

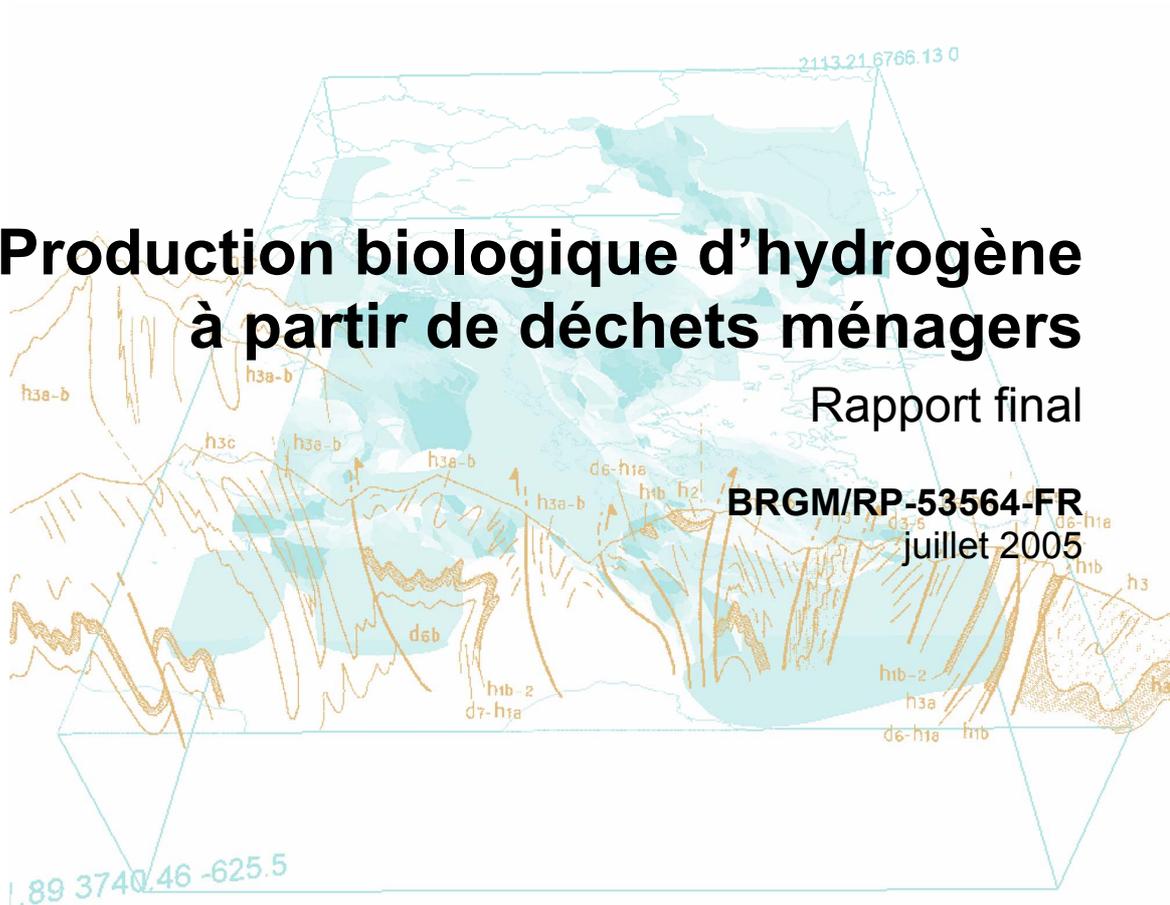
Document à accès différé



Production biologique d'hydrogène à partir de déchets ménagers

Rapport final

BRGM/RP-53564-FR
juillet 2005



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Document à accès différé

Production biologique d'hydrogène à partir de déchets ménagers

Rapport final

BRGM/RP-53564-FR
juillet 2005

M.C. Dictor, S. Touzé, C. Joulian, I. Ignatiadis, D. Guyonnet
Avec la collaboration de
P. Gallé, E. Proust, C. Cruzet

Vérificateur :

Original signé par :

Nom : F. Battaglia-Brunet

Date :

Signature :

Approbateur :

Original signé par :

Nom : Ph. Freyssinet

Date :

Signature :

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Avertissement

Ce rapport est adressé en recommandé avec accusé de réception, en communication exclusive au demandeur : (mettre le nom du demandeur), en X exemplaires conformément au cahier des charges.

Le tirage initial de ce rapport, en nombre fixé par convention, est diffusé à son commanditaire. Sa communicabilité ultérieure à des tiers est liée à la prise d'une décision administrative formelle à laquelle il concourt, conformément à la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978.

Passé ce délai, ce rapport devient communicable à tout tiers extérieur qui en ferait la demande ; le BRGM ne peut plus être tenu comme responsable de l'usage qui pourrait en être fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

Mots clés : Déchets ménagers, Méthane, Méthanisation, Hydrogène, Électro-stimulation.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Dictor M.C., Touzé S., Joulian C., Ignatiadis I., Guyonnet D., avec la collaboration de **Gallé P., Proust E. et Crouzet C.** (2004) - Production biologique d'hydrogène à partir de déchets ménagers. Rapport BRGM/RP-53564-FR, 175 p., 118 ill., 12 ann.

Synthèse

Le dihydrogène ou hydrogène gaz (H_2) est un vecteur d'énergie propre et durable de part sa nature non polluante et son pouvoir énergétique élevé. L' H_2 est produit par différents procédés dont l'électrolyse de l'eau, le reformage thermo-catalytique des composés riches en carbone organique, les procédés biologiques. Actuellement, l'hydrogène est essentiellement produit via l'électrolyse de l'eau, ou par vapo-reformage du méthane. La production de l' H_2 , en utilisant des microorganismes est une nouvelle technologie prometteuse qui offre la possibilité de produire de l'hydrogène à partir d'une grande variété de ressources renouvelables. La production biologique d' H_2 est un procédé environnemental propre et nécessite moins d'énergie que les procédés chimiques (Lin et Lay, 2004). De plus, la production biologique d' H_2 est encore plus attractive si les eaux usées ou les déchets organiques sont utilisés comme matériau brut.

Dans le cadre du module HYWASTE du projet Hydrogène (PDR04EPI05/HYWASTE), l'objectif était de poursuivre en 2004 les expériences réalisées en 2003 concernant les potentialités d'une décharge d'ordures ménagères à produire de l'hydrogène. Une des phases de maturation des déchets ménagers produit de l'hydrogène et des acides organiques (phase d'acidogénèse).

Une étude bibliographique préalable a été entreprise, afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la production d' H_2 par application d'une différence de potentiel à la pulpe des déchets. Les données sur l'électrolyse de l'acide acétique, nous ont permis de progresser dans la compréhension des phénomènes régissant la production de H_2 à partir de l'électrolyse de déchets fermentescibles. Les expériences d'électrolyse de l'acide acétique dans différentes conditions de milieu et de force ionique donnent toujours une forte production de H_2 , plus importante que celle attendue par la simple électrolyse de l'eau. Les mécanismes de production de gaz (H_2 et CO_2) et de l'inhibition de production de CH_4 lors de l'électrolyse de la pulpe de déchets sont clarifiés et compris, et découlent directement de l'application des règles de l'électrolyse. Par ailleurs, la production simultanée de CO_2 semble plus importante que celle attendue et est considérée comme pénalisante pour le procédé.

La décomposition de ces acides organiques, par application d'un faible courant électrique, par addition de composés métalliques (Fer zéro valent) ou par l'ajout d'inhibiteurs métaboliques des méthanogènes, est étudiée. Il s'agit aussi d'évaluer la faisabilité technique de la production d'hydrogène, à partir de déchets ménagers partiellement maturés en réacteurs anaérobies à une température de 55 °C. Un inventaire des bactéries a été effectué sur le déchet brut des bactéries appartenant à la famille des Firmicutes qui comprend le genre *Clostridium* et dont certaines espèces sont cellulolytiques et acétocastiques. De plus, des bactéries méthanogènes ont été identifiées : *Methanosarcina thermophila* et *Methanocellus thermophilus*.

Les expériences ont été mises en route à partir d'un prélèvement unique effectué en juin 2004 au CET de Mézières-les-Cléry. La totalité du déchet a été broyée, puis conservée à 4 °C. L'évolution des populations bactériennes a été suivie par CE-SSCP en condition méthanogénique et en condition d'électro-stimulation.

L'application d'une **différence de potentiel** (ddp) de 3 volts entre deux électrodes immergées dans la pulpe de déchet entraîne la production immédiate d'H₂ corrélée à une chute de la production de CH₄. Il semble que la production d'H₂ soit liée à l'intensité générée par l'application de la ddp. Il apparaît qu'une intensité minimale de 70 mA soit nécessaire pour la production d'H₂ et que l'application d'une ddp efficace en termes de génération d'intensité inhibe la production de CH₄.

La comparaison entre la maturation des déchets ménagers par **méthanisation** et par **électro-stimulation** montre que (i) les productions de gaz CH₄ et de CO₂ sont plus faibles par électro-stimulation, (ii) la production d'H₂ n'est visible qu'en présence d'une application de ddp efficace (intensité produite > 70 mA), (iii) les volumes cumulés de gaz produits sur la même durée de l'expérience sont plus faibles en conditions d'électro-stimulation, (iv) les espèces bactériennes sont différentes en fonction des conditions opératoires. En effet, en condition méthanogénique, *Methanosarcina thermophila* et *Methanocellus thermophilus* ont été identifiées comme étant les bactéries méthanogènes responsables de la production de méthane. Celles-ci ont aussi été mises en évidence lors des phases de production de méthane dans le réacteur en condition d'électro-stimulation. En condition de production d'hydrogène, une émergence de bactéries appartenant à la famille des Thermotogales est également notée.

Il faut cependant tenir compte du fait que l'application du courant n'a pas été efficace (intensité > 70 mA) sur la totalité de la période considérée.

L'ajout d'un **inhibiteur chimique** de la méthanisation (BES) a eu pour effet d'inhiber l'activité méthanogénique comme prévu, mais aussi d'inhiber toute autre activité bactérienne dont notamment celle des bactéries productrices d'H₂.

Un ajout de **limaille de fer** dans le déchet ménager ne permet pas de produire de l'H₂, mais la corrosion du fer favorise la création de conditions plus réductrices dans le milieu (potentiel redox plus négatif que dans les autres expériences) et ainsi stimule la production de méthane. Par contre, l'ajout de **limaille fer couplé à l'application d'une ddp** de 3 V a montré que la production d'H₂ est liée à l'application d'une intensité, mais que la limaille de fer ne prenait pas le relais lors de l'arrêt de l'électro-stimulation en termes de production d'H₂. Toutefois, la présence de limaille de fer couplée à l'application d'une ddp efficace entraîne la disparition du CO₂ qui serait séquestré sous forme de carbonates de fer.

D'autres expériences comme l'**électro-stimulation progressive** (0,5 à 7,5 V), l'**électro-stimulation par alternance** (marche-arrêt) ont permis de mettre en évidence l'importance de la présence d'acides carboxyliques dans le milieu pour la production d'H₂. De plus, le suivi des acides carboxyliques au cours des expériences a permis

d'observer que les acides à longue chaîne carbonée (C7, C6...) étaient dégradés en acides à courte chaîne carbonée (C3 à C2).

La **position des électrodes**, cathodes et anodes, a une influence sur la génération d'H₂ de part la génération d'une instabilité de l'intensité probablement due au croisement des lignes de courant + et -.

Les bilans énergétiques ont été calculés par rapport à une valorisation PAC avec une efficacité de 60 %. Il apparaît que le rapport entre l'énergie consommée et l'énergie potentiellement produite est de 2,4, ce qui signifie que la production d'H₂, telle que réalisée dans nos expériences, n'est pas suffisante pour compenser la consommation d'énergie liée à l'électro-stimulation.

Ces résultats ont permis d'avancer dans la compréhension des processus de production de méthane, de CO₂ et d'H₂ à partir des déchets ménagers. Il est toutefois nécessaire de poursuivre les recherches en réalisant la dégradation accélérée de déchets contenant un pourcentage de matière organique plus important que celui contenu dans les déchets ménagers bruts, ce qui permettrait d'augmenter la production d'H₂. Il serait intéressant de travailler uniquement sur la fraction fermentescible des déchets ménagers.

La séquestration du CO₂ due à la présence de fer dans le milieu réactionnel est une piste de recherche intéressante à approfondir du fait que le CO₂ est reconnu comme étant un gaz à effet de serre. De plus, la dégradation accélérée des déchets ménagers pourrait passer par une stimulation de la méthanogénèse par ajout au sein du déchet de limaille de fer ou un autre déchet ferreux.

Sommaire

1. Introduction	17
1.1. OBJECTIFS	17
1.1.1. Rappels des résultats 2003	17
1.1.2. Objectifs 2004	18
2. État de l'art	19
2.1. LA MÉTHANISATION	19
2.2. LA PRODUCTION BIOLOGIQUE D'HYDROGÈNE PAR LA VOIE DE LA FERMENTATION OBSCURE	20
2.2.1. Les bactéries anaérobies	20
2.2.2. La production d'H ₂	21
2.2.3. Les bactéries thermophiles	21
2.2.4. Les paramètres inhibiteurs des bactéries méthanogènes	22
2.2.5. La pression partielle en hydrogène	24
2.2.6. Les nutriments minéraux	25
2.3. LA PRODUCTION D'H ₂ À PARTIR DE DÉCHETS ORGANIQUES	25
2.4. LA PRODUCTION BIOLOGIQUE D'ÉLECTRICITÉ	25
3. Matériels et méthodes	29
3.1. LE MATÉRIEL	29
3.1.1. Le déchet ménager	29
3.1.2. La préparation du matériau	29
3.1.3. La composition du milieu minéral	29
3.1.4. Les réacteurs	30
3.1.5. Le compteur volumétrique	30
3.1.6. Les électrodes d'application d'un courant électrique	31
3.2. LE PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	31
3.2.1. Le schéma	31
3.2.2. Les expériences	31

3.3. LE SUIVI ANALYTIQUE	32
3.3.1. Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, température, volume de gaz).....	33
3.3.2. L'analyse des gaz	33
3.3.3. Les acides organiques et alcools.....	33
3.3.4. Les populations bactériennes	33
3.3.5. La composition chimique des déchets avant et après traitement	34
4. Résultats et discussion	37
4.1. LA COMPOSITION DU DÉCHET MENAGER	37
4.2. LA COMPARAISON ENTRE MÉTHANISATION ET PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR ÉLECTRO-STIMULATION	38
4.2.1. En condition méthanogénique	38
4.2.2. En condition méthanogénique bis.....	44
4.2.3. En condition d'électro-stimulation	48
4.2.4. La comparaison entre la production de méthane par évolution naturelle et la production d'hydrogène par application d'une ddp à partir de déchets maturés	55
4.2.5. L'analyse des populations bactériennes.....	59
4.3. LES SOURCES ALTERNATIVES DE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR BLOCAGE DE L'ACTIVITÉ DES BACTÉRIES MÉTHANOGENÈS	66
4.3.1. L'influence d'un ajout de limaille de fer.....	66
4.3.2. L'influence d'un inhibiteur des bactéries méthanogènes	72
4.3.3. L'influence d'un ajout de limaille de fer et de l'application d'une ddp	79
4.4. L'INFLUENCE DE L'ÉLECTRO-STIMULATION PROGRESSIVE SUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE	88
4.4.1. L'effet de la variation de la ddp.....	88
4.4.2. L'effet de l'alternance ddp-arrêt	96
4.4.3. L'effet de la position des électrodes lors de l'électro-stimulation.....	104
4.5. LES BILANS.....	112
4.5.1. Les bilans matière.....	112
4.5.2. Le bilan énergétique	116

