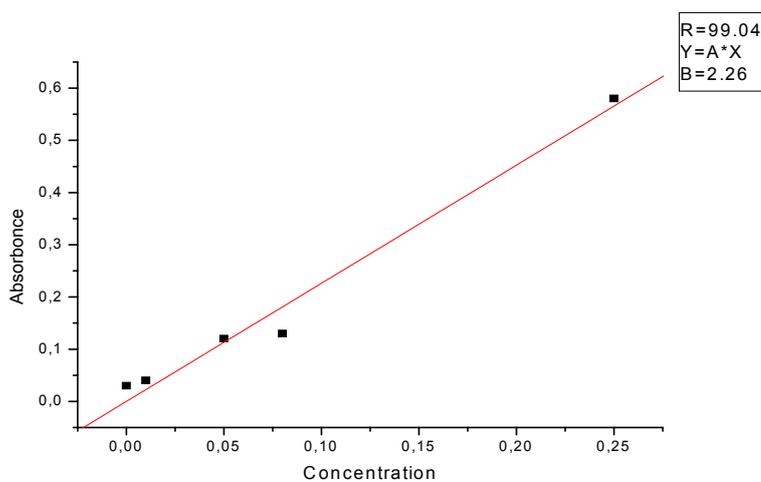


Figure II-1 : courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacale.

- **Distillation des échantillons**

- Dans un tube de distillation mettre 25ml d'échantillons avec 25ml d'une solution tampon de K₂HPO₄ ET KHPO₄
- Mettre en marche la distillation en utilisant le distillateur kjandhal;

Recueillir environ 150 ml de distillat dans un erlang contenant 50ml de l'acide borique

- compléter le volume à 250ml
- ajouter 2ml de réactif de nesler une coloration jaune se développe en présence d'azote ammoniacale
- Préparer un blanc de 50ml d'eau distillée et 2ml de réactif de nesler
- effectuer la lecture dans un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 420nm après avoir attendu dix minutes

La concentration de NH₄ est égale à la valeur obtenu par spectrophotométrie fois le facteur de dilution si elle a eu lieu.

$$C (\text{NH}_4) \text{ mg/l} = C \times \text{facteur de Dilution}$$

C : est la concentration obtenue à partir de la courbe d'étalonnage ci-dessous.

- **DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL KJELDAHL**

L'Azote Total Kjeldahl (NTK) représente toutes les formes réduites de l'azote, soit l'azote organique et ammoniacal. Le dosage de l'azote NTK repose sur la transformation des composés azotés dosables par minéralisation de l'échantillon.

- **MINERALISATION**

La minéralisation est effectuée à l'aide d'un excès d'acide sulfurique concentré et chaud, en présence d'un mélange de catalyseurs (K₂S₀₄ et CuSO₄).

Les produits ainsi préparés sont chauffés progressivement de 150°C à 370°C pendant 3h et 30 minute selon le programme suivant :

température	150	230	280	370
durée	30mn	30mn	30mn	2heures

Ainsi, l'intégralité des atomes d'azote contenus dans les molécules organiques est réduite sous forme ammoniacale avant la distillation

Distillation des échantillons :

- Dans un tube de distillation mettre 25ml d'échantillons avec 25ml d'une solution tampon de K_2HPO_4 ET $KHPO_4$
- ajouter au tube de digestion 50ml d'eau d'eau distillé
- compléter à 100ml avec du NaOH 0.5N
- Mettre en marche la distillation en agissant sur le robinet maqué « distillation » : Recueillir environ 150 ml de distillat dans un erlang contenant de 50ml de l'acide borique.
- compléter le volume à 250ml .
- ajouter 2ml de réactif de nesler jusqu'à apparition d' une coloration jaune qui se développe en présence d'azote ammoniacale.
- Préparer un blanc de 50ml d'eau distillée et 2ml de réactif de nesler.
- effectuer la lecture dans un spectrophotomètre à une longueur d'and de 420nm après avoir attendu dix minutes.

$$C(\text{NTK})\text{mg/g} = \frac{C \times \text{facteur de dilution}}{\text{masse de l'échantillons}}$$

• Dosage du phosphore

Le phosphore total est dosé après minéralisation de l'échantillon par la méthode du dosage des arthophosphates par spectrophotomètres d'absorption moléculaire.

Réactifs :

- Solution d'acide sulfurique 15%
- Solution de molybdate d'ammonium 40g/l
- Solution d'acide ascorbique
- Solution tartrate double

Établissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées de 25 ml numérotées, introduire successivement les réactifs en agitant après chaque addition :

N°de fiole	T	1	2	3	4	5
Solution étalon a 1ml	0	1	5	10	15	20
Eau périmètres	20	19	15	10	5	0
Correspondant en mg de P	0	0,001	0,005	0,01	0,015	0,02
Acide ascorbique (ml)	1	1	1	1	1	1
Réactif combiné	4	4	4	4	4	4

Attendez 30 minutes jusqu'à stabilisation de la coloration et effectuez la mesure au spectrophotomètre à $\lambda=700$ ou 800 .

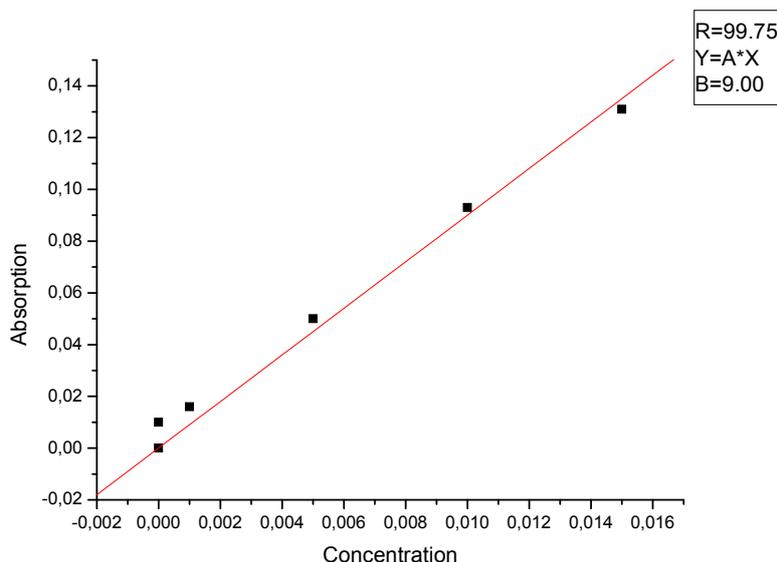


Figure II-3 : courbe d'étalonnage du phosphore à $\lambda = 800$

Mode opératoire :

- Sécher un volume bien déterminé de l'échantillon à 105°C pendant deux jours
- Peser 0,5 g de l'échantillon puis ajouter 25 ml d'une solution préparée de l'acide nitrique et de l'acide hydrique, avec un rapport de 3/1.
- Effectuer la digestion à 240°C , pendant 30 minutes.
- Après refroidissement ajouter 25 ml de l'eau distillée.
- Ajouter 25 ml de l'acide sulfurique H_2SO_4 (2,5 molaire).