5. Conclusions	119
5.1. LES CONCLUSIONS GÉNÉRALES	119
5.2. LES PERSPECTIVES DE RECHERCHES	121
6. Bibliographie	123

Liste des illustrations

Illustration 1 - Étapes et microorganismes impliqués dans la digestion anaérobie des composés organiques (d'après Angenent <i>et al.</i> , 2004).	19
Illustration 2 - Substrats, condition de culture et vitesse de production de H ₂ de onze bactéries productrices d'hydrogène.	22
Illustration 3 - Schéma d'une double chambre microbienne à combustible (MFC) (d'après Angenent <i>et al.</i> , 2004).	26
Illustration 4 - Composition chimique du milieu de culture et de la solution d'oligoéléments.	30
Illustration 5 - Photo d'un réacteur.	32
Illustration 6 - Composition élémentaire du déchet ménager broyé à 20 mm.	37
Illustration 7 - Composition du déchet broyé (analyses sur le déchet brut).	37
Illustration 8 - Composition multi-élémentaire du lixiviat (à partir du déchet brut broyé).	38
Illustration 9 - Évolution de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur témoin.	40
Illustration 10 - Évolution des concentrations en acides organiques dans le réacteur témoin. C2 : acide acétique, C3 : acide propionique, C4 _{iso} : acide isobutanoïque, C4 : acide butanoïque, C5 _{iso} : acide isovalérique, C5 : acide valérique, C6 _{iso} : acide isocaproïque, C6 : acide caproïque, C7 : acide heptanoïque.	40
Illustration 11 - Évolution des concentrations en alcool dans le réacteur.	41
Illustration 12 - Évolution du potentiel redox (Ag-AgCl) et du pH dans le réacteur témoin.	41
Illustration 13 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après méthanogénèse. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.	42
Illustration 14 - Concentrations des éléments après lixiviation 24 heures du déchet dégradé en fin d'expérience.	43
Illustration 15 - Évolution des débits partiels journaliers du CH ₄ , CO ₂ et H ₂ dans le réacteur témoin.	44
Illustration 16 - Évolution de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur méthanogénique bis.	45

Illustration 17 - Comparaison des volumes de gaz produits par méthanogénèse. Influence de l'âge du déchet.....	45
Illustration 18 - Comparaison des volume de CO ₂ et de CH ₄ à 1 320 h sur les deux réacteurs de méthanogénèse en condition méthanogénique.....	46
Illustration 19 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et liquide après méthanisation.....	46
Illustration 20 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après méthanisation. Les résultats sont exprimés par rapport la matière sèche à 40 °C.....	46
Illustration 21 - Évolution des concentrations en éléments chimiques dans le lixiviat du déchet après méthanisation. Les concentrations sont exprimées par rapport à la matière sèche à 40 °C.....	47
Illustration 22 - Évolution des concentrations en éléments chimiques dans la phase liquide après méthanisation. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.	47
Illustration 23 - Interventions réalisées sur le réacteur.....	48
Illustration 24 - Évolution de la composition en gaz dans le réacteur électro-stimulé.....	49
Illustration 25 - Évolution des concentrations en acides organiques dans le réacteur électro-stimulé. C2 : acide acétique, C3 : acide propionique, C4iso : acide isobutanoïque, C4 : acide butanoïque, C5iso : acide isovalérique, C5 : acide valérique, C6iso : acide isocaproïque, C6 : acide caproïque, C7 : acide heptanoïque.....	50
Illustration 26 - Évolution des concentrations en alcools dans le réacteur électro-stimulé.	51
Illustration 27 - Évolution du potentiel rédox et du pH dans le réacteur électro-stimulé.	52
Illustration 28 - Évolution de la tension appliquée entre les électrodes (pratiquement égale à 3 V) et du courant généré dans le réacteur électro-stimulé.....	52
Illustration 29 - Évolution des débits partiels journaliers des trois principaux gaz durant l'expérience d'application de la ddp.....	53
Illustration 30 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et liquide après électro-stimulation.....	53
Illustration 31 - Concentrations en métaux, en composés chimiques dans le lixiviat du déchet après traitement. Les résultats sont exprimées par rapport à la matière sèche à 40 °C.	54
Illustration 32 - Concentrations des éléments métalliques et chimiques dans la phase liquide après traitement.....	54
Illustration 33 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après électro-stimulation et dans la phase liquide après électro-stimulation. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.	55
Illustration 34 - Volume de gaz produit en condition méthanogénique et par électro-stimulation.....	56
Illustration 35 - Comparaison des vitesses de production de gaz par méthanisation et par électro-stimulation.....	57

Illustration 36 -	Comparaison des débits partiels de production du méthane et du CO ₂ en conditions méthanogénique, de l'H ₂ et du CO ₂ en conditions d'électro-stimulation.	58
Illustration 37 -	Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après électro-stimulation. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.	58
Illustration 38 -	Volume de CO ₂ de CH ₄ et de H ₂ à 2 150 h sur les réacteurs : méthanogénèse et électro-stimulation.	58
Illustration 39 -	Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des population du domaine des <i>Bacteria</i> en condition d'électro-stimulation.	61
Illustration 40 -	Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des populations du domaine des <i>Archaea</i> en condition d'électro-stimulation.	63
Illustration 41 -	Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des populations du domaine des <i>Bacteria</i> en condition de méthanogénèse.	64
Illustration 42 -	Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des populations du domaine des <i>Archaea</i> en condition de méthanogénèse.	65
Illustration 43 -	Interventions réalisées sur le réacteur.	66
Illustration 44 -	Influence de l'ajout de limaille de fer sur la production d'hydrogène.	67
Illustration 45 -	Évolution des concentrations en acides gras au sein du réacteur « limaille de fer ».	68
Illustration 46 -	Évolution des concentrations en alcools dans le réacteur « limaille de fer ».	68
Illustration 47 -	Évolution du pH et du potentiel rédox dans le réacteur « limaille de fer ».	69
Illustration 48 -	Volume de gaz produit par méthanisation (témoin) et après ajout de limaille de fer.	70
Illustration 49 -	Comparaison des vitesses de production de gaz par méthanisation et par ajout de « limaille de fer ».	70
Illustration 50 -	Comparaison des débits partiels de production du méthane et du CO ₂ en conditions méthanogénique et en conditions « limaille de fer ».	71
Illustration 51 -	Volume de CO ₂ et de CH ₄ à 1 240 h sur le réacteur en condition méthanogénique et le réacteur avec limaille de fer.	71
Illustration 52 -	Interventions réalisées sur le réacteur.	72
Illustration 53 -	Évolution de la composition en gaz en présence de l'inhibiteur chimique BES des bactéries méthanogènes.	73
Illustration 54 -	Évolution des concentrations en acides en présence d'inhibiteur chimique.	73
Illustration 55 -	Évolution des concentrations en alcools en présence d'un inhibiteur chimique.	74
Illustration 56 -	Évolution du pH et du potentiel redox en présence d'un inhibiteur chimique.	74
Illustration 57 -	Comparaison des volumes de gaz produits par méthanisation (témoin) et par ajout de l'inhibiteur chimique.	75
Illustration 58 -	Évolution de la vitesse de production de gaz en condition méthanogénique et en présence de l'inhibiteur chimique.	76

Illustration 59 -	Évolution des débits partiels en méthane et en gaz carbonique en condition méthanogénique et en présence de l'inhibiteur chimique.	76
Illustration 60 -	Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et liquide après inhibition chimique.	77
Illustration 61 -	Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après ajout de l'inhibiteur chimique. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.	77
Illustration 62 -	Concentrations en éléments métalliques et en espèces chimiques dans le lixiviat du déchet après traitement. Les résultats sont exprimés en poids sec.	78
Illustration 63 -	Concentrations en éléments métalliques et chimiques dans la phase liquide.	78
Illustration 64 -	Interventions réalisées sur le réacteur.	79
Illustration 65 -	Évolution de la composition en gaz en présence de limaille de fer et application d'une ddp de 3 V.	80
Illustration 66 -	Évolution des concentrations en acides en présence de limaille de fer et application de ddp.	81
Illustration 67 -	Évolution des concentrations en alcools en présence de limaille de fer et application de ddp.	81
Illustration 68 -	Évolution du potentiel rédox en présence de limaille de fer et application d'une ddp.	82
Illustration 69 -	Évolution de la tension et de l'intensité dans le réacteur en présence de limaille de fer.	83
Illustration 70 -	Évolution des teneurs en carbone et en soufre dans le déchet avant et après expérience.	83
Illustration 71 -	Concentrations des éléments après lixiviation 24 heures du déchet dégradé en fin d'expérience.	84
Illustration 72 -	Comparaison des volumes de gaz produits par méthanisation et par application d'une ddp en présence de limaille de fer.	85
Illustration 73 -	Évolution de la vitesse de production de gaz en condition méthanogénique et en présence de limaille avec application d'une ddp.	85
Illustration 74 -	Évolution des débits partiels en méthane et en gaz carbonique en condition méthanogénique et en présence de limaille de fer avec application d'une ddp.	86
Illustration 75 -	Volume de CO ₂ et de CH ₄ à 816 h sur les réacteurs : méthanogénèse témoin, avec limaille de fer, électro-stimulation et électro-stimulation avec limaille de fer.	87
Illustration 76 -	Interventions réalisées sur le réacteur par électro-stimulation progressive. ...	88
Illustration 77 -	Évolution du potentiel appliqué et de l'intensité générée entre les électrodes.	89
Illustration 78 -	Évolution de la composition en gaz en fonction de la variation de la ddp.	90
Illustration 79 -	Évolution des concentrations en acides en fonction de la variation de la ddp.	90

Illustration 80 -	Évolution des concentrations en alcools en fonction de la variation de la ddp.....	91
Illustration 81 -	Évolution du pH et du potentiel redox après application de ddp croissantes.	92
Illustration 82 -	Volume de CO ₂ et de CH ₄ à 1 000 h sur les réacteurs : méthanogénèse, et électro-stimulation progressive.....	92
Illustration 83 -	Comparaison des volumes de gaz produits par méthanisation et par électro-stimulation progressive.....	93
Illustration 84 -	Comparaison des vitesses de production de gaz par méthanisation et par électro-stimulation progressive.	94
Illustration 85 -	Comparaison des débits partiels journaliers du méthane, du CO ₂ et de l'hydrogène par méthanisation et par électro-stimulation progressive.....	94
Illustration 86 -	Évolution des teneurs en carbone et en soufre dans le déchet avant et après l'expérience.	95
Illustration 87 -	Concentrations en éléments métalliques et chimiques dans le lixiviat 24 heures du déchet après traitement.	95
Illustration 88 -	Interventions réalisées sur le réacteur.	96
Illustration 89 -	Évolution de la composition du gaz en fonction des périodes marche-arrêt de la ddp.....	97
Illustration 90 -	Évolution de la tension et de l'intensité.	97
Illustration 91 -	Évolution des concentrations en acides organiques en fonction des périodes de marche-arrêt de la ddp.	98
Illustration 92 -	Évolution des concentrations en alcools en fonction des périodes de marche-arrêt de la ddp.	99
Illustration 93 -	Évolution du pH et du potentiel redox.	99
Illustration 94 -	Comparaison des volumes cumulés de gaz produit par méthanogénèse et par alternance marche-arrêt de la ddp.....	100
Illustration 95 -	Évolution des volumes cumulés de CH ₄ , CO ₂ et H ₂ en fonction des périodes de marche-arrêt.	101
Illustration 96 -	Volume de CO ₂ et de CH ₄ à 1 344 h sur les réacteurs : méthanogénèse, électro-stimulation et électro-stimulation par alternance.....	101
Illustration 97 -	Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et traitement (marche-arrêt de la ddp).....	102
Illustration 98 -	Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après des périodes de marche-arrêt de la ddp. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche 40 °C.....	102
Illustration 99 -	Concentrations en éléments chimiques dans le lixiviat 24 heures du déchet après traitement.....	103
Illustration 100 -	Composition chimique de la phase liquide après des périodes marche-arrêt de la ddp.	103
Illustration 101 -	Positionnement des électrodes lors des expériences précédentes et la nouvelle configuration étudiée lors de cet essai.	104
Illustration 102 -	Interventions réalisées sur le réacteur.	104

Illustration 103 - Évolution de la composition en gaz dans le réacteur avec application d'une ddp de 3 V.....	105
Illustration 104 - Évolution du potentiel appliqué et de l'intensité générée entre les électrodes dans le réacteur.....	106
Illustration 105 - Évolution des concentrations en acides organiques dans le réacteur avec modification du positionnement des électrodes.....	106
Illustration 106 - Évolution des concentrations en alcools dans le réacteur avec modification du positionnement des électrodes.....	107
Illustration 107 - Évolution du potentiel redox.....	107
Illustration 108 - Comparaison des volumes de gaz cumulés par méthanogénèse et par application de ddp (positionnement des électrodes).....	108
Illustration 109 - Vitesse de production de gaz par méthanogénèse et par application de ddp.....	109
Illustration 110 - Débits partiels de méthane, CO ₂ et H ₂ au cours des expériences de méthanisation et d'application d'une ddp (position des électrodes).....	109
Illustration 111 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et traitement (positionnement des électrodes).....	110
Illustration 112 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après application d'une ddp et nouvel positionnement des anodes et cathodes. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche 40 °C.....	110
Illustration 113 - Concentrations en éléments chimiques dans le lixiviat 24 heures du déchet après traitement.....	111
Illustration 114 - Concentrations en éléments chimiques dans la phase liquide après traitement.....	111
Illustration 115 - Détermination des pertes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de soufre dans la phase gazeuse durant les différents essais de maturation de déchets ménagers.....	113
Illustration 116 - Pertes de solide et de liquide lors des expériences dans les différents réacteurs.....	114
Illustration 117 - Détermination des pertes de masse de gaz, de liquide et de solide pour chaque essai de maturation de déchets ménagers.....	115
Illustration 118 - Bilan énergétique des différents essais d'électro-stimulation.....	116

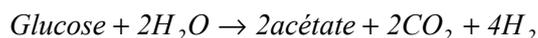
Liste des annexes

Annexe 1 - Étude bibliographique de l'inhibition de la méthanogénèse par électrolyse	125
Annexe 2 - Aspect du déchet ménager.....	133
Annexe 3 - Montage expérimental	137
Annexe 4 - Composition chimique du déchet ménager brut.....	141
Annexe 5 - Composition chimique du déchet ménager (méthanogénèse).....	145
Annexe 6 - Composition chimique du déchet ménager (méthanogénèse bis).....	149
Annexe 7 - Composition chimique du déchet ménager (électro-stimulation)	153
Annexe 8 - Composition chimique du déchet ménager (inhibiteur chimique des méthanogènes).....	157
Annexe 9 - Composition chimique du déchet ménager (variation progressive de la ddp)	161
Annexe 10 - Composition chimique du déchet ménager (alternance de la ddp).....	165
Annexe 11 - Composition chimique du déchet ménager (limaille de fer + électro-stimulation)	169
Annexe 12 - Composition chimique du déchet ménager (position des électrodes)	173

1. Introduction

Le dihydrogène ou hydrogène gaz (H_2) est un vecteur d'énergie propre de part sa nature non polluante et son pouvoir énergétique élevé. L' H_2 est principalement produit à partir de sources d'énergie fossile, de biomasse ou d'eau, via des procédés chimiques ou biologiques. La production biologique d' H_2 est un procédé propre et nécessite moins d'énergie que les procédés chimiques (Lin et Lay, 2004). De plus, la production biologique d' H_2 est encore plus attractive, si les eaux usées ou les déchets organiques sont utilisés comme matériau brut. La production d' H_2 par les bactéries fermentaires est techniquement plus simple que par les bactéries photosynthétiques. Le processus de fermentation génère de l'hydrogène, à partir des hydrates de carbone présents dans les déchets (Han et Shin, 2004).

Les bactéries anaérobies vont utiliser les composés organiques comme seule source de carbone et d'énergie, en les convertissant en hydrogène. Les principales réactions impliquées dans la production d'hydrogène sont les suivantes :



Le rendement de la fermentation biologique des composés organiques est faible. En supposant que l'acétate ou le butyrate sont les seuls produits finaux de la dégradation du glucose, quatre moles d' H_2 /mole de glucose sont produites si l'acétate est le seul produit de la réaction, et seulement deux moles d' H_2 /mole de glucose si le butyrate est le seul produit final (Liu *et al.*, 2005). Généralement, les rendements de fermentation habituels sont de 2 à 3 moles d' H_2 /mole de glucose.

Les cellules à combustibles biologiques (MFC) semblent être un nouveau moyen de production d'énergie renouvelable. En résumé, les microorganismes vont oxyder la matière organique et transférer les électrons directement à l'anode (oxydation anodique). Les électrons se déplacent à la cathode (réduction cathodique) grâce à un fil conducteur où ils se combinent avec l'oxygène et les protons (H^+) pour former de l'eau.

1.1. OBJECTIFS

1.1.1. Rappels des résultats 2003

L'essai, mis en place en juillet 2003, consistait à appliquer un potentiel électrique (3 V) entre deux électrodes en acier inox immergées dans un déchet solide mûri contenu dans un fermenteur étanche de 5 l. Un milieu minéral a été apporté afin de stimuler les bactéries endogènes. Ce potentiel a été appliqué pendant une période de 10 j et a permis de produire de l'ordre de 13 l de gaz constitué à 90 % d'hydrogène.

1.1.2. Objectifs 2004

En 2004, l'objectif des expériences est de décomposer les acides organiques par application d'un faible courant électrique, par addition de composés métalliques (Fer zéro valent), ou par l'ajout d'inhibiteurs métaboliques des méthanogènes.

Ces expériences s'inscrivent dans le cadre du module HYWASTE du projet Hydrogène (PDR04EPI05/HYWASTE) dont l'objectif est de poursuivre les expériences réalisées en 2003 concernant les potentialités d'une décharge d'ordures ménagères à produire de l'hydrogène. Une des phases de maturation des déchets ménagers produit de l'hydrogène : c'est la phase d'acidogénèse. Cet hydrogène est ensuite utilisé par les bactéries méthanogènes pour la dégradation ultime de déchets en méthane, CO₂... L'objectif des expériences est d'évaluer la faisabilité technique de production d'hydrogène à partir de déchets ménagers partiellement maturés en réacteurs anaérobies à une température de 55 °C.

Ce rapport comporte deux parties. La première partie comprend des rappels sur le processus de méthanogénèse, sur la stimulation de la production d'hydrogène à partir de la fermentation anaérobie de déchets et un paragraphe sur les piles à combustibles biologiques. La seconde partie constitue la partie expérimentale avec une comparaison des différentes expériences mises en œuvre pour stimuler la production d'hydrogène à partir de déchets ménagers partiellement maturés.

2. État de l'art

2.1. LA MÉTHANISATION

La production biologique de méthane à partir de matériaux organiques est relativement bien connue (Angenent *et al.*, 2004). Cette conversion biologique anaérobie, des composés organiques en méthane, requiert quatre étapes successives et cinq groupes de micro-organismes physiologiquement distincts (ill. 1).

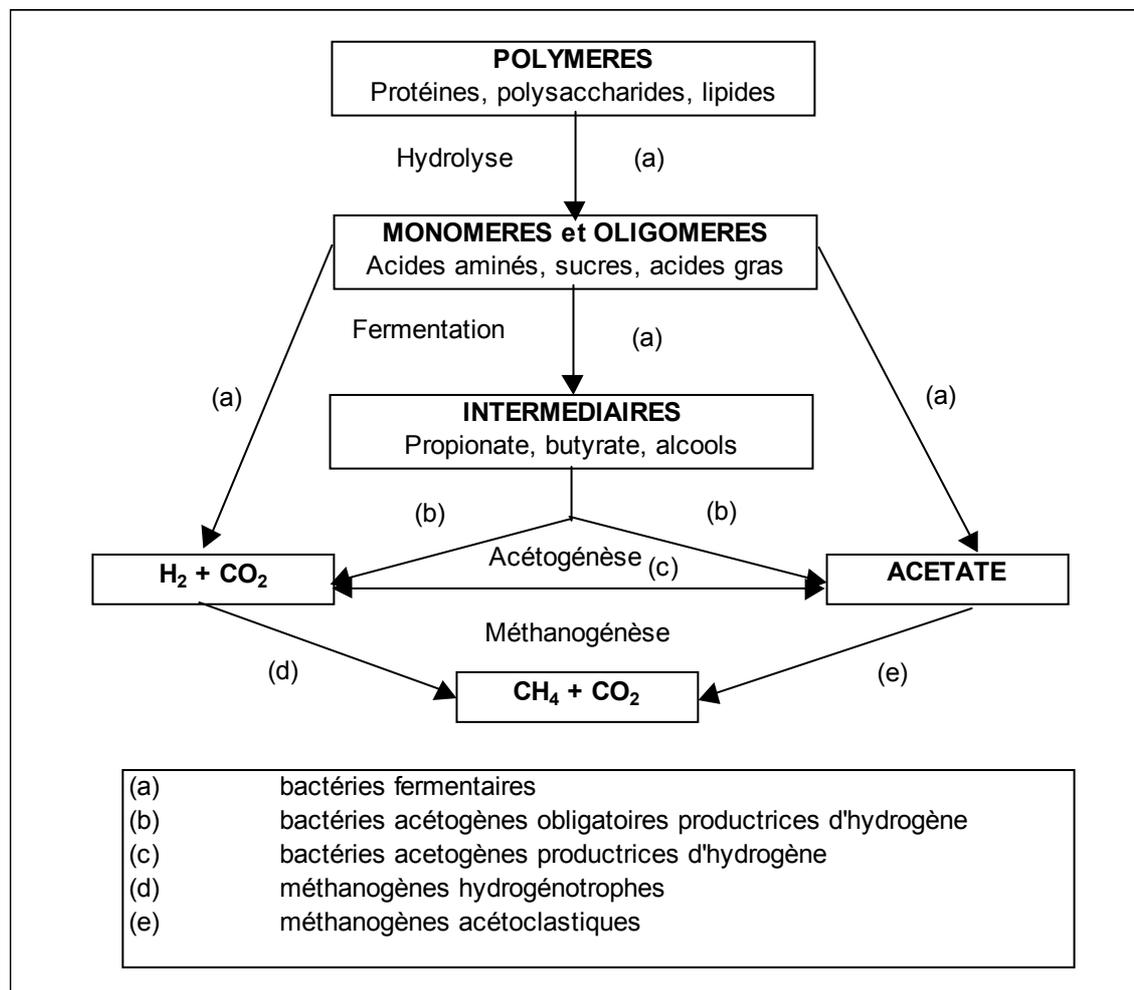


Illustration 1 - Étapes et microorganismes impliqués dans la digestion anaérobie des composés organiques (d'après Angenent *et al.*, 2004).

Les polymères organiques complexes sont hydrolysés en monomères par les bactéries fermentaires qui vont ensuite les dégrader en un mélange d'acides organiques de faible poids moléculaire et d'alcools. Ces produits de fermentation sont ensuite oxydés

en acide acétique et en hydrogène par les bactéries acétogènes obligatoires productrices d'H₂, via un processus appelé acétogénèse. L'acétogénèse comprend aussi la production d'acétate, à partir de l'hydrogène et du CO₂ par les bactéries acétogènes et homoacétogènes.

Notons que les processus de production d'H₂ (a, b et c) et de CH₄ (d et e) génèrent un co-produit commun, le gaz carbonique, CO₂. La production de ce gaz, actuellement de très mauvaise presse, connu pour son néfaste apport à l'effet de serre et au réchauffement climatique, devrait être évitée. Il en est de même pour le CH₄. Les bactéries acétogènes productrices d'hydrogène vivent en conditions syntrophiques, avec les bactéries méthanogènes hydrogénotrophes. Ces dernières, en consommant l'H₂, vont maintenir la pression partielle en H₂ suffisamment basse pour permettre à l'acétogénèse d'être thermodynamiquement favorable. Enfin, les bactéries méthanogènes acétoclastiques convertissent l'acétate en méthane et en CO₂, via le processus de méthanisation.

2.2. LA PRODUCTION BIOLOGIQUE D'HYDROGÈNE PAR LA VOIE DE LA FERMENTATION OBSCURE

La production d'hydrogène est un processus naturel et ubiquiste dans des environnements anoxiques et anaérobies. De nombreuses bactéries présentes dans les marécages, les eaux usées, les courants marins chauds, ou le rumen animal sont capables de convertir la matière organique en H₂, CO₂ et métabolites comme les acides gras, l'éthanol et l'alanine. En général, ces bactéries vivent à proximité d'autres bactéries qui vont consommer ces métabolites, dont l'H₂, pour produire d'autres métabolites, du CH₄ et du CO₂. Ainsi, un écosystème stable est formé où la rétro-inhibition des producteurs d'H₂ est annulée par l'action des consommateurs d'H₂.

2.2.1. Les bactéries anaérobies

La production biologique d'hydrogène nécessite l'inhibition des microorganismes utilisateurs d'hydrogène comme les bactéries homoacétogènes et les méthanogènes. L'inhibition peut se faire :

- soit par un traitement thermique de l'inoculum, qui va tuer tous les microorganismes à l'exception de ceux formant des spores comme les espèces des familles *Clostridiaceae*, *Streptococcaceae*, *Sporolactobacillaceae*, *Lachnospiraceae*, *Thermoanaerobacteriaceae* ;
- soit en abaissant le pH ;
- soit en appliquant des taux de dilution élevés.

Les espèces bactériennes productrices d'H₂ identifiées sont les suivantes : *Enterobacter aerogenes*, *Enterobacter cloacae*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium pasterianum*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Magashaera elsdenii*, *Citrobacter intermedius*, *Escheriachia coli* (Vijayaraghavan et Amin Mohd Soom, 2004).

2.2.2. La production d'H₂

L'optimisation de la production biologique d'H₂ ne concerne qu'une petite partie de la production totale d'H₂ :

- à partir d'hexoses, il ne sera produit que quatre moles d'H₂ par mole d'hexoses car il y a production de deux moles d'acétate. En théorie, l'oxydation complète en CO₂ et H₂ permettrait la production de douze moles d'H₂ par mole d'hexose. Les rendements actuels sont compris entre 1 mole et 2,5 moles d'H₂ par mole d'hexose ;
- lorsque le butyrate devient le produit majoritaire de la fermentation, seulement deux moles d'H₂ peuvent être générées ;
- le rendement de production d'H₂ est d'autant plus faible qu'il y a production de composés organiques réduits comme l'acide lactique, l'acide propionique, et l'éthanol. Ils représentent les métabolites finaux de la fermentation alcoolique qui court-circuite la production d'H₂, via la fermentation des hydrates de carbone.

De part ces limitations thermodynamiques, il apparaît que, même dans des conditions optimales de fonctionnement, un maximum de 15 % d'équivalents d'électrons seront récupérés à partir d'effluents riches en hydrates de carbone pour former de l'H₂ (Angenent *et al.*, 2004).

Les bactéries méthanogènes possèdent une hydrogénase qui est habituellement utilisée dans l'oxydation de l'H₂ couplée à la production de CH₄ et de CO₂ par réduction. Cependant, dans des conditions d'inhibition de la formation de méthane, Bott *et al.* (*in* de Vrije et Claassen, 2005) ont mis en évidence la production d'H₂ et de CO₂ en quantité stoechiométrique à partir du CO et de l'H₂O par une souche bactérienne *Methanosarcina barkeri* (réaction de passage eau-gaz).

2.2.3. Les bactéries thermophiles

Une souche bactérie anaérobie facultative a été isolée d'une source d'eau thermale (65 °C) en Chine (Minnan *et al.*, 2005). Elle a été identifiée comme étant *Klebsiella oxytoca* HP1 et est capable de produire de l'H₂. Avec du glucose à 50 mM comme substrat organique, sa vitesse maximale de production d'H₂ et le rendement sont respectivement de 87,5 mL.L⁻¹.h⁻¹ et 1 mole d'H₂.mole⁻¹ de glucose. L'intérêt de cette bactérie est qu'elle a une tolérance élevée pour l'oxygène et exprime une activité de production d'H₂ même en présence de 10 % d'O₂ dans la phase gazeuse.

D'autres bactéries semblent intéressantes en termes de production d'H₂. Il s'agit des bactéries thermophiles appartenant à la famille des Thermococcales qui sont hétérotrophes anaérobies, et qui utilisent des substrats de type peptidique avec du S⁰ comme source d'accepteur d'électrons. Il existe deux genres principaux : *Pyrococcus* et *Thermococcus*.

Une bactérie, *Thermococcus kodakaraensis* KOD1 a été isolée d'une source géothermale (60-100 °C) et possède un potentiel de production d'H₂ élevé (Kanai *et*

al., 2005). D'après les auteurs, plusieurs avantages peuvent être énoncés en faveur d'une utilisation de bactéries hyperthermophiles en culture continue. Tout d'abord, la culture continue nécessite de nombreuses précautions afin d'éviter les contaminations. Le fait de travailler à des températures élevées (< 65 °C) permet d'éliminer la contamination par les micro-organismes mésophiles. De plus, certaines macromolécules, comme l'amidon, ont une solubilité beaucoup plus élevée à haute température.

Le tableau suivant (ill. 2) compare les capacités de différentes bactéries à produire de l'H₂ en conditions batch ou en culture continue. Il faut noter que les valeurs de vitesse de production d'H₂ ont été obtenues sur des substrats organiques purs (glucose, pyruvate...).

Bactérie	Substrat	Culture	Vitesse de production d'H ₂ (mmol.g matière sèche ⁻¹ .h ⁻¹)
<i>Clostridium butyricum</i>	Glucose	Batch	7,3
<i>Enterobacter aerogenes</i> E82005	Glucose	Batch	17
<i>Enterobacter cloacae</i> IIT-BT 08	Sucrose	Batch	29,6
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Glucose	Batch	9,6
<i>Pyrococcus furiosus</i> DSM3638	Maltose	Continu (0,4-0,65 h ⁻¹)	80
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Sucrose	Continu	15,2
<i>T. kodakaraensis</i> KOD1	Pyruvate	Continu (0,2 h ⁻¹)	24,9
<i>T. kodakaraensis</i> KOD1	Amidon	Continu (0,2 h ⁻¹)	14,0
<i>T. kodakaraensis</i> KOD1	Pyruvate	Continu (0,8 h ⁻¹)	59,6

Illustration 2 - Substrats, condition de culture et vitesse de production de H₂ de onze bactéries productrices d'hydrogène.

2.2.4. Les paramètres inhibiteurs des bactéries méthanogènes

a) Le pH

Le pH est un des paramètres les plus importants dans les processus biologiques de production d'hydrogène. L'effet majeur d'un pH faible est une inhibition de l'activité méthanogénique (Kim *et al.*, 2004). Afin d'éviter des pertes d'H₂ en méthane, le pH des réacteurs anaérobies peut être maintenu à un pH 6 couplé à un procédé de chauffage afin de détruire les bactéries non sporulantes (méthanogènes) présentes dans le sol (Logan *et al.*, 2002).

b) La composition de l'inoculum microbien

Différentes procédures ont été appliquées pour obtenir des inoculas producteurs d'hydrogène.