- Continuer la digestion à 270°C, pendant 2 minutes.
- Après refroidissement filtrer directement l'échantillon dans une fiole de 100 ml (avec un filtre standard.
- Compléter le reste du volume de la fiole par l'eau distillée, puis faire une autre dilution de $2,5 \cdot 10^{-3}$.
- Ajouter une goutte de phénolphtaléine 1%.
- Ajouter 2 gouttes de NAOH (12N).
- Préparer le blanc, dans une autre fiole de 100ml avec l'eau distillée seul.
- Ajouter 10 ml du réactif préparé à l'échantillon et au blanc.
- Attendre 10 minutes
- Lire sur le spectrophotomètre

Préparation du réactif:

Le réactif est préparé de 50% d'acide sulfurique (2,5 M), plus 20% de molybdate d'ammonium, plus 20% d'acide ascorbique et 10% de tartrate de potassium

$$P_{tot} = \frac{(C \times D \times 0,1)}{P}$$

Avec : C: concentration de l'échantillon .

D : dilution.

P : la masse de l'échantillon .

- **Dosage du TA et TAC :**

L'alcalinité d'une eau est mesurée par un titrage avec un acide totalement dissocié dans l'eau, généralement l'acide chlorhydrique.

Mode opératoire :

a/pour TA :

- prendre 25 ml d'échantillon filtré, avec mesure de **PH** initial.
- Titrer jusqu'à **PH** = 6 par une solution de l'acide chlorhydrique (0,009N)
- Noter le volume de **HCL** indiqué

b/pour TAC :

- Continuer le titrage jusqu'à **PH** = 4, et noter le volume total.

Calcul :

$$\text{L'alcalinité} = \frac{V_{\text{HCL}}(\text{ml}) \times \text{normalité de HCL} \times 50000 \times M_{\text{eq}}}{(V_{\text{échantillon}})}$$

Avec :

M_{eq} : Masse équivalente de CaCO_3

Travaux Publiés

Effect of Inoculums to Substrate Ratio on Thermophilic Anaerobic Digestion of the Dairy Wastewater

Bani Kheiredine, Kerroum Derbal, Mosaab Bencheikh-Lehocine

Université Constantine 3, Laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement. Constantine. Algeria.
envi_dz@yahoo.fr

This work focuses on the biodegradability of the organic pollution load of the dairy industry. The effects of various reports substrate/inoculums (S/I) are considered, respectively for (0), (0.2), (0.4), (0.8) and (1.6) in the thermophilic phase (55 °C). In addition, the monitoring of the variation of COD in all reactors is considered.

The preliminary characterization of substrate (dairy waste), shows that it is rich in volatile matter (88.67%). Which encourages the treatment of the latter by anaerobic biological process.

Similarly, the analysis results of alkalinity, ammonia nitrogen, organic nitrogen and phosphorus after incubation period for the considered organic loading rate (OLR), are below the values that can inhibited the anaerobic digestion process, although pH values (between 7.84 and 8.56) seems to be important.

The cumulative volume of produced biogas increases with respect of the ratio (S / I), where the maximum production of biogas (1,553mL) corresponding to the highest ratio (S / I = 1.6), with a daily average production of 28.26 L / day. This is more than three times the lowest ratio (S / I = 0.2) and twice the average ratio (S / I = 0.4). However, qualitatively the ratio (S / I = 1.6) is less rich in methane (50.7 %) compared to the ratios (S / I = 0.8 and 0.4) which are of the order of 54.5 % and 58.3 %, respectively, but quantitatively, this decrease is largely compensated by the produced methane. Also, the abatement of total COD is considerable (84 %).

1. Introduction

Methanization is a biological process which aims at producing, starting from organic waste, a biogas mainly composed of methane and carbon dioxide. Biogas can be valorized by co-generation to produce a renewable energy in the form of electricity and of heat. This technique also induces the production of a residue called digestate.

Sight the importance of this produced biogas from energy point of view (50-75 % methane), several works were published these last years with an aim of determining the quantity of the biogas which can be produced during the degradation of a type of waste given. Several researchers studied the biodegradability of the various types of biodegradable waste through the measurement of the volume of produced biogas, among this waste one can quote: solid fraction of manures (Mladenovska et al, 2006), organic waste (Hansen et al, 2004), sludge produced from wastewater treatment plant (Lin, et al, 1999), municipal solid waste (Erguder et al, 2001), agro-waste (Neves et al 2004) and Castillo (2005), waste of factory of production of olive oil (Fezzani and Bencheikh , 2007).

Others studied the influence of several parameters on the production of biogas, such as the activity of the inoculums, used during the test of biodegradability, as well as the ratio substrate / inoculums (S/I) (Neves et al 2004), and (Raposo et al 2006), the physico-chemical pretreatments applied to waste (Perez et al 2004), granulometry of waste (Palmowski et al, 2000), and the influence of pH startup.

The experimental program is conducted to study the biodegradability of effluents from the dairy industry through anaerobic digestion process following the effects of different ratio Substrate / inoculums ratio (0; 0.2; 0.4; 0.8 and 1.6) on produced methane as well as the variation of the degradation of the organic COD in the thermophilic phase (55 ° C).

2. Materials and methods

2.1 Methodology

Measures of methanogenic potential ((Biochemical Potential methanogenic or BMP) are performed following (Vedrenne et al 2005).

Concretely, 400 mL of a substrate mixture inoculums and nutrient solution are introduced into a 570mL serum bottle. The quantity in substrate is calculated in order to obtain ratios S/I equaling to 1.6, 0.8, 0.4, 0.2 and 0.0 and the compositions are presented in Table 1. All the reactors are maintained in 55 ° C.

With several values of the ratio S/I, the batch reactors are distributed between witnesses containing the inoculum only (the white), and tests which contain the mixture of the inoculum and of the substrate.

These tests are realized in duplicate serum bottle and the results are averaged over the two experimental measurements. After filling, the flasks are sealed with a rubber septum, and their atmosphere is purged with molecular nitrogen (N₂). During the incubation period, the Measure of produced biogas volume was performed by liquid displacement (pH = 2). The volume of biogas is measured daily during all the incubation period. The experiment was considered until observation approximately a null produced biogas (49 days).

2.2 Analytical methods

Liquid phase characterization was undertaken before and after anaerobic digestion period through the determination of pH, total solids (TS), total volatile solids (TVS), Alkalinity (TA) and total alkalinity (TAC), chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen (NH₄⁺), total Nitrogen (NTK) and total phosphorus (Pt) according to Standard Methods (APHA, et al , 1998) pH was determined using a pH-meter (Jenway 3510 PH meter) and methane in the biogas was analyzed by a gas chromatograph (Arlo Erba strumentazione 4300 (fugueur,120 DFL) with a flame ionization, equipped with stainless steel column (4m long, 3mm outer diameter). The injector, detector and oven temperatures were 40, 80 and 120 ° C, respectively, where a 1mL gas sample was injected into the chromatograph using Helium as a gas carrier.

2.3 Substrate Composition in each reactor

The quantity in substrate is calculated in order to obtain ratios S/I equaling to 1.6, 0.8, 0.4, 0.2 and 0.0 and the compositions are presented in Table 1.

Table 1: Substrate composition

Reactors	Inoculum		Substrate		Substrate/Inoculum
	TVS (g/L)	Mass(g)	TVS (g/L)	Mass(g)	S/I
OLR0	22.88	10.29	0.00	0.00	0.0
OLR1	22.88	10.29	36.61	8.35	1.6
OLR2	22.88	10.29	18.31	4.20	0.8
OLR3	22.88	10.29	9.15	2.12	0.4
OLR4	22.88	10.29	4.58	1.06	0.2

2.4 Substrate and inoculums characterization

The physicochemical main features of sludge and dairy waste was deferred in Table.2

Table 2: Characteristics of substrate and inoculums

Parameter	Substrate	Sludge
pH	5.68	8.19
NH ₄ ⁺ (mg/L)	87.26	95.62
NTK (mg/L)	122.49	143.64
Soluble COD (mg/L)	67,605.63	50,704.22
Total COD (mg/L)	106,382.98	53,191.49
Total Phosphor (mg/L)	171.20	22.79
TS (g/L)	25.80	36.28
TVS (g/L)	22.88	16.34

Table 2, above presents the characteristic substrate (dairy waste) and inoculums (sludge). According to the table, the substrate pH is slightly acidic but it is slightly basic for the inoculums. Concerning ammonia and organic nitrogen, the table shows that their concentrations are high for inoculums compared to substrate.

3. Results and discussion

3.1 Cumulated biogas volume obtained from substrate

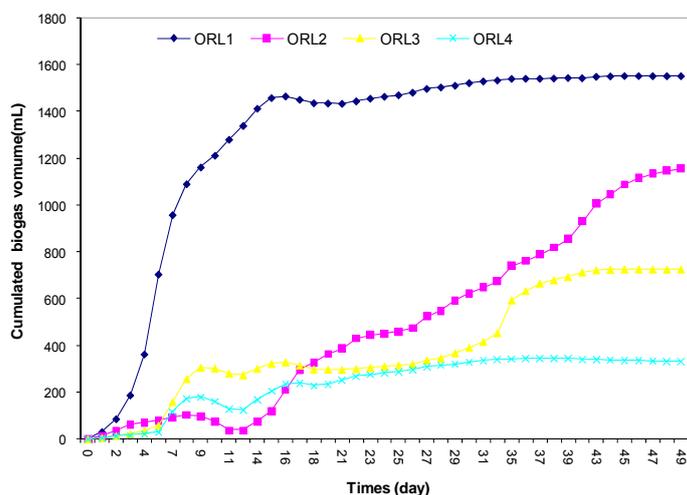


Figure 1: Cumulated biogas volume of dairy waste ($T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$)

The cumulated produced biogas from organic fraction of dairy waste, in thermophilic phase ($T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) was presented in Figure.1. It should be noted that the biogas production of dairy waste was calculated after eliminating the inoculum effect. The production is maintained until the 49th day.

We notice that the maximum production of biogas increases from 333 mL for OLR4 ($S / I = 0.2$), to 728 mL for OLR3 ($S / I = 0.4$), 1,157 mL for OLR2 ($S / I = 0.8$), and finally to the value of 1,553mL for OLR1 ($S / I = 1.6$). These results are similar to those of (Buendia et al 2008) and (Chen et Hashimoto 1996), indicating an increasing biogas production with respect of S/I ratio.

3.2 Cumulated methane and carbon dioxide obtained from dairy waste

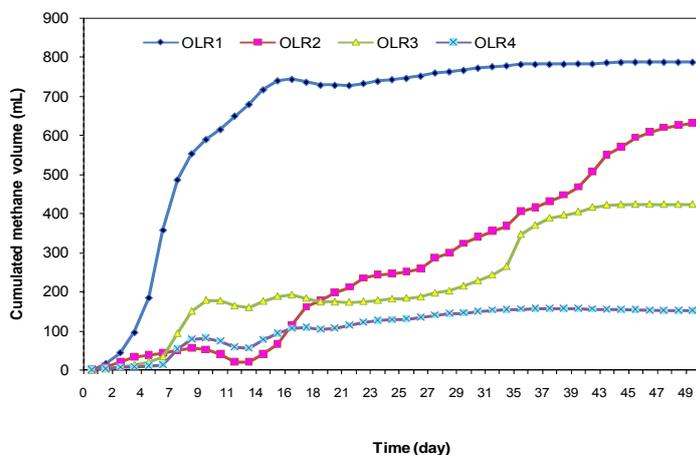


Figure 2: Cumulated CH_4 volume ($T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$)

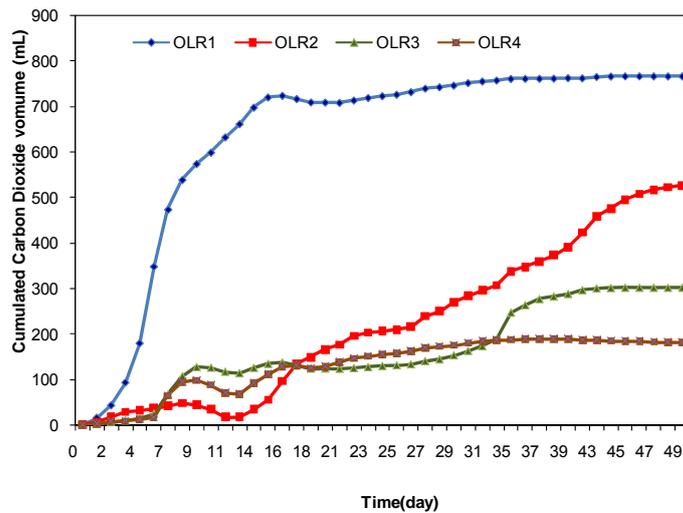


Figure 3: Cumulated CO₂ volume (T=55 ° C)

The composition of produced biogas anaerobic digestion process is a very significant parameter for the control and the monitoring of this process. Indeed a consequent production of biogas reflects the good operation of the digester.