Logan *et al.* (2002) ont prélevé, à 10 cm de profondeur et séché à 104 °C durant 2 h, un échantillon de sol dans un champ de tomates. Cet échantillon a ensuite été tamisé à 850 µm, puis stocké à 4 °C. 8 g de cet échantillon ont été utilisés pour inoculer le milieu de culture. Le milieu minéral a été supplémenté avec différentes sources de

substrats organiques comme donneurs d'électrons (glucose, sucrose, lactate, et amidon de pommes de terre) puis ajusté à pH 6. Les expériences ont été menées dans des réacteurs anaérobies (300 mL) contenant 250 mL de milieu, 8 g de sol chauffé et incubés sur une table d'agitation à 26 °C. Durant la phase exponentielle de croissance des microorganismes, après 25 h d'incubation, les auteurs mettent en évidence une production de 100 ml de gaz contenant 50 à 64 % d'H₂ pendant 70 h, avec du glucose comme source de donneur d'électrons.

Un inoculum de boues anaérobies a été chauffé à 100 °C pendant 15 mn, afin de sélectionner les *clostridia* des bactéries consommatrices d'H₂ non-sporulantes (Hussy *et al.*, 2005).

c) Les conditions ferri-réductrices

De nombreuses études mettent en évidence que la production de méthane est fortement inhibée en conditions ferri-réductrices produisant du Fe²⁺ à partir du Fe³⁺. Ceci est expliqué par un phénomène de compétition entre les bactéries méthanogènes et ferri-réductrices pour des substrats comme l'acétate et l'hydrogène (van Bodegom *et al.*, 2004). Ainsi, la production de CH₄ serait évitée mais en contrepartie il y aurait production de Fe²⁺ qui précipiterait avec les ions OH⁻ ou S²⁻.

d) Les inhibiteurs chimiques

Le chloroforme, le 2-bromo-éthane-sulfonate (BES) et le fluoro-acétate sont fréquemment utilisés comme des inhibiteurs des bactéries méthanogènes (Chidthaisong et Conrad, 2000). Les auteurs ont mis en évidence que l'accumulation d'H₂ était visible seulement après ajout de BES et surtout de chloroforme, mais que le fluoro-acétate n'avait aucun effet sur la concentration en H₂ dans des incubations avec du sol de rizière.

e) L'application d'une ddp électrolytique dans le déchet

L'application d'une différence de potentiel (ddp) entre deux électrodes immergée dans le milieu (création de condition d'électrolyse de l'eau) peut avoir comme conséquence l'arrêt de la méthanogénèse au profit d'une électrolyse de l'eau ou des espèces qui sont présentes dans le milieu aqueux.

Les expériences effectuées en 2003 (Touzé *et al.*, 2003) ont montré qu'un gaz essentiellement composé de H₂ (70 à 90 %) peut être produit à partir de déchets de type DIB (ou OM), lorsqu'une différence de potentiel est appliquée dans le bioréacteur anaérobie.

Une étude bibliographique a été entreprise afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la production de H₂ par application d'une différence de potentiel à la pulpe des déchets. Cette étude bibliographique est présentée dans l'annexe 1.

Par ailleurs, des expériences d'électrolyse de quelques solutions synthétiques ont été réalisées en laboratoire (Fleury, 2004). Un résumé de ces résultats est présenté ci-dessous.

L'acide acétique a été choisi comme molécule modèle simplifiée pour représenter la pulpe des déchets en maturation entre les phases d'acétogénèse et de méthanogénèse. Cette molécule semble être adéquate et son électrolyse nous a permis de progresser dans la compréhension des phénomènes régissant la production de H₂ à partir de l'électrolyse de déchets fermentescibles. Les expériences d'électrolyse de l'acide acétique dans différentes conditions de milieu et de force ionique donnent toujours une forte production de H₂, plus importante que celle attendue par la simple électrolyse de l'eau. Par ailleurs, la production simultanée de CO₂ semble plus importante que celle attendue et est considérée comme pénalisante pour le procédé.

Les mécanismes de production de gaz (H₂ et CO₂) et de l'inhibition de production de CH₄ lors de l'électrolyse de la pulpe de déchets sont clarifiés et compris, et découlent directement de l'application des règles de l'électrolyse. Des données sont désormais disponibles sur le comportement des électrodes et l'influence des paramètres (potentiels, force ionique, intensité...) les uns par rapport aux autres.

Le dihydrogène récupéré correspond en fait à plusieurs phénomènes : la production d'H₂ par les bactéries acétogènes, la production d'H₂ par électrolyse de l'acide acétique, la non consommation d'H₂ par la méthanogénèse, complètement inhibée par l'électrolyse, la production d'H₂ par électrolyse de l'eau de la solution nutritive et contenue éventuellement dans les déchets et la production d'H₂ par la corrosion des métaux faisant partie des déchets. Au regard de l'analyse des gaz par CPG, on peut avancer l'idée selon laquelle le mécanisme de Kolbe est prépondérant. Les expériences ont confirmé l'efficacité de l'imposition d'un potentiel sur l'inhibition de la méthanogénèse, provoquant ainsi la production d'H₂ à une proportion autour des 50 % du total des gaz produits.

2.2.5. La pression partielle en hydrogène

La pression partielle en hydrogène dans la phase liquide est un paramètre clé qui va avoir une influence sur la production d'hydrogène (Mizuno *et al.*, 2000). Des expériences ont été menées en réacteurs anaérobies contenant un milieu minéral supplémenté avec 10 g.L⁻¹ de glucose etensemencé avec une population microbienne (majoritairement composée de *Clostridium*). Les paramètres opératoires sont les suivants : temps de rétention hydraulique (TRH) de 8,5 h, température d'incubation de 35 °C, pH maintenu constant à 6,0. 99 % du glucose est converti en produits finaux de fermentation. La production moyenne de gaz produit est de 8,9 mL.min⁻¹. Le gaz est composé de 53,4 % d'H₂ en absence de bullage à l'N₂ et de 5,3 % d'H₂ durant la période de bullage à l'azote pendant 5 TRH. Avec une vitesse de bullage d'azote 15 fois supérieure à celle de production d'H₂, le rendement est de 1,43 mole d'H₂ par mole de glucose consommé, tandis qu'il est de 0,85 sans balayage d'azote. Ainsi, l'effet de la pression partielle d'hydrogène est démontré.

Les effets de l'hydrogène sur le métabolisme et la voie fermentative des bactéries anaérobies ont été démontrés dans de nombreuses études. En effet, *Clostridium cellobioparum* produit plus d'hydrogène lorsque ce dernier est éliminé par les bactéries méthanogènes consommatrices d'hydrogène (Mizuno *et al.*, 2000).

2.2.6. Les nutriments minéraux

Les nutriments comme le Mg, Na, Zn et Fe sont des éléments chimiques qui ont une influence positive sur la production d'hydrogène par un consortium de bactéries anaérobies issues de boues de station d'épuration. En effet, Lin et Lay (2005) ont optimisé la composition du milieu minéral permettant une amélioration de la productivité. Ainsi, les auteurs ont obtenu une productivité de $3,43 \text{ mole-H}_2 \cdot (\text{mole sucrose})^{-1}$, ce qui est élevée par rapport aux productivités habituellement énoncées (entre 0,5 et 1,82).

2.3. LA PRODUCTION D'H₂ À PARTIR DE DÉCHETS ORGANIQUES

Lorsque des déchets organiques sont utilisés comme substrats, la capacité de production maximale d'H₂ est comprise entre 49 et 298 mL d'H₂.g⁻¹ d'hydrates de carbone-COD et la vitesse de production d'H₂ est de l'ordre de 17 à 142 mL d'H₂.g⁻¹ de solides volatiles en suspension (VSS) (Kim *et al.*, 2004).

Le rapport C/N a un effet positif sur la production d'H₂ (Lin et Lay, 2004). Les auteurs, dans les conditions expérimentales qu'ils ont produites (conversion du sucrose en H₂ par une microflore issue d'une boue activée chauffée à 100 °C pendant 45 mn), montrent qu'un rapport C/N de 47 permet une production optimale d'H₂ de $4,8 \text{ mole-H}_2 \cdot \text{mole}^{-1}$ de sucrose.

Les déchets alimentaires sont des déchets solides riches en hydrates de carbone de l'ordre de 25 g.L^{-1} (Shin *et al.*, 2004). Ceux-ci présentent un potentiel de production d'H₂ plus élevé que des boues de digesteur. Mais l'addition de boues de digesteur à des déchets alimentaires va stimuler la production d'H₂ en l'augmentant d'un facteur de 13 à 19 % du fait de l'équilibre du rapport sucres/protéines. Ainsi, pour des compositions de déchet de 87/13 (déchets alimentaires/boues de digesteur), la production spécifique d'H₂ atteint $122,9 \text{ mL d'H}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ d'hydrates de carbone-COD.

Les déchets de betterave à sucre contiennent de l'ordre de 180-210 g de sucrose extractible à l'eau par kg de matière humide (Hussy *et al.*, 2005). L'analyse de la matière sèche montre que celle-ci est composée principalement de cellulose, d'hémicellulose, de pectine et d'un peu de lignine. Une production d'H₂ a été établie avec un rendement de 1,7 à 1,9 moles d'H₂.mole⁻¹ de sucrose transformé à 32 °C, avec un temps de séjour de 15 h et un bullage d'azote.

2.4. LA PRODUCTION BIOLOGIQUE D'ÉLECTRICITÉ

Une des valorisations de la production d'hydrogène est la génération d'électricité. Il existe une autre voie de génération d'électricité que sont les piles à combustible

biologiques. Il s'agit d'une autre façon de produire de l'énergie avec des bactéries et de la matière organique sans passer par la génération d'H₂ gaz.

Les cellules à combustible biologiques (**MFCs** ou Microbial Fuel Cells en anglais) sont proposées pour la production d'hydrogène via un procédé en deux étapes (ill. 3). Les micro-organismes anaérobies oxydent le matériel organique dans la chambre anodique. Certains micro-organismes vont se fixer sur l'électrode pour former un biofilm et les électrons produits par l'oxydation anodique sont transférés directement à l'électrode et par la suite, via un fil électrique à la cathode où les électrons servent à réduire l'oxygène en eau. Les protons sont transférés dans la même direction au travers d'une membrane d'échange protonique. Une agitation est requise dans la chambre anodique, ainsi qu'une aération est nécessaire dans la chambre cathodique.

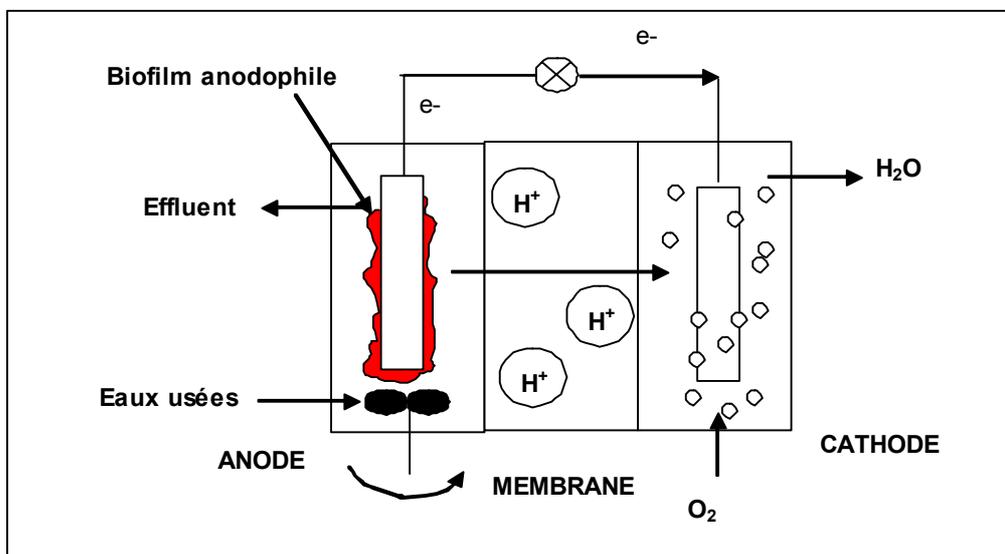
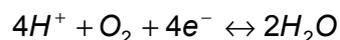


Illustration 3 - Schéma d'une double chambre microbienne à combustible (MFC) (d'après Angenent et al., 2004).

La réaction à la cathode est une réduction de l'oxygène O₂ en eau comme suit :



Les e⁻ viennent de l'anode, les H⁺ viendraient par diffusion à travers les membranes et se consomment à la cathode, l'O₂ vient de l'aération de la chambre cathodique.

Ainsi *Geobacter* spp., fixée sous forme de biofilm à la surface de l'anode, étant une bactérie métal-réductrice dissimilatrice, réalise le contact physique direct avec des accepteurs d'électrons solides et utilise les protéines périplasmiques (cytochrome type-c) comme métal réductase. D'autres bactéries comme *Shewanella* spp., peuvent transférer les électrons à des accepteurs solides via le contact direct ou via la production de quinones solubles qui vont servir de chaîne de transporteurs d'électrons. La génération d'électricité peut être multipliée par six en présence d'une culture mixte de micro-organismes. Ainsi, une MFC contenant une culture microbienne mixte, utilisant le glucose comme source de carbone, a été optimisée via le débit

d'alimentation en glucose (débit d'alimentation de 0,5 à 3 g.L⁻¹.jour⁻¹). Une puissance de l'ordre de 3,6 W.m⁻² de surface d'électrode a été obtenu (Rabaey *et al.*, 2003).

Il existe aussi un autre type de MFC qui est à une seule chambre au lieu de deux, c'est-à-dire que la membrane d'échange de proton est liée à la cathode qui est elle-même exposée directement à l'air. Par exemple, le tube cathodique à air se trouve au centre du réacteur avec les anodes (en graphite) arrangées autour de la cathode (Logan, 2004).

Levin *et al.* (2004) se posent la question de l'application pratique et commerciale des systèmes de production biologique d'hydrogène. Par exemple, est-ce que les systèmes bio-hydrogène peuvent être intégrés dans des technologies « fuel cell » pour la production d'électricité à une échelle commercialisable ?

3. Matériels et méthodes

3.1. LE MATÉRIEL

3.1.1. Le déchet ménager

Un échantillon de déchet ménager a été prélevé en juin 2004 sur le CET₂ (Centre d'Enfouissement Technique de classe 2) de Mézières-les-Cléry (45, Loiret), dans une alvéole de la partie récente du site. L'échantillon a été prélevé à la pelle mécanique à une profondeur de 3 à 4 m (ann. 1).

Les déchets enfouis dans cette alvéole contiennent une grande quantité de plastiques d'emballage. Celle-ci a été écartée lors du prélèvement. Comme lors de l'expérience réalisée en 2003, ce déchet présente les caractéristiques d'un DIB (Déchet Industriel Banal) avec la présence de bois, ferrailles, carton.

Les déchets, présentant une couleur noire et une odeur caractéristique d'une décomposition partielle, ont été prélevés. Les échantillons ont été placés dans deux fûts en plastique de 60 l.

3.1.2. La préparation du matériau

Deux fûts ont été immédiatement ramenés au laboratoire et leur contenu a été broyé dans un déchiqueteur jusqu'à l'obtention d'un matériau présentant une granulométrie de 10 à 20 mm (ann. 2).

Après broyage, le taux d'humidité (mesuré après séchage à 105 °C) était de 21,3 %.

3.1.3. La composition du milieu minéral

Lors de l'expérience réalisée en 2003, certains sels minéraux introduits dans le milieu étaient des chlorures. Il a été décidé de remplacer les sels de chlorures par des sels de sulfates afin d'éviter que les chlorures puissent former, lors d'une électrolyse imposée par électrode immergée, des oxydants primaires (Cl₂) ou secondaires (Fleury, 2004).

La composition du milieu de culture (en g.L⁻¹) est détaillée dans l'illustration 4.