Figure 2, represents the cumulated volume of produced methane during the incubation period in thermophilic phase, the produced volume of methane is lies between 150 mL for OLR4 and 787 mL for OLR1. This cumulated volume increases respectively with the ratio (S/I).

In the same way for the produced volume of carbon dioxide, see Figure 3. This increase can be explained by the increase in concentration of the micro-organisms in the liquid phase.

3.3 Biogas Composition

Figure 4, represents the average composition of biogas expressed as a percentage of methane and carbon dioxide.

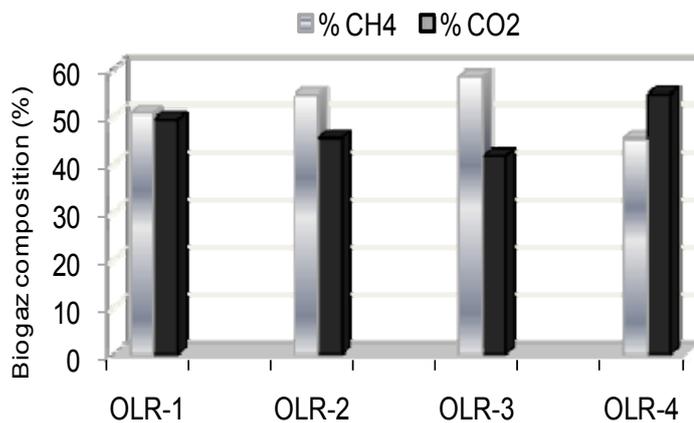


Figure 4: Biogas composition, (T=55 ° C)

This figure shows clearly that, during the incubation period the average percentage of methane in the produced biogas of the four OLRs tested was: 50.7 %, 54.5 %, 58.3 % and 45.4 % corresponding to OLR1(S/I=1.6), OLR2(S/I=0.8), OLR3(S/I=0.4) and OLR4(S/I=0.2), respectively .

From a qualitative point, the high percentage of methane is obtained for ratio S/I = 0.8 and is less rich for the highest ratio S/I = 1.6. However, from a quantitative point, this lack is largely compensated by the increase in the production.

Generally, a percentage of methane ranging between 50 and 80 % remains acceptable in anaerobic digestion process.

3.4 Kinetics of total COD yield with time

The chemical oxygen demand represents the total amount of the pollution load in the substrate. Figure 5 shows that the variation of COD with time, for different ratios. It is shown that there has been a considerable reduction in COD compared to those obtained prior to digestion, with a yield of 84.97 %.

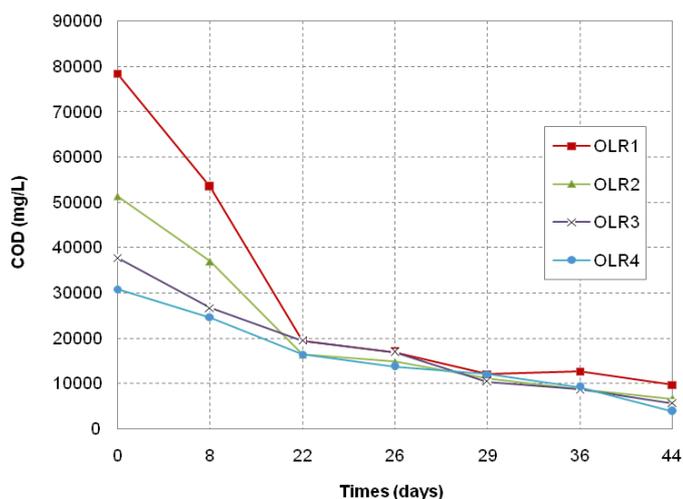


Figure 5: Variation of COD with time for different tested OLR

4. Conclusion

In the light of the results obtained, one can conclude that the effect of the substrate ratio S/I on anaerobic digestion of the dairy waste is very important in order to obtain optimal removal.

In thermophilic phase, the cumulated biogas volume increased with respect to (S/I) ratio. The maximum biogas volume produced is of 1,553 mL for OLR1 (the highest ratio S/I=1.6). Whereas volume of produced biogas for the smallest S/I ratio (S/I=0.2) is five times lesser than the later one and half as for S/I ratio equals to 0.4. This cumulated volume increases respectively with the ratio (S/I).

Qualitatively, the produced biogas is less rich in methane (50.7 %) for the highest ratio (S/I=1.6) compared to the ratios tested, S/I=0.8 and 0.4, which are about 54.5 % and 58.3 % respectively. However, quantitatively, this fall is largely compensated by the increase in the biogas production.

Moreover, the abatement of total COD is considerable (84%).

Notation

OLR	organic loading rate
COD	chemical oxygen demand
TS	total solid
TVS	total volatile solid
BMP	biological methane production
S/I	ratio TVS _{substrat} /TVS _{inoculum}

References

- APHA, AWWA, WPCF, 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Washington, DC.
- Buendía I.M., Fernández, F.J., Villaseñor, J., Rodríguez, L., 2008, Biodegradability of meat industry wastes under anaerobic and aerobic conditions. *Water Research* 42-(14), pp.3767-3774.
- Castillo De Campins S., 2005, Etude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluents laitiers. PHD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (In French).
- Chen T., Hashimoto, A. G., 1996, Effects of pH and substrate:Inoculum ratio on batch methane fermentation. *Bioresource Technology*, 56(2-3), 179-186.
- Erguder T.H., Tezel U., Guven E., Demirer G.N., 2001, Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Manage.*, 21 (7), 643-650
- Fezzani B., Bencheikh R., 2007, Thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester, *Chemical Engineering Journal* 132, 169–179.
- Hansen T. L., Schmidt J. E., Angelidaki I., Marca E., Jansen J. C., Mosbæk H, Christensen T. H. 2004, Measurement of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage.* 24(4), 393–400.
- Lin J. G., Ma Y. S., Chao A. C., Huang C. L., 1999, B MP Test on chemically pretreated sludge. *Bioresour.Technol.* 68(2), 187–192.
- Mladenovska Z., Hartmann H, Kvist T., Sales-Cruz M., Gani R., Ahring B.K., 2006, Thermal pretreatment of the solid fraction of manure: impact on the biogas reactor performance and microbial community, *Water Science & Technology* Vol 53 No 8 pp 59–6.
- Neves L., Oliveira R., Alves M. M., 2004, Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* 39(12), 2019–2024.
- Perez L., Kyrchmayr C., Neureiter M., Braun R., 2005, Effect of physical and chemical pre- treatments on methane yield from maize silage and grains. In proceedings of the International symposium on anaerobic digesion of solid waste (ISAD-SW). Copenhagen, Denmark, 204– 208.
- Palmowski L. M., Muller J. A. 2000, Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 47(12), 231–238
- Raposo F., Banks C. J., Siegert I., Heaven S., Borja,R., 2006, Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry*, 41(6), 1444-1450.
- Vedrenne, F., Béline F., Bernet N.2005, Evaluation of the methane production of livestock wastes; Ultimate productivity and organic matter characterization, 4th international symposium on anaerobic digestion of solid waste, Copenhagen, 218-225.

Effect of Starting pH on the Produced Methane from Dairy Wastewater in Thermophilic Phase

Bani.Kheiredine, Kerroum. Derbal, Mossaab. Bencheikh-Lehocine

Université Constantine 3, Laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement, Constantine,
 Algeria
 envi_dz@yahoo.fr

The experimental study was undertaken in order to evaluate the effects of the initial pH on the anaerobic digestion of dairy waste. The biodegradability tests were carried out in a series of reactor of 400ml of volume with four arrangements of the initial pH (pH= 4; 5.5; 7; and 9.5) in thermophilic phase (T = 55 °C). The dairy wastewater was the only source of organic carbon.

After the incubation period (50 days), the result show that the height efficiency of removal COD (about de 90.8 %) was obtained for initial pH = 7, allowed by Reactor of pH=9.5 79.64 %; pH=5.5 63.75 % and finally pH=4 (49.11%). Concerning the produced biogas it volume was: 163ml, 1000ml, 2000ml and 1500ml for pH= 4; 5.5; 7 and 9.5 respectively.

However the produced of CH₄ for pH=4 is negligible, for the pH=5.5 and pH=9.5 is slightly over 50 % and 75 % respectively compared to the production of the test pH=7

It can be concluded that dairy waste degradation in anaerobic process can happen optimum on range neutral pH.

1. Introduction

Energy production from the organic matter by means of anaerobic Digestion processes allow better waste management, preservation of the environment, development and diversification of energy resources.. Because of the important methane fraction in the produced biogas, between 50 to 75 %, different research-works were undertaken last years with the objective of assessing produced biogas quantities during the degradation of a given waste.

One a very important factor affecting the anaerobic digestion of organic waste is the temperature (Angelidaki and Sanders 2004). Generally, anaerobic digestion process is operated under mesophilic or thermophilic condition, in which thermophilic digestion is reported to be the more efficient

Many researches in this field were presented, and a wide range of waste can be used as substrate for anaerobic digestion(Nallathambi 1997); such as: (Angelidaki et al 2009), proposed a protocols for the determination of the bio-methane potential of organic solid wastes,(Moller et al 2004) used biodegradability test to determine Methane productivity of manure, straw , solid fractions of manure and waste of factory of production of olive oil (Fezzani and Bencheikh 2007), (Neves et al, 2006), used the biodegradability test to determine the bio-methane produced from codigestionof coffee waste and sewage sludge.

Other researchers have studied the influence of different parameters on biogas production; Such as the influence of the used inoculums activity on the biodegradation of the substrate as well as the substrate to inoculums ratio (Chen et al, 1996), Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests (Raposo et al, 2006) the influence of the granulometry of waste (Palmowski and Muller 2000).

In this paper the biodegradability test is used to determine the effects of the initial pH of dairy wastewater in thermophilic temperature (55 °C).

2. Materials and methods

2.1 Methodology

Measures of methanogenic potential ((Biochemical Potential methanogenic or BMP) are performed following (Vedrenne et al 2005). Concretely, 400 mL of a substrate mixture inoculums and nutrient solution are introduced into a 570mL serum bottle. The quantity in substrate is calculated in order to obtain a ratio S/I equaling to 1. There are 4 anaerobic batch reactors with pH variation arrangement which are: Reactor of pH = 4, pH = 5.5, pH = 7, pH = 9.5 To adjust these pH use added NaOH and HCL 0.1M.

All the reactors batch are distributed between witnesses containing the inoculum only (the white), and tests which contain the mixture of the inoculum and of the substrate. These tests are doubled and the results are averaged over the two experimental measurements. After filling, the flasks are sealed with a rubber septum, and their atmosphere is purged with N₂. Measuring the volume of biogas produced during the times is performed by a column of water (pH = 2).

During all the period of digestion, the quantity of produced biogas was given the every day. The experiment continues until observation of a production of null biogas (50 days).

2.2 Analytical methods

Liquid phase characterization was undertaken before and after anaerobic digestion period through the determination of pH, total solids (TS), total volatile solids (TVS), Alkalinity (TA) and total alkalinity (TAC), volatile fatty acids (AFG), chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen (NH₄⁺), total Nitrogen (NTK) and total phosphorus (Pt) according to Standard Methods (APHA, et al , 1998) pH was determined using a pH-meter (Jenway 3510 PH meter) and methane in the biogas was analyzed by a gas chromatograph (Arlo Erba strumentazione 4300 (fugueur,120 DFL) with a flame ionization, equipped with stainless steel column (4m long, 3mm outer diameter). The injector, detector and oven temperatures were 40, 80 and 120 ° C, respectively, where a 1mL gas sample was injected into the chromatograph using Helium as a gas carrier.