KH ₂ PO ₄	1,35
K ₂ HPO ₄	1,75
NH ₄ SO ₄	2,65
MgSO ₄	1,0
CaSO ₄	1,0
Solution d'oligo-éléments	1 mL
Eau déminéralisée	1 000 mL

Solution d'oligoéléments (en mg.L⁻¹)

HCl en solution à 25 %	6,5 mL
FeCl ₂ , 4H ₂ O	1,5 g
H ₃ BO ₃	60
MnSO ₄ , H ₂ O	117
CoCl ₂ , 6 H ₂ O	25
ZnCl ₂	70
NiCl ₂ , 2 H ₂ O	25
CuCl ₂ , 2 H ₂ O	15
NaMoO ₄ , 2 H ₂ O	25
Eau déminéralisée	1 000 mL

Illustration 4 - Composition chimique du milieu de culture et de la solution d'oligoéléments.

3.1.4. Les réacteurs

Les cinq réacteurs en verre de 5 l, munis d'une double enveloppe, sont tous équipés avec une électrode pH, une électrode Eh, une sortie où le gaz va s'échapper, via un condenseur à circulation d'eau, et une sortie de prélèvement de liquide dans le réacteur.

La température d'incubation est maintenue à 55 °C (décomposition thermophile). Le condenseur sera refroidi par une eau à 14 °C, de façon à limiter l'évaporation de la phase aqueuse.

Trois réacteurs sont équipés de quatre sorties supplémentaires pour l'introduction d'électrodes en carbone graphite ou en titane recouverte de platine (application de la ddp).

3.1.5. Le compteur volumétrique

Les 5 réacteurs sont équipés de compteurs volumétriques Ritter, Milligascounter®. Les compteurs fonctionnent pour une gamme de mesure comprise entre 1 mL.jour⁻¹ à 1,2 L.h⁻¹. Le principe de l'appareil repose sur le remplissage par le gaz d'une cellule de 1 mL. Le compteur comptabilise le nombre de remplissages. Pour permettre la comparaison des volumes produits, il est nécessaire de normer les volumes. Une sonde de température a été installée à l'entrée gaz du compteur.

Aucune mesure de pression n'est réalisée, l'installation est à l'atmosphère et les pertes de charge du système sont négligeables. Les conditions normales prises sont : 1 atm et 273,15 °K (0 °C).

3.1.6. Les électrodes d'application d'un courant électrique

Deux types d'électrodes ont été employés. Des électrodes en carbone graphite et des électrodes en titane recouvertes de platine. Les électrodes en graphite et en titane ont un diamètre de 6 mm et une longueur de 400 mm. Les électrodes en titane ont une protection platinée de 3 µm.

La partie supérieure des électrodes est reliée à un générateur et la partie inférieure plonge dans le déchet sur une longueur de 200 mm. Les réacteurs sont équipés de quatre ouvertures pour positionner quatre électrodes : deux anodes et deux cathodes. Les quatre ouvertures forment un carré, de 72 mm de côté. Les cathodes sont les électrodes en graphite et les anodes les électrodes de titane recouvertes de platine.

3.2. LE PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

3.2.1. Le schéma

Le schéma général de l'expérience avec les cinq réacteurs placés sous une hotte à la halle G2 est présenté en annexe 3.

L'illustration 5 détaille les différents points de prélèvements des gaz et des liquides.

3.2.2. Les expériences

Dans le réacteur, sont ajoutés 1 kg de déchet brut broyé et 2 l de milieu de culture. Le réacteur est homogénéisé manuellement, puis est hermétiquement fermé. Un bullage d'azote pendant 4 h est réalisé en début d'expérience.

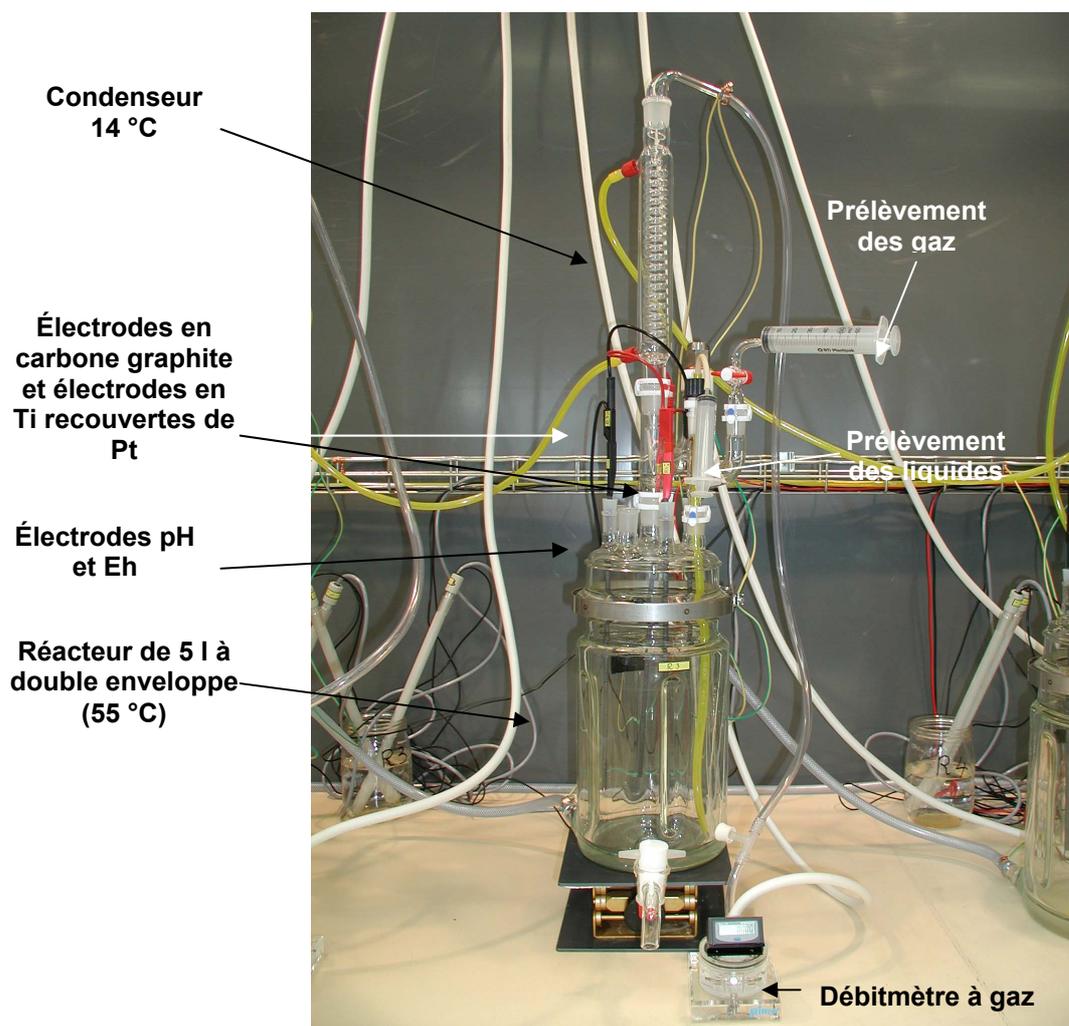


Illustration 5 - Photo d'un réacteur.

3.3. LE SUIVI ANALYTIQUE

Un prélèvement journalier de 20 mL de gaz est effectué, afin d'identifier, quantifier et suivre l'évolution des gaz CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 , H_2S , N_2 .

Le volume total de gaz produit est mesuré en continu par l'intermédiaire de compteurs de gaz (Milligascounter, Ritter, Allemagne). La mesure de température du gaz en sortie du réacteur a été réalisée par l'intermédiaire d'un thermocouple relié à la centrale d'acquisition.

Ponctuellement, en fonction des événements en cours d'expérience et de l'évolution de la composition du gaz, des prélèvements de liquide (1 à 5 mL) sont effectués afin d'analyser certains acides organiques et alcools. Ce suivi analytique permet de contrôler l'efficacité de la production d'hydrogène, car il faut éviter que la fermentation alcoolique prenne le pas sur la fermentation classique.

De même, des prélèvements de liquides sont effectués afin de suivre la composition des populations microbiennes acidogènes et méthanogènes au cours de l'expérience.

3.3.1. Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, température, volume de gaz)

Les paramètres opératoires (pH, Eh, température) ont été enregistrés, via une centrale d'acquisition. Tous les volumes de gaz ou de liquide, prélevés ou perdus, ont été notés dans le cahier de suivi.

3.3.2. L'analyse des gaz

Les concentrations en CH₄, CO₂ et O₂ sont mesurées à l'aide d'un appareil de mesure par infrarouge (LGA 20 /GA 2000). Les gaz H₂, H₂S, N₂ sont analysés par un microchromatographe en phase gazeuse de terrain équipé d'une colonne PORAPLOT U de 6 m et d'une colonne MS5-A (Molecular Sieve) de 12 m, puis détection par un catharomètre CPG. De plus, en absence d'hydrogène, le CPG analyse aussi les concentrations en CO₂, CH₄, et O₂.

En cas de réponse (présence de pics chromatographiques), les standards correspondants sont analysés dans les mêmes conditions pour vérifier l'identité des composés suspectés (mêmes temps de rétention), et quantifier leurs concentrations (comparaison des surfaces de pics).

3.3.3. Les acides organiques et alcools

Certains acides organiques et alcools présents dans la phase aqueuse du réacteur sont analysés et quantifiés par chromatographie à différents temps d'évolution du milieu.

Les acides organiques suivants ont été analysés et quantifiés par chromatographie ionique : acide acétique (C2), acide propionique (C3), acide isobutanoïque (C4iso), acide butanoïque (C4), acide isovalérique (C5iso), acide valérique (C5), acide isocaproïque (C65), acide heptanoïque (C7).

Les alcools suivants ont été analysés et quantifiés par CPG/FID : méthanol, propanol-2, éthanol, propanol-1, isobutanol et butanol-1.

3.3.4. Les populations bactériennes

Au cours de l'expérience, l'évolution des populations bactériennes (*Bacteria* et *Archaea*) dans les réacteurs « méthanogénèse » et « électro-inhibition » a été suivie par CE-SSCP (polymorphisme de conformation simple brin en électrophorèse capillaire) en fonction de l'évolution de la composition en gaz, en composés volatiles et en alcools. La SSCP permet de révéler la présence et l'évolution d'un consortium

bactérien en séparant sous forme de pics (profil SSCP) un mélange de gènes d'après leur séquence, chaque séquence étant spécifique d'une espèce bactérienne donnée.

L'ADN génomique bactérien a été extrait de l'échantillon à l'aide du kit d'extraction FastDNA Spin Kit For Soil (Bio101), kit préalablement testé sur un échantillon préparé dans les mêmes conditions que les réacteurs afin de vérifier l'efficacité de la méthode d'extraction. À partir de l'ADN extrait, la région V3 du gène codant pour l'ARNr 16S a été amplifiée par PCR en utilisant des couples d'amorces marquées et spécifiques des *Bacteria* (amorces w34VIC/w49FAM) ou des *Archaea* (amorces w34VIC/w36). Les portions de gène d'environ 200 bases ainsi obtenues ont été analysées par CE-SSCP (injection 15 kV, électrophorèse 12 kV, température 32 °C). Les profils SSCP obtenus à différents stades de l'expérience ont été comparés à l'aide du logiciel GeneScan (Applied Biosystem).

Un inventaire des populations bactériennes présentes dans l'échantillon a été réalisé dès le début de l'expérience (t_0) dans le réacteur « électro-inhibition » par clonage et séquençage du gène codant pour l'ARNr 16S. La quasi totalité du gène (environ 1 400 bases) a été amplifiée par PCR à l'aide des couples d'amorces Fd1deg/1406F pour les *Bacteria* et Arch3Fb/1406R et 109F/1406R pour les *Archaea*. Après purification (GeneClean Turbo Kit, Qiogene), les produits PCR obtenus avec chaque couple d'amorce ont été clonés à l'aide du kit TOPO-TA Cloning Kit For Sequencing (Invitrogen). Les clones ont été analysés par CE-SSCP et classés selon leur profil SSCP. Pour chacun des profils SSCP, un clone a été purifié (Wizard Miniprep SV DNA Purification System, Promega) et séquencé. La phylogénie des séquences d'ARNr 16S ainsi obtenues a été établie par calcul des distances (différences dans la composition en nucléotides) entre ces séquences par les méthodes de Jukes et Cantor et de Neiborg Joining implémentées dans le logiciel Treecon. D'autre part, les profils SSCP des clones sélectionnés ont été comparés à ceux obtenus au cours du temps dans les réacteurs « méthanogénèse » et « électro-inhibition ».

3.3.5. La composition chimique des déchets avant et après traitement

a) Le déchet brut

Les analyses réalisées sur le déchet brut broyé à 10 mm sont les suivantes :

- une analyse multi-élémentaire par ICP (Al_2O_3 , B, Be, CaO, Ce, Cr, FeO_3 , La, MgO, Mo, Ni, Pb, SiO_2 , Sr, V, Y, Zr) ;
- une analyse chimique élémentaire et par fluorescence X : Ca, P_2O_5 (gravimétrie), Cl (potentiométrie), F (ionométrie), C.org (volumétrie), Cd (absorption atomique), Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (absorption atomique), Ca, Mg, FeO (volumétrie), SiO_2 (spectrophotométrie), Carbone total, Soufre total (combustion) ;
- le carbone organique est déterminé par différence entre le carbone total et le carbone minéral (NF ISO 10694).

Une lixiviation suivant la norme NF EN 12457-2 (lixiviation par agitation rotative 24 h) a été réalisée sur 115 g de déchet broyé à une granulométrie inférieure à 4 mm. Les

analyses des métaux ont été réalisées par ICP-MS (Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Zn, Zr). Les nitrates, les sulfates et les chlorures ont été analysés par chromatographie ionique selon les normes NF EN ISO 10304-1 et NF EN ISO 10304-2. L'ammonium a été déterminé par analyse en flux (FFA et FIA) et détection spectrométrique. Les métaux Ca, Fe, K Mg, Na et SiO₂ ont été analysés par ICP-spectrométrie d'émission (NF EN ISDO 11885). Les nitrites ont été analysés par spectrométrie d'absorption moléculaire (NF EN 26777). L'azote Kjeldhal a été analysé selon la norme NF EN 25663.

b) Les déchets après traitement

Lors de l'arrêt d'un réacteur, le contenu du réacteur est passé au travers d'un tamis de 2 mm, afin de séparer les phases solides et liquides. Chacune des deux phases est pesée. La phase solide est séchée dans une étuve à 40 °C.

La totalité des échantillons est envoyée pour analyses.

Dans le cas des solides séchés à 40 °C, une lixiviation selon la norme NF EN 12457-2 a été réalisée. Les éléments suivants ont été déterminés par ICP/AES séquentiel selon la norme NF EN ISO 11885 (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn). Les carbonates et bicarbonates ont été analysés par potentiométrie (NF EN ISO 9963-1). Les phosphates et le P total ont été déterminés selon la norme NF EN 1189. Le Carbone organique total (COT) a été déterminé selon la méthode par oxydation au persulfate de sodium à chaud (NF EN 1484. Le Fluor a été déterminé par potentiométrie (électrode combinée) selon la norme NF T 90-004.

Les mêmes analyses sont réalisées sur la phase liquide. Les carbonates et les bicarbonates ont été calculés à partir de l'alcalinité. Ce calcul peut prendre en compte des acides organiques faibles lorsque le COT est fort, c'est-à-dire que les valeurs de CO₃²⁻ et HCO₃⁻ peuvent être surestimées. Les métaux ont été analysés sur de l'eau brute non filtrée et non minéralisée.