2.3 Characteristic of the liquid phase before incubation

The physicochemical main features of the mixture (mud and dairy waste) in each reactors are deferred in table .1

Table 1: Characterization of the liquid phase of different reactors before incubation

Parameters	Unit	Initial characterization of each bottle
TA	mg CaCO ₃ /L	184
TAC	mg CaCO ₃ /L	689.6
ST	gTS/L	33.5
SVT	gTS/L	20.20
%SVT	%	60.2
CDO	mgO ₂ /L	8888.4
NH ₄ ⁺	mgN/L	57.7
NTK	mgN/L	121.7
Pt	mgP/L	1.68

Table 1, above presents the preliminary characterization of substrate (dairy waste and inoculums (sludge) mixture in different reactors. shows that it is rich in volatile matter (60.2 %). Which encourages the treatment of the latter by anaerobic biological process?

Similarly, the analysis results of alkalinity, ammonia nitrogen, organic nitrogen and phosphorus, are below the values that can inhibited the anaerobic digestion process.

3. Results and discussion

3.1 Characteristic of the liquid phase after incubation

pH Reactor

From Table (2), the pH value obtained after the incubation period in the reactor pH = 4 is between 5.35 and 5.41, this is an acid pH not favouring the anaerobic digestion. For reactors pH = 5.5, the pH is about de7.30 is a pH slightly higher than neutral, it means that there was ascended of pH made the environment favourable to digestion.

Table 2: characterization of the liquid phase after incubation

reactors parametrs	unit	pH=4	pH=5.5	pH=7	pH=9.5
pH	/	5.38	7.52	7.66	7.70
TA	Mg caco3/l	0,00	4110	5780	7120
TAC	Mg caco3/l	3100	4740	6260	7830
AFG	Mg caco3/l	3100	630	4,800	710
AFG/TAC	/	/	0.15	0.09	0.08
ST	g(TS)/L	37.87	30.57	29.13	27.13
TVS	g(TVS)/L	21.06	12.24	11.06	6.84
TVS%	/	55,64	40,04	37.96	25.21
TKN	mg/L	190.66	124.85	118.8	96.74
NH ₄ ⁺	mg/L	39.82	75.22	9292	61.95
Pt	mg/L	1.13	1.32	115	0.36
COD	mg/L	4482.44	3238.05	817.74	1808.91

than neutral, it means that there was ascended of pH made the environment favourable to digestion. Regarding the reactor pH = 7 and pH = 9.5, pH values obtained after the incubation period in thermophilic phase are around 7.75 is a pH slightly above neutral. It is usually considered that the optimum pH range for anaerobic digestion is between 6.7 and 7.3.

Total solids and volatile solids removal efficiency

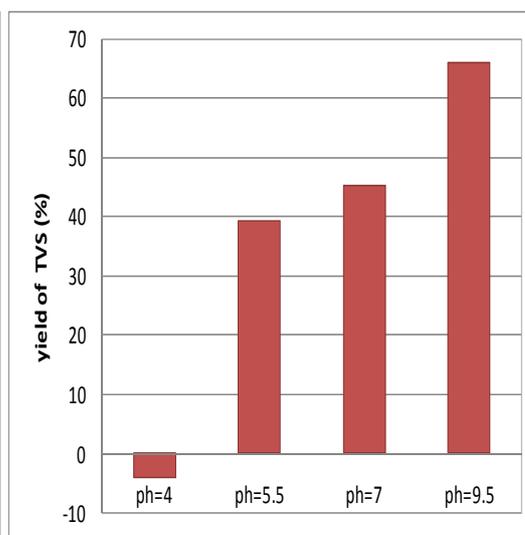
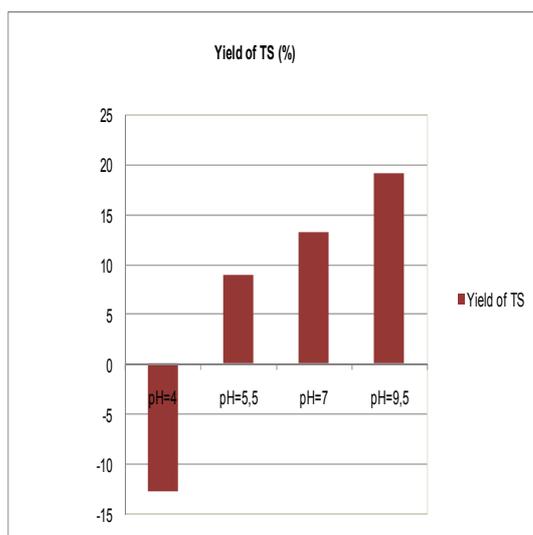


Figure 1: removal efficiency of TS

Figure 2: removal efficiency of TVS

The figures represent yields of elimination of TS and TVS. The best performance of volatils solid (TVS) is 62 % corresponding to the test pH= 9.5. For a pH = 4, we note that the total solids were increased compared to those obtained before incubation which gave a negative return. This increase can be justified by the conversion of microorganism's endogenous phase.

Chemical oxygen demand removal efficiency

Figure 3 shown that there has been a considerable reduction in COD compared to those obtained prior to digestion for pH = 7 and pH=9.5 with a yield 90.80 % and 79.64 % respectively.

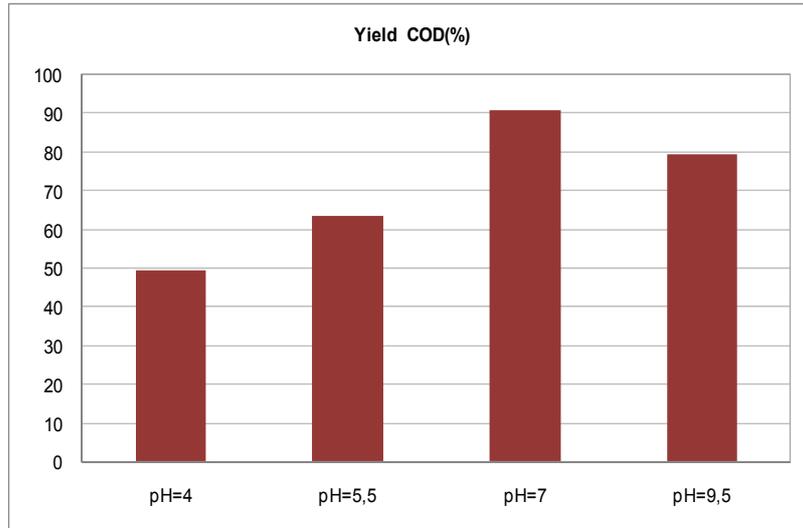


Figure 3: Removal efficiency concentration of COD

3.2 Cumulated biogas volume obtained from substrate

The cumulated biogas produced from organic fraction of dairy wastewater, in thermophilic phase was presented in figure 4