4. Résultats et discussion

4.1. LA COMPOSITION DU DÉCHET MÉNAGER

Le déchet ménager broyé contient de l'ordre de 13 % (en poids/poids) de carbone majoritairement sous forme organique (ill. 6). Le rapport C/N est de 70.

Élément	Teneur
N total (mg.kg^{-1})	1 885
Carbone total (%)	13,2
Carbone organique (%)	12,9
Phosphates P_2O_5 (mg.kg^{-1})	2 735
Fer Fe_2O_3 (%)	2,9
Soufre total (%)	0,84

Illustration 6 - Composition élémentaire du déchet ménager broyé à 20 mm.

L'analyse multi-élémentaire effectuée sur le déchet brut broyé révèle la présence de baryum, de molybdène, de plomb et de zinc à des concentrations comprises entre 500 et 700 mg.kg^{-1} . De plus, des concentrations de l'ordre de 200 à 300 mg.kg^{-1} en chrome, en cuivre, en antimoine et en strontium sont aussi présentes (ill. 7).

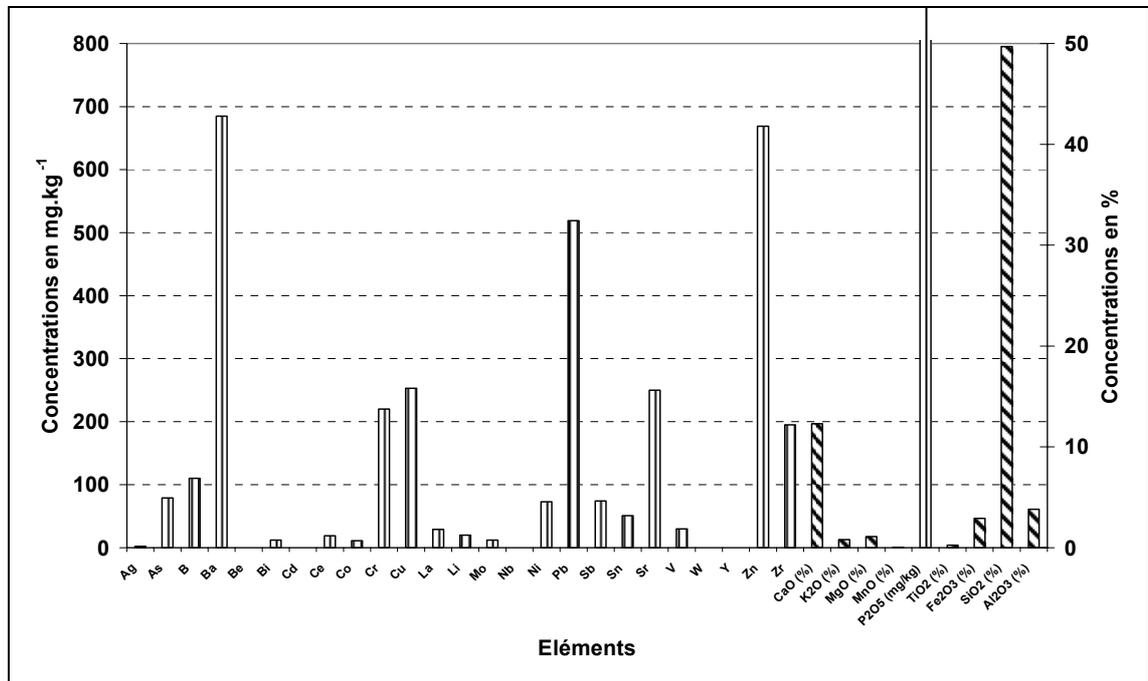


Illustration 7 - Composition du déchet broyé (analyses sur le déchet brut).

Une lixiviation de 24 heures a été réalisée sur le déchet brut broyé et une analyse multi-élémentaire a été réalisée sur ce lixiviat (ill. 8). Ce lixiviat contient $7,4 \text{ g.kg}^{-1}$ de calcium, $1,1 \text{ g.kg}^{-1}$ d'ammonium, $1,4 \text{ g.kg}^{-1}$ de sodium et $0,86 \text{ g.kg}^{-1}$ de potassium.

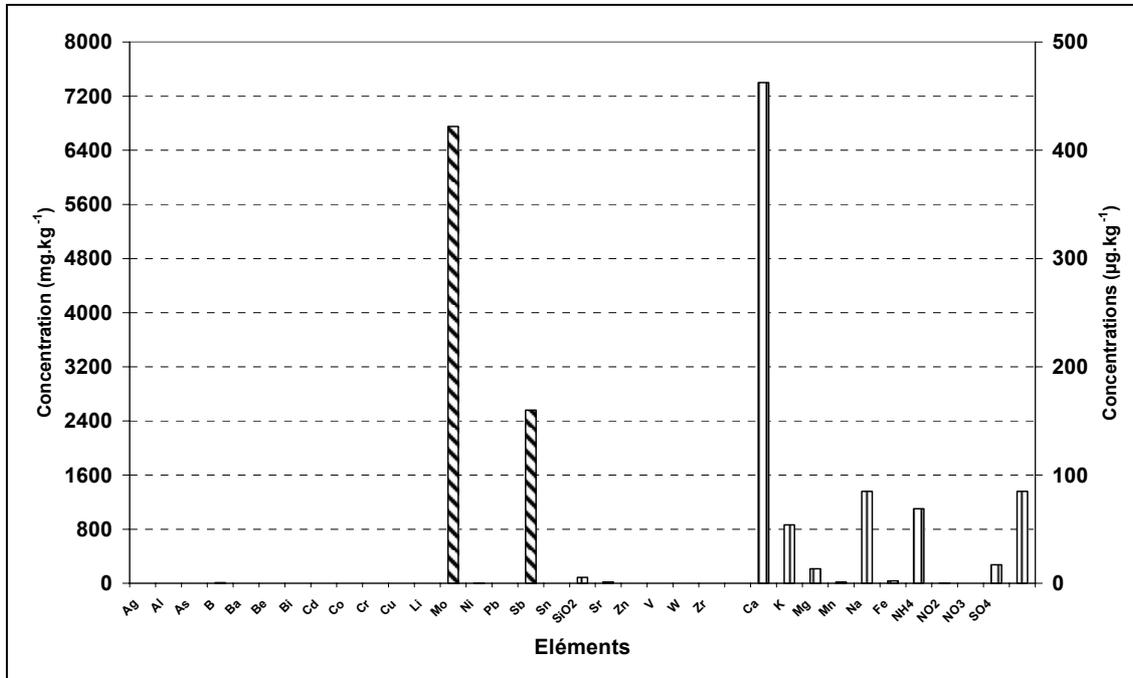


Illustration 8 - Composition multi-élémentaire du lixiviat (à partir du déchet brut broyé).

4.2. LA COMPARAISON ENTRE MÉTHANISATION ET PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR ÉLECTRO-STIMULATION

Il s'agit de comparer la décomposition anaérobie des déchets partiellement maturés par la voie classique conduisant à la production de biogaz appelée ici « méthanisation » à celle obtenue par la voie d'inhibition de la phase méthanogénique suite à l'application d'un courant électrique.

Le pourcentage d'O₂ mesuré par le GA2000 est surestimé. La valeur à prendre en compte est celle mesurée par CPG.

4.2.1. En condition méthanogénique

L'évolution de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur en condition méthanogénique met en évidence cinq étapes successives (ill. 9) :

- **de 0 à 41 heures** : il s'agit d'une mise en équilibre du système avec une production de CO₂ et une chute de l'N₂ ayant servi à la mise en anaérobiose du réacteur. La phase gazeuse, à 41 heures, est composée de 45 % de CO₂ et de 56 % d'N₂. La phase liquide prélevée juste après la mise en solution du déchet contient $2,23 \text{ g.L}^{-1}$

d'acide acétique, $0,55 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide propionique, $1,11 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide butanoïque et d'autres acides en concentrations plus faibles (ill. 10) ;

- **de 41 à 192 heures** : les pourcentages de méthane et de CO_2 augmentent au cours de cette période. De plus, de l'hydrogène sulfuré (H_2S) est détecté et sa concentration augmente. La phase gazeuse à 192 heures est composée de 18 % de CH_4 , de 88 % de CO_2 et de 4,6 % d' H_2S . Une augmentation des concentrations en acide acétique (7 g.L^{-1}) et en acide butanoïque ($1,5 \text{ g.L}^{-1}$) est observée. Une diminution de la concentration en acide isovalérique est liée à l'augmentation des concentrations en acide butanoïque et acétique. C'est au cours de cette phase que le pH mesuré est le plus faible (5,6) ;
- **de 192 à 472 heures** : la chute du pourcentage de méthane observée est corrélée à l'augmentation de l' H_2S . À la fin de cette période, la phase gazeuse est composée de 5-6 % de CH_4 , 72 % de CO_2 et 10 % d' H_2S . L'analyse des populations bactériennes présentes dans le réacteur met en évidence la présence de Thermo-gales dont certaines d'entre elles sont capables de produire de l' H_2S par réduction de composés inorganiques soufrés (soufre élémentaire ou thiosulfate). Aucune bactérie sulfato-réductrice n'a été mise en évidence. Les concentrations en acide acétique et en acide butanoïque continuent d'augmenter, pour atteindre respectivement $8,9 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,8 \text{ g.L}^{-1}$;
- **de 472 à 856 heures** : une diminution progressive des pourcentages d' H_2S et de CO_2 est observée. La méthanogénèse prend progressivement le pas sur la sulfuroproduction, ce qui conduit à une augmentation de la production de CH_4 . Le réacteur à 856 heures est enfin en conditions méthanogéniques. Durant cette phase, la concentration en acide acétique atteint un maximum à $9,5 \text{ g.L}^{-1}$ pour diminuer rapidement en 7 jours à $0,6 \text{ g.L}^{-1}$. Cette chute est liée à la reprise de l'activité métabolique des bactéries méthanogènes. Durant cette phase, une accumulation transitoire de méthanol, de propanol-1, de propanol-2 et de butanol est observée au niveau du pic d'acide acétique (ill. 11) ;
- **de 856 à 2 080 heures** : c'est la phase de stabilisation de la méthanogénèse. Les pourcentages de CH_4 et de CO_2 après avoir atteint un maximum pour le CH_4 de 80 % et un minimum pour le CO_2 de 30 % sont en parfaite corrélation dans leurs évolutions respectives : faible diminution pour le CH_4 et faible augmentation pour le CO_2 . Le pourcentage de méthane est compris entre 75 et 56 %. Le pourcentage de CO_2 est compris entre 32 et 42 %. Durant cette phase méthanogénique, les concentrations en acides C7 au C2 décroissent en 7 jours, pour atteindre des concentrations inférieures à la limite de détection. Une faible concentration en acide acétique est mise en évidence pendant deux semaines, probablement due à la dégradation des acides avec un nombre de chaînes carbonées plus élevé.

Au cours de cette expérience, le pH initialement à une valeur de 6 chute à 5,6 vers 50 h, puis augmente continuellement jusqu'à atteindre une valeur de 7,5 en fin d'expérience (ill. 12). En ce qui concerne l'évolution du potentiel redox, il est mesuré à -650 mV (Ag-AgCl) au départ, fluctue en fonction des phases de sulfuro-production, puis se stabilise entre -550 et -580 mV (Ag-AgCl) jusqu'à la fin de l'expérience.

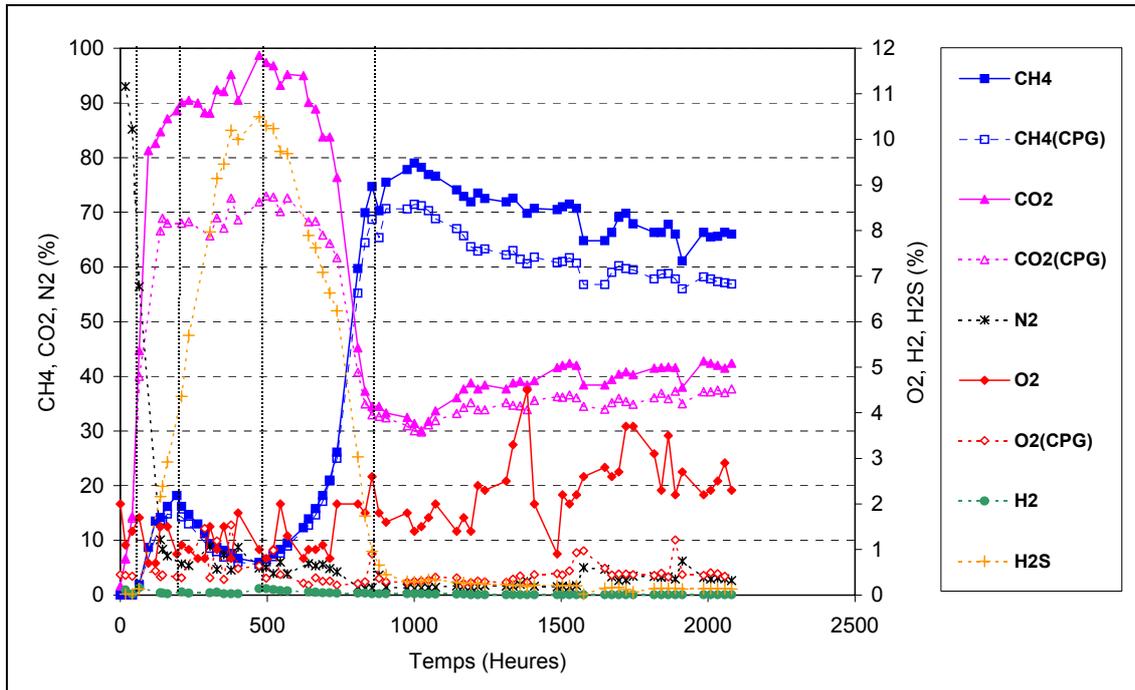


Illustration 9 - Évolution de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur témoin.

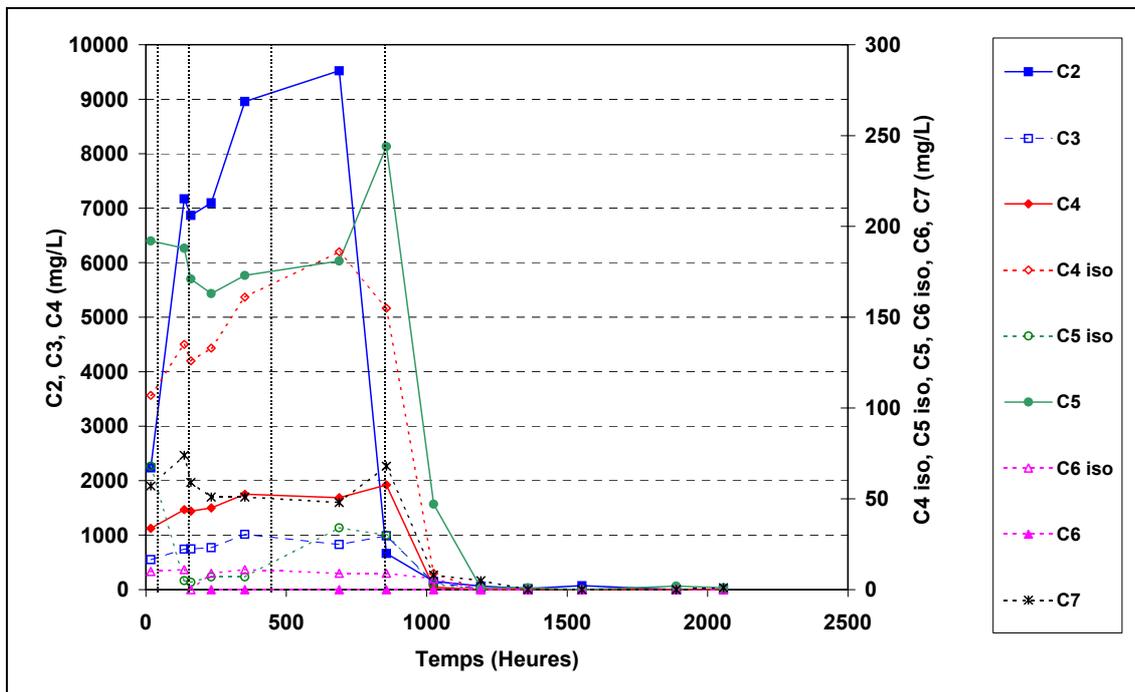


Illustration 10 - Évolution des concentrations en acides organiques dans le réacteur témoin.
 C2 : acide acétique, C3 : acide propionique, C4iso : acide isobutanoïque, C4 : acide butanoïque,
 C5iso : acide isovalérique, C5 : acide valérique, C6iso : acide isocaproïque,
 C6 : acide caproïque, C7 : acide heptanoïque.