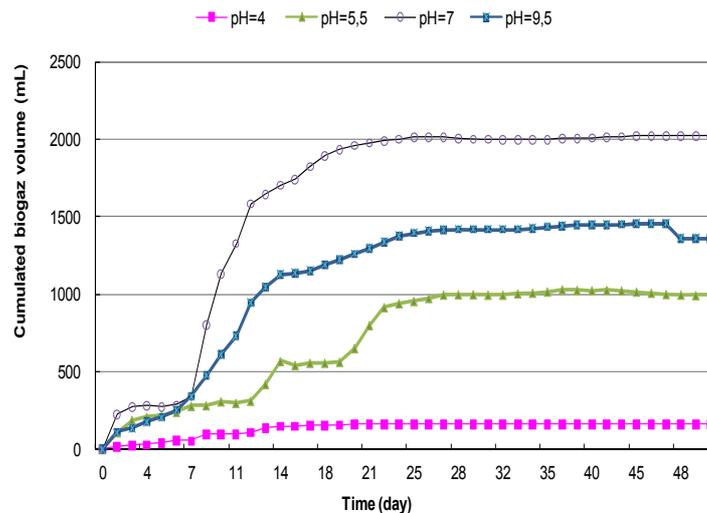


Figure 4: Cumulated biogas volume of dairy waste ($T=55^{\circ}\text{C}$)

The cumulated produced biogas from organic fraction of dairy waste, in thermophilic phase ($T = 55^{\circ}\text{C}$) was presented in Figure 4. It should be noted that the biogas production of dairy waste was calculated after eliminating the inoculum effect. The production is maintained until the 50th day.

We notice that the biogas production is negligible for test pH = 4, it is important for a test pH = 7 and represents twice the production test of pH = 5.5.

The final values of biogas are 2000 mL, 1500 mL 1000 mL and 162 mL corresponding to the test pH = 7, pH = 9.5, pH = 5.5 and pH = 4 respectively.

This result confirms the results of articles that address the pH of between 6.5 and 8.5 startup that gives the best efficiency degradation of organic matter. (Vedrenne et al 2005).

3.3 Cumulated methane and carbon dioxide obtained from dairy waste

The variations in cumulative volume of CH_4 in Figure 5 for test pH = 5.5 and pH = 9.5 are small compared to the test pH = 7. Thus the total production of methane in the test pH = 5.5 represents half of the total production of methane compared to test pH = 7 and 2/3 compared to the test pH = 9.5 with respect to the

pH test = 4 the total méthane production is negligible. In the same way for the produced volume of carbon dioxide, see Figure 6.

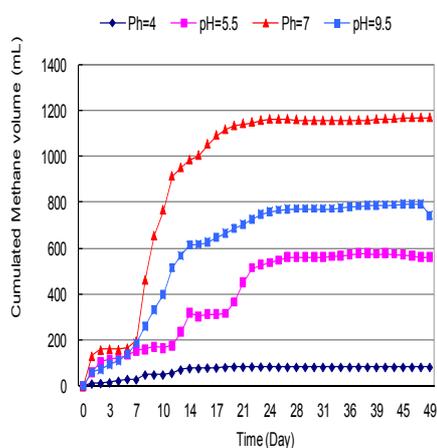


Figure 5: Cumulated CH₄ volume (T=55 ° C)

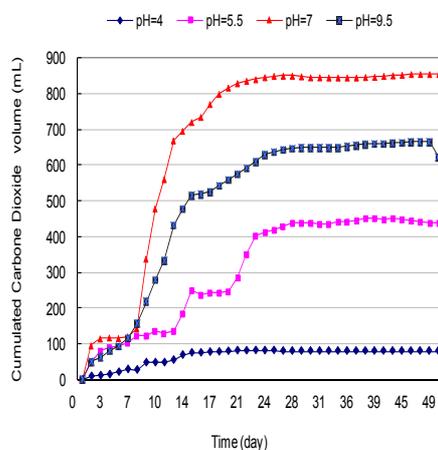


Figure 6: Cumulated CO₂ volume (T=55 ° C)

3.4 Biogas Composition

Figure 7, represents the average composition of biogas expressed as a percentage of methane and carbon dioxide.

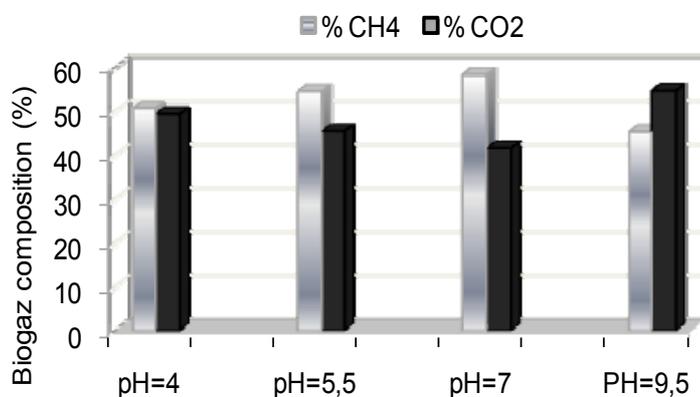


Figure 7: Biogas composition.

The percentages of methane in reactors tested are 58.3%, 54.5%, 50.7% and 45.4%. Corresponding to the test pH = 7, pH = 9.5, pH = 5.5 and pH = 4 respectively.

4. Conclusion

Based on this research during 58 days, the maximum methane production is negligible for, pH=4 (50ml) and (500ml) for pH = 5.5. It is important for pH = 7 (1200ml) and pH 9.5 (800ml).

Qualitatively, the percentages of methane in four reactors tested are 58.3 %, 54.5 %, 50.7 % and 45.4 %. Corresponding to the test pH = 7, pH = 9.5, pH = 5.5 and pH = 4 respectively.

It can be concluded that dairy waste degradation in anaerobic process can happen optimum on range neutral pH.