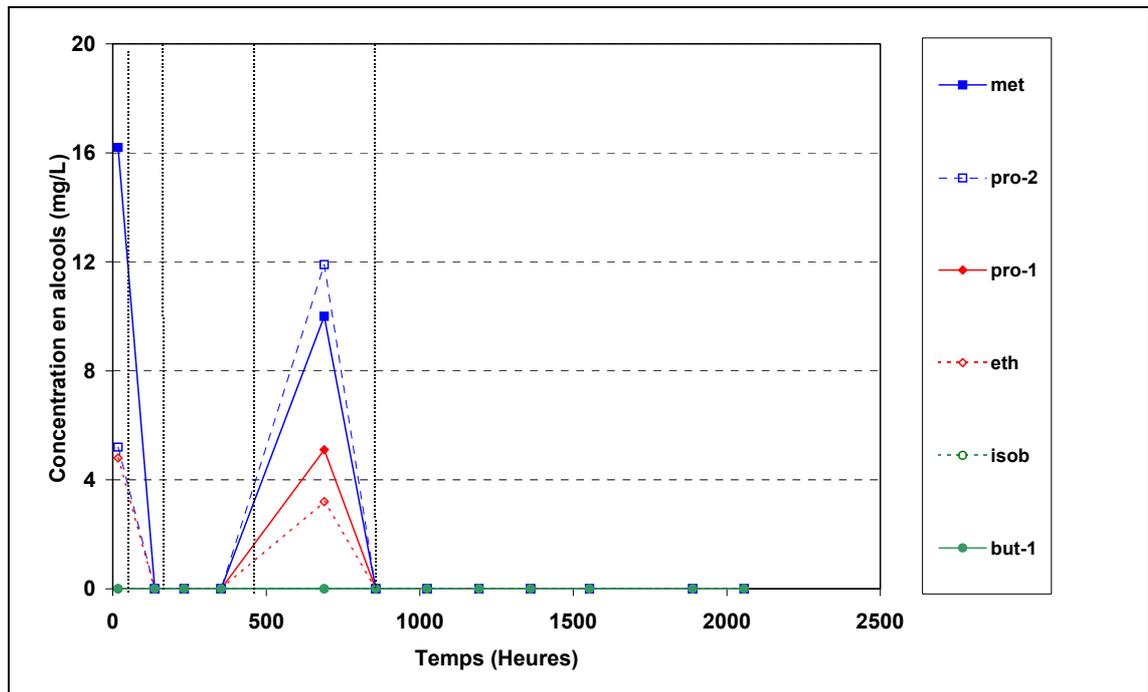


Illustration 11 - Évolution des concentrations en alcool dans le réacteur.

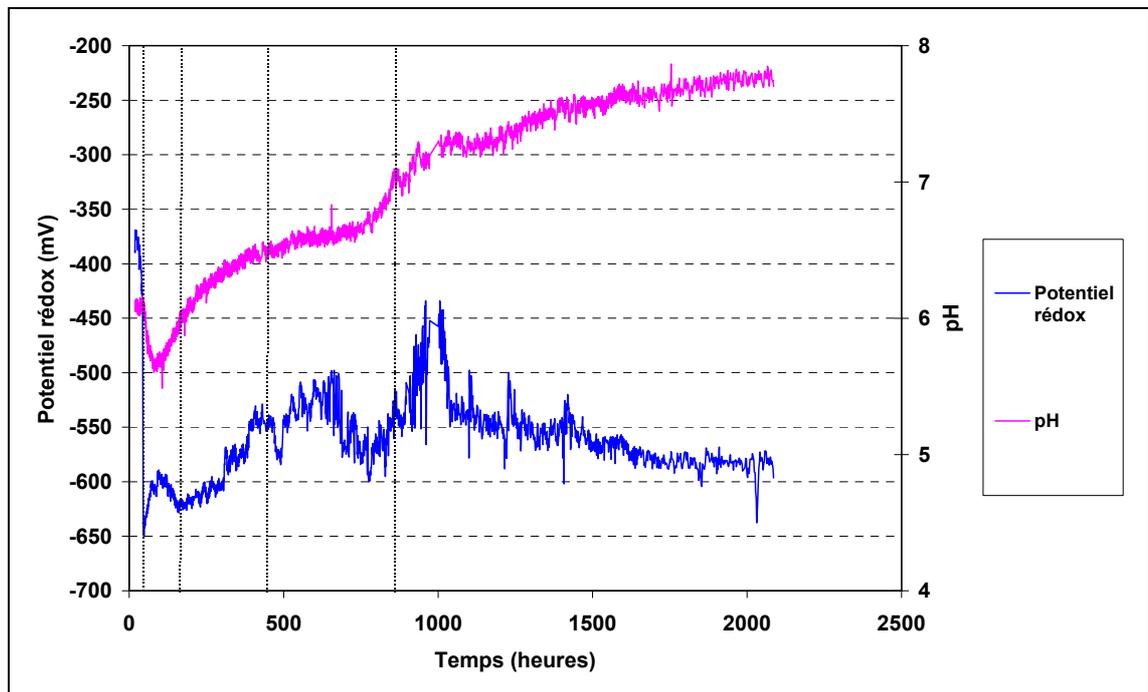


Illustration 12 - Évolution du potentiel redox (Ag-AgCl) et du pH dans le réacteur témoin.

• L'analyse du déchet après traitement

En fin d'expérience, un échantillon du milieu réactionnel a été prélevé pour une analyse du déchet après fermentation méthanogénique. Les résultats suivants sont à prendre avec précaution car l'échantillon prélevé n'est pas forcément représentatif. La perte de masse à 40 °C dans le cas du déchet final a été réalisée sur le contenu du réacteur, c'est-à-dire sur le déchet solide et le milieu liquide.

L'augmentation du pourcentage de C_{total} entre le déchet brut et final ne signifie pas qu'il y ait une augmentation de la quantité de C_{total} au sein du réacteur, surtout qu'il n'a pas eu d'apport extérieur en Carbone. Ce pourcentage représente la masse de C_{total} par rapport à la masse de solide sec restant. Une diminution de la quantité des constituants minéraux présents dans le solide sec restant (par dissolution par exemple) fait augmenter le pourcentage de C_{total} . Il en est de même pour le $C_{organique}$. Par conséquence, le rapport $C_{organique}/C_{total}$ est un paramètre plus judicieux. On observe une diminution de ce rapport entre l'état initial et l'état final, montrant une consommation du carbone organique (ill. 13).

Élément (% en poids/poids)	Teneur (déchet brut)	Teneur (déchet final)
Carbone total (%)	13,2	20,9
Carbone organique (%)	12,9	19,5
Rapport $C_{organique}/C_{total}$	0,977	0,933
Soufre total (%)	0,84	0,71

Illustration 13 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après méthanogénèse. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.

La diminution du soufre total, pourrait s'expliquer par l'échappement du gaz H_2S , produit par la phase de sulfuro-production.

Les résultats de l'illustration 14 représentent les concentrations en différentes espèces chimiques suite à une lixiviation de 24 heures de l'échantillon de déchets après 85 jours de traitement (méthanisation).

Il est à remarquer l'appauvrissement quasi-complet, dans le lixiviat final (généralisé au contact du solide final, comparé avec celui de solide initial), en cations précipitants les bicarbonates notamment Ca^{2+} (de 10 270 à 180 $mg.kg^{-1}$) et Mg (de 298 à 50 $mg.kg^{-1}$). La présence importante en phase finale des bicarbonates en solution (10 $g.L^{-1}$) prouve la transformation du carbone organique en CO_2 (gaz échappé ou dissous), puis en HCO_3^- dissous. Une partie de HCO_3^- dissous sert à précipiter les cations cités ci-dessus. Ces réactions participent à la diminution du $C_{organique}$.

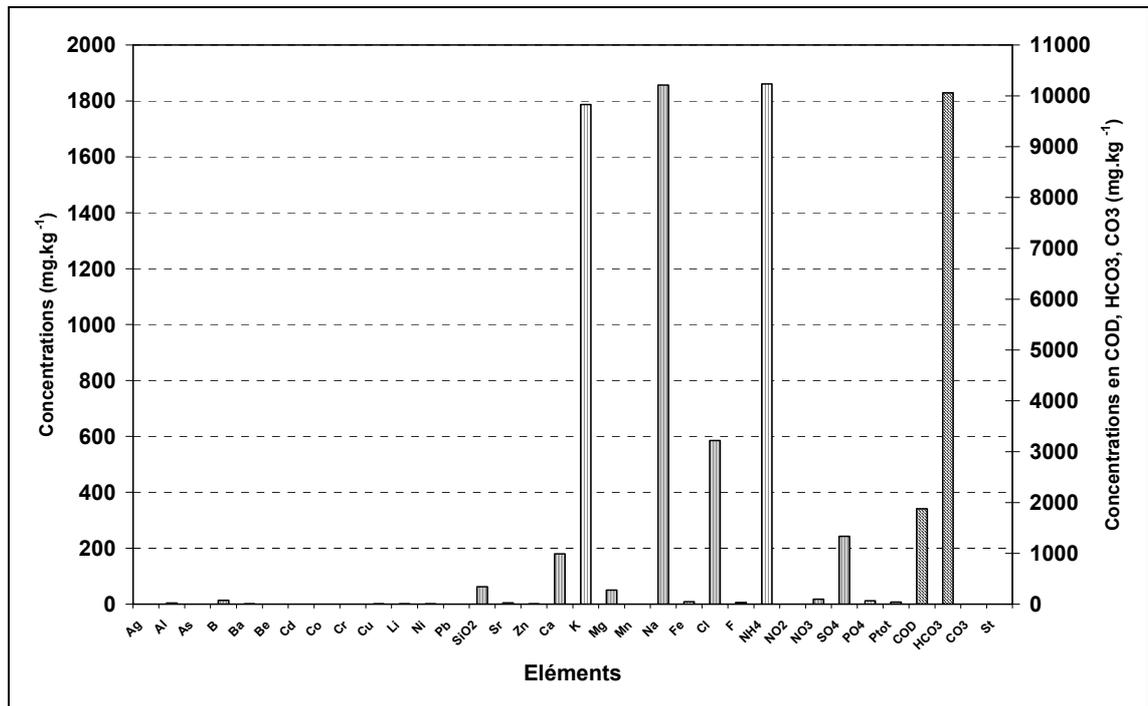


Illustration 14 - Concentrations des éléments après lixiviation 24 heures du déchet dégradé en fin d'expérience.

• Les vitesses de production des principaux gaz produits

Le débit partiel de H₂ produit dans le témoin au cours du temps est quasi-nul (ill. 15). L'observation des débits partiels en CH₄ et CO₂ montre que l'essentiel de ces deux gaz est produit entre 700 et 1 200 heures avec un pic vers 900 heures (QCH₄ = 105 mL.h⁻¹ ; QCO₂ = 45 mL.h⁻¹). Ces pics correspondent au démarrage de la phase de méthanogénèse. En 5-6 jours, les débits partiels de deux gaz chutent (à 1 200 heures QCH₄ < 15 mL.h⁻¹ et QCO₂ < 10 mL.h⁻¹).

La production de CH₄ et de CO₂ est quasiment arrêtée après 1 200 heures, bien que la composition des gaz montre que le système est en phase de méthanogénèse (CH₄ = 80-60 % et CO₂ = 30 à 40 % entre 1 200 et 2 040 heures).

Cette chute de production de gaz CH₄ et CO₂ correspond à la disparition quasi complète des acides carboxyliques présents en solution. Cette absence n'exclut pas une utilisation d'acides carboxyliques produits en même temps qu'ils soient consommés.

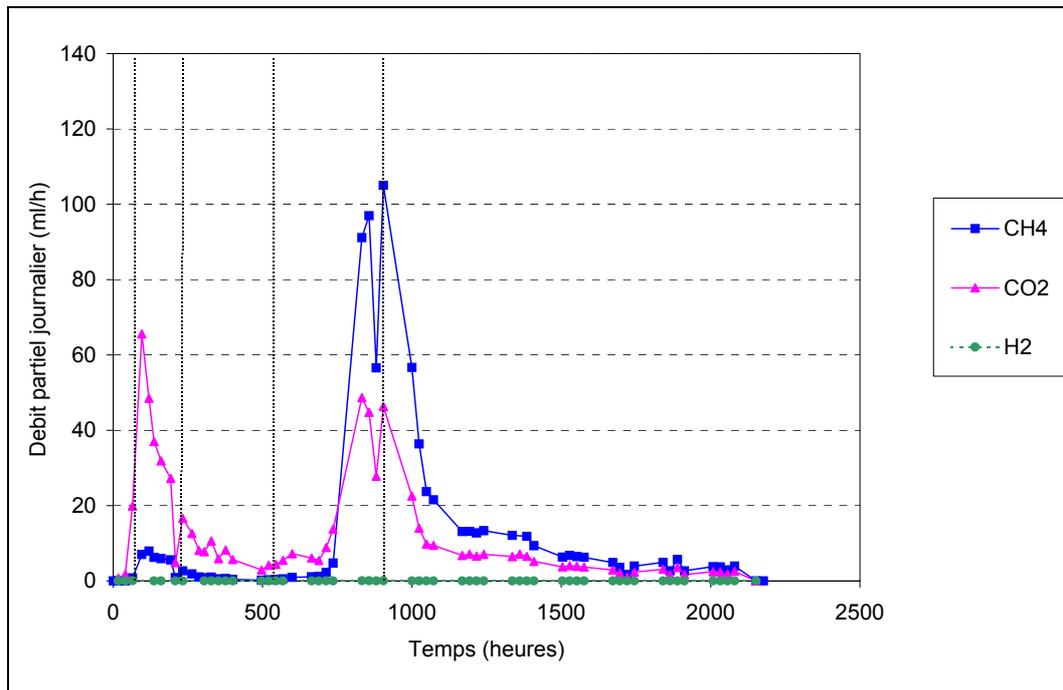


Illustration 15 - Évolution des débits partiels journaliers du CH₄, CO₂ et H₂ dans le réacteur témoin.

Conclusions

- L'instauration des conditions méthanogéniques dans le réacteur entraîne une accumulation temporaire d'acides carboxyliques en solution.
- Le CH₄ et le CO₂ sont produits en volume équivalent.
- Lors de la maturation des déchets ménagers, aucune production d'hydrogène n'est mise en évidence.
- La production quasi-totale du volume de gaz est réalisée lors d'une très courte période et est corrélée à la consommation des acides carboxyliques présents en solution.

4.2.2. En condition méthanogénique bis

Une deuxième expérience a été lancée avec un déchet âgé d'environ 90 jours. Cette expérience avait pour but de voir le potentiel de méthanisation du déchet après un séjour prolongé à 4 °C.