References

- Angelidaki I, Sanders W. 2004 Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2004;3:117–29.
- Angelidaki I, Alves M, Bolzonella D, Borzacconi L, Campos J.L, Guwy A.J, Kalyuzhnyi S, Jenicek P and Van Lier J.B, 2009, Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energycrops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*; 59(5):927-934.
- APHA, AWWA, WPCF, 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Washington, DC.
- Chen T., Hashimoto, A. G, 1996, Effects of pH and substrate:Inoculum ratio on batch methane fermentation *Bioresource Technology*, 56(2-3), 179-186.
- Fezzani, B., Ben Cheikh, R., 2007, Thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester, *Chemical Engineering Journal* 132, 169–179.
- Moller HB, Sommer SG, Ahring B, 2004, Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure *Biomass Bioenergy*;26:485–95.
- Nallathambi Gunaseelan V. 1997 Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass Bioenergy*;13:83–114.
- Neves, L., Oliveira, R., Alves, M. M. 2004, Influence of inoculum activity on the bio-methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochem.* 39(12), 2019–2024.
- Palmowski, L. M., Muller, J. A. 2000, Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 47(12), 231–238.
- Raposo, F., Banks, C. J., Siegert, I., Heaven, S., & Borja, R. 2006, Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry*, 41(6), 1444-1450.
- Vedrenne, F, Béline F, Bernet N. 2005, Evaluation of the methane production of livestock wastes: Ultimate productivity and organic matter characterization, 4th international symposium on anaerobic digestion of solid waste, Copenhagen, 218-225.

ملخص

هذه الدراسة خاصة بصرف مياه وحدات صناعة الحليب حيث يتم تفريغها محملة بالمواد العضوية قابلت الذوبان (تركيز عاليا من اللاكتوز, الأحماض الأمينية, البيبتيدات, السكريات, البروتينات و الدهون الخ...).

كل هذه المكونات تعتبر نعمة حقيقية للكائنات الحية الصغيرة التي تجد من الكربون مصدر طاقة التي تحتاج إليها للنمو.

حاليا هذه المياه أي مياه وحدة إنتاج الحليب و مشتقاته لولاية قسنطينة ترمى بشبكة الربط مع مع المياه القدرة الحضرية هذا ما يسبب مشاكل لمحطة معالجة المياه للصرف الحضري ولذلك فإن هدفنا هو تقديم نمط المعالجة بالهضم اللاهوائي و ذلك بتعزيز هذه اللإفرزات لإنتاج الغاز الحيوي .

أثناء التجارب التي أجريت في المخبر فقد لوحض ما يلي :

- بالنسبة دراسة لتأثير درجة الحرارة على إنتاج الغاز الحيوي فان عند درجة الحرارة 55°م (تارموفيلية) أعطت نتائج أفضل بالمقارنة مع درجة الحرارة 35°م (ميزوفيلية)
- النتائج المستخلصة لدراسة التأثير pH البدائي على إنتاج الغاز الحيوي, كانت لصالح PH = 7 هذا بالنسبة لشروط (ميزوفيلية 35°م) وقد تصل إلى PH = 9.5 بالنسبة لشروط (تارموفيلية 55°م)
- - نفس الشيء بالنسبة لتأثير المعالجة الحرارية فقد أستخلص تحسن في معدل إنتاج الغاز الحيوي وذلك بذبوبان المواد العضوية التي تصل إلى 50% عند درجة الحرارة الأكبر من 100°م.
- النسبة لدراسة تأثير التركيز الملح المضاف فان إنتاج الغاز الحيوي ينخفض كلما زاد تركيز الملح .

Abstract

This research is about the experimental study of the anaerobic co-digestion of dairy wastes in thermophilic and mesophilic conditions where the objective is to evaluate these discharges so as to produce biogas.

During handling and experiments performed in the laboratory, the effects of temperature, the substrate concentration in organic matter, the ratio substrate/ biomass, the starting pH, the thermal pretreatment, NaCl concentration were investigated. It was observed from the point of view of methane productivity that the thermophilic phase gave better results compared to mesophilic phase.

The results of the effect of the starting pH are in favour of pH=7 for the thermophilic phase. However for the mesophile case the starting pH of pH= 9.5 has no effect on the cumulated production in final biogas compared to the one of pH=7 .

The heat treatment for the mesophilic phase results in solubilization of the matter and improved biodegradability, for temperatures above 100 °C. The heat treatment allows a significant solubilization of organic matter on the order of 50% in COD and 6.5% of the solubilization of the substance.

The results of experiments have also allowed to identify the optimum parameters from the standpoint of substrate degradation yields in a batch reactor particularly in terms of biogas production in mesophilic and thermophilic phase, enforcement of a numerical model using the modified Gompertz equation.

The daily yields cumulative biogas were adjusted to this equation, and yielded R² values above 0.96. The maximum production rate is important for testing the pH=7 for the thermophilic phase with better production in biogas. Against the case by for mesophilic Maximum production speed is important for testing the pH=9.5 with a slightly better biogas production similar to that of the test of pH=7.

Keywords— Anaerobic Digestion, Biogas, Dairy effluents, Renewable Energy.

Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'étude expérimentale de la digestion anaérobie des rejets laitiers en phase mésophile et thermophile. Dont le but est de valoriser ces rejets pour produire du biogaz.

Au cours des manipulations et expérimentations réalisées au niveau du laboratoire, Les effets de la température, de concentration du substrat en matière organique, du ratio substrat/biomasse, du pH de démarrage, du prétraitement thermique et de concentration en Na Cl ont été investigués. Il a été observé que du point de vue productivité du méthane.

La phase thermophile donnait de meilleurs résultats par rapport à la phase mésophile.

les résultats de l'effet du pH de démarrage sont en faveur du pH=7 pour le cas thermophile. Mais pour le cas mésophile le pH de démarrage de pH=9.5, n'a aucun effet sur la production cumulée en biogaz final, par rapport à celui du pH=7.

Le traitement thermique pour le cas mésophile considéré entraîne une solubilisation de la matière et une amélioration de la biodégradabilité, pour des températures supérieures à 100°C, il permet une solubilisation importante de la matière organique de l'ordre de 50%. en DCO et de 6.5% de la solubilisation de la matière.

Les résultats des expérimentations ont permis aussi de mettre en évidence les paramètres optimaux du point de vue rendements de dégradation du substrat dans un réacteur batch notamment en termes de production de biogaz en phase mésophile et thermophile, par la mise en application d'un modèle numérique en utilisant l'équation modifiée de Gompertz.

Les rendements journaliers de biogaz cumulatifs ont été ajustés à cette équation, et ont donné des valeurs de R^2 supérieures à 0,96. La vitesse de production maximale est importante pour le test du pH=7 pour le cas thermophile avec une meilleure production en biogaz. Par contre pour le cas mésophile La vitesse de production maximale est importante pour le test du pH=9.5 avec une meilleure production en biogaz légèrement similaire à celui du test du pH=7.

Mots Clés: Effluents Laitiers-Biodégradabilité - Biogaz-Énergie Renouvelable