Le réacteur de méthanogénèse bis a présenté une phase méthanogénique beaucoup moins performante que lors de l'expérience réalisée avec du déchet fraîchement prélevé (ill. 16). La comparaison des volumes de gaz cumulés met en évidence un arrêt de production après la phase de sulfuro-production. Il semble que les bactéries méthanogènes n'aient pas survécu aux conditions de stockage du déchet (ill. 17).

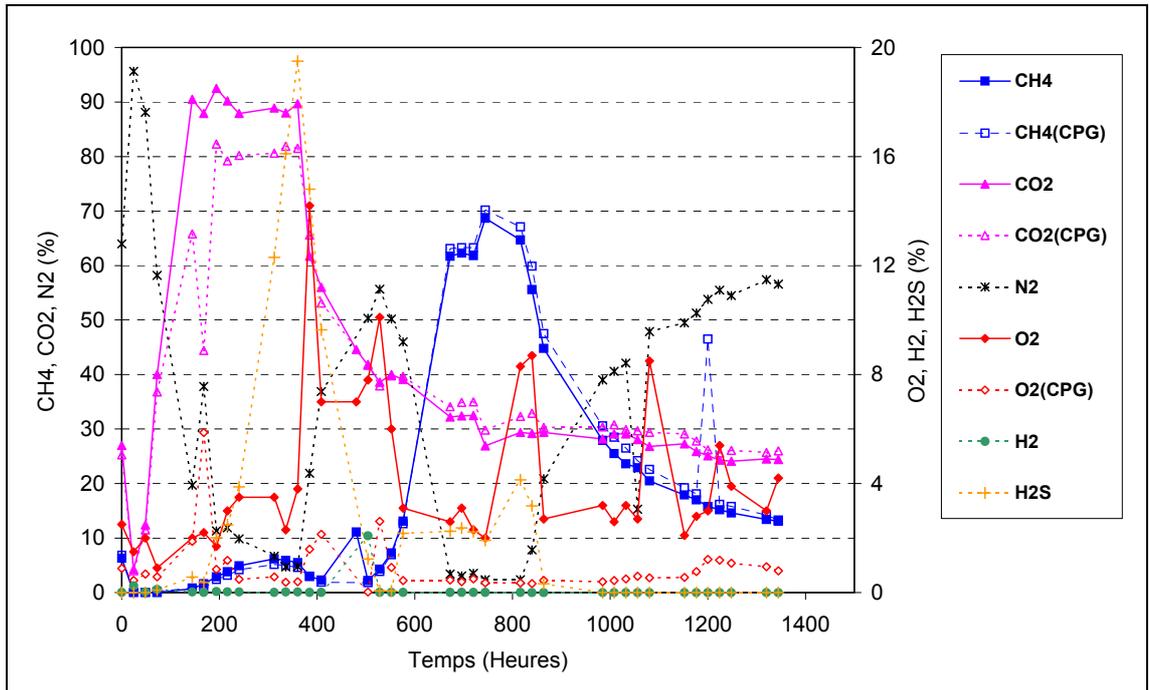


Illustration 16 - Évolution de la composition de la phase gazeuse dans le réacteur méthanogénique bis.

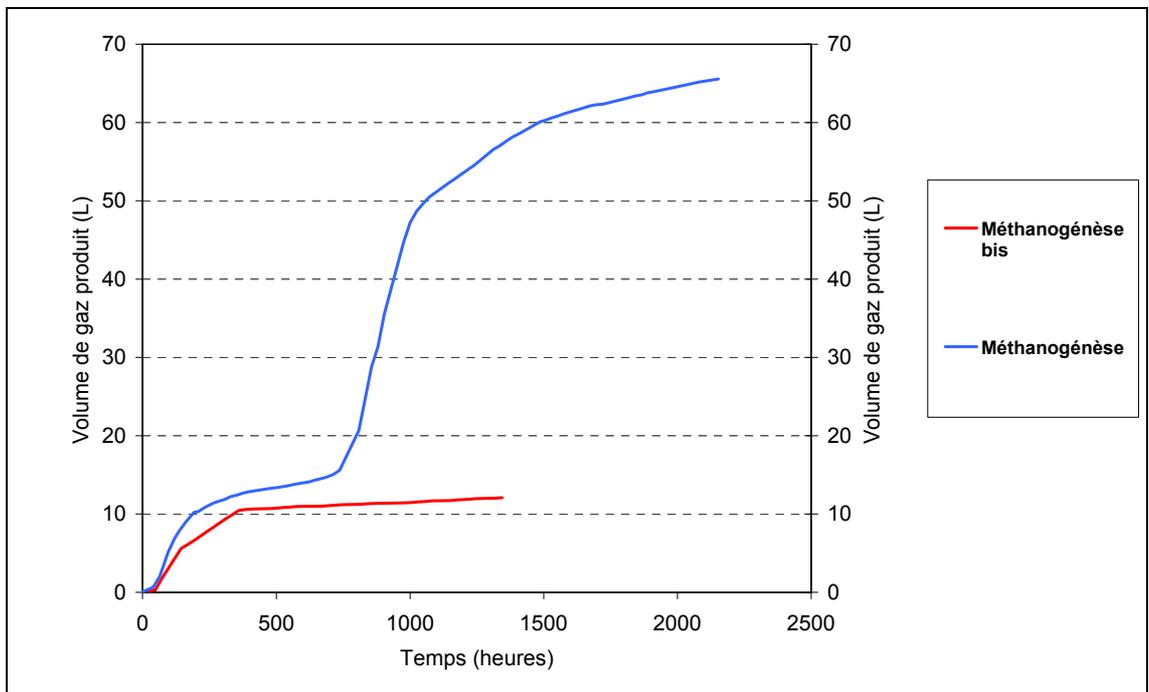


Illustration 17 - Comparaison des volumes de gaz produits par méthanogénèse. Influence de l'âge du déchet.

Le déchet a évolué durant son stockage à 4 °C. Il faudra prendre en compte le paramètre « âge du déchet » ou « condition de stockage » dans l'exploitation des résultats des autres réacteurs.

• **Le volume de gaz produit**

Afin de pouvoir comparer les deux réacteurs en condition méthanogénique, un calcul des volumes de CO₂ et de CH₄ a été effectué sur la base d'un temps de fonctionnement identique 1 320 heures (ill. 18). Pour une même durée de fonctionnement, le déchet âgé de 90 jours produit 6 fois moins de gaz et sa teneur en CH₄ ne se maintient pas au-dessus de 60 %.

Réacteur	Age du déchet au démarrage (h)	Temps de fonctionnement (h)	Volume produit (ml)		
			CO ₂	CH ₄	CO ₂ + CH ₄
Méthanogénèse témoin	0	1 320	24 790	29 294	54 084
Méthanogénèse témoin bis	2 176	1 320	8 140	727	8 867

Illustration 18 - Comparaison des volume de CO₂ et de CH₄ à 1 320 h sur les deux réacteurs de méthanogénèse en condition méthanogénique.

• **Les analyses sur le déchet solide et la phase liquide après traitement**

La comparaison des poids initiaux et finaux du déchet après traitement met uniquement en évidence une perte de 171 g de solide (ill. 19).

	Déchet solide (g de matière sèche)	Phase liquide (g)
État initial	787	2 213
État final	615,3	2 225,8
Différence (g)	171,7	0

Illustration 19 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et liquide après méthanisation.

Les pourcentages de carbone et de soufre avant et après traitement sont comparés sur l'illustration 20.

Élément (% en poids/poids)	Teneur (déchet brut)	Teneur (déchet final)
Carbone total (%)	13,2	8,5
Carbone organique (%)	12,9	10,2
Rapport C _{organique} /C _{total}	0,977	0,833
Soufre total (%)	0,84	1,0

Illustration 20 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après méthanisation. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.

Il faut noter les concentrations élevées en bicarbonates dans le lixiviat (ill. 21) et dans la phase liquide (ill. 22). La somme des bicarbonates présent dans le milieu représente

6,9 g.kg⁻¹ de matière sèche. De plus, la concentration en sulfate dans le lixiviat est importante (980 mg.kg⁻¹).

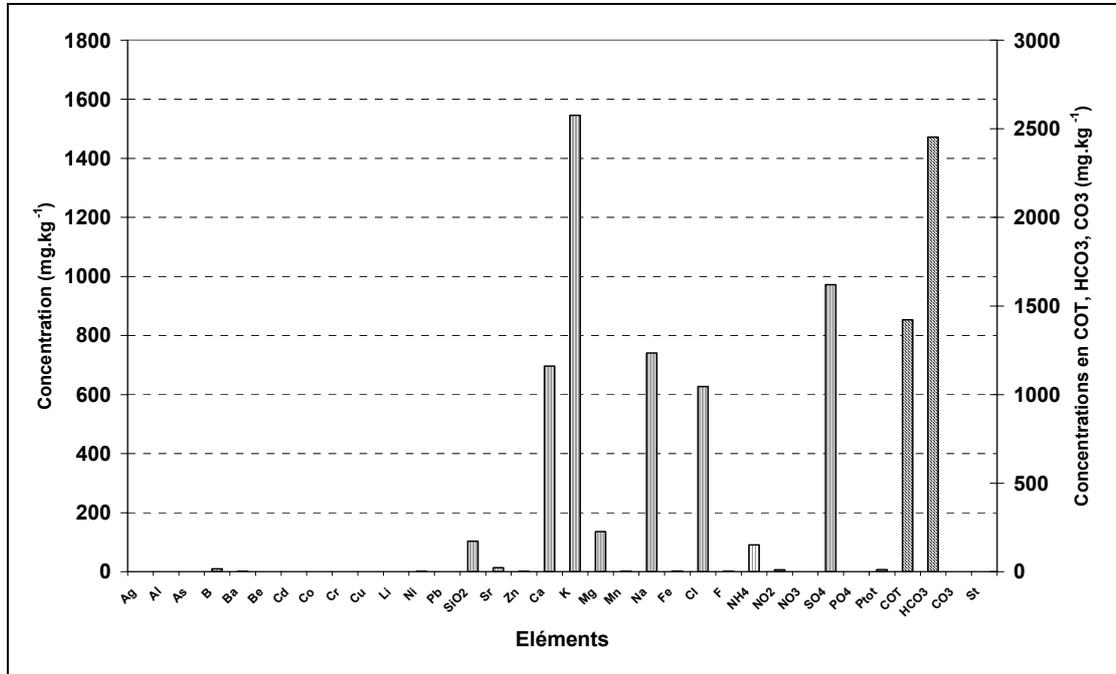


Illustration 21 - Évolution des concentrations en éléments chimiques dans le lixiviat du déchet après méthanisation. Les concentrations sont exprimées par rapport à la matière sèche à 40 °C.

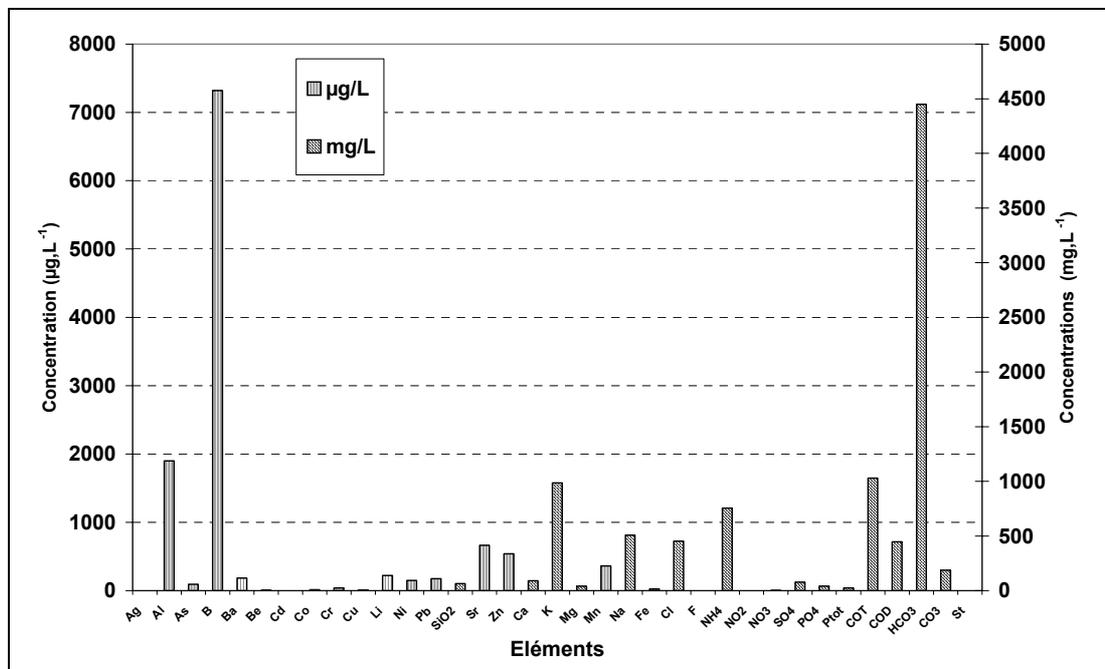


Illustration 22 - Évolution des concentrations en éléments chimiques dans la phase liquide après méthanisation. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.

Conclusions

- Le stockage du déchet ménager, à 4 °C pendant trois mois, a une influence négative sur sa maturation par méthanisation.
- Il est mis en évidence un arrêt de la production de gaz dans le réacteur qui pourrait être dû à l'absence d'une des populations bactériennes intervenant dans l'une des étapes de maturation de ces déchets.

4.2.3. En condition d'électro-stimulation

En parallèle au réacteur en condition méthanogénique (cf. § 4.2.1), un autre réacteur a été mis en route dans les mêmes conditions de température, de nature de déchet et de composition du milieu de culture. Une différence de potentiel (ddp) de 3 V a été appliquée au sein du déchet, via quatre électrodes :

- deux électrodes de titane recouvertes de platine : anodes (+) ;
- deux électrodes en carbone graphite : cathodes (-).

Les interventions réalisées sur ce réacteur sont répertoriées dans l'illustration 23 et correspondent aux symboles placés sur les graphiques.

Évènement	Nature de l'intervention
ddp	Application d'une différence de potentiel de 3V
A	Remplacement des électrodes en carbone graphite
B	Remplacement des électrodes en carbone graphite par des électrodes en titane recouvertes de platine

Illustration 23 - Interventions réalisées sur le réacteur.

La disposition choisie pour les quatre électrodes (à l'intérieur de la cellule) a été l'alternance d'anode et de cathode (+ - + -), sachant qu'une ddp de 3 V était appliquée entre la cathode (-) et l'anode (+) de chacun de deux couples. En effet, les cathodes étaient reliées entre elles et au - du potentiostat (en parallèle) et les anodes étaient reliées entre elles et au + du potentiostat en parallèle.

La ddp a été appliquée six jours après le début de l'expérience, c'est-à-dire au moment où la teneur du gaz en méthane a atteint 20 % (ill. 24). L'application de la ddp de 3 V entraîne une augmentation de la teneur en H₂ dans le gaz produit, jusqu'à 19 %. Elle a pour effet de diminuer les pourcentages de méthane et de CO₂. Après 26 jours, le pourcentage de méthane est inférieur à 1 % et la phase gazeuse est composée à 60 % d'hydrogène et 37,7 % de CO₂. Après 37 jours de fonctionnement, les pourcentages d'hydrogène et de CO₂ chutent régulièrement et une augmentation de la teneur en méthane est observée. Cette diminution inattendue de la production d'hydrogène est due à une chute du courant généré par l'application de ddp entre les électrodes. Malgré l'application continue d'une ddp de 3 V au niveau du potentiostat, celle-ci n'a pas été efficace durant toute son application. Ceci s'explique par la très mauvaise tenue mécanique des électrodes en carbone graphite (dissolution complète de l'électrode).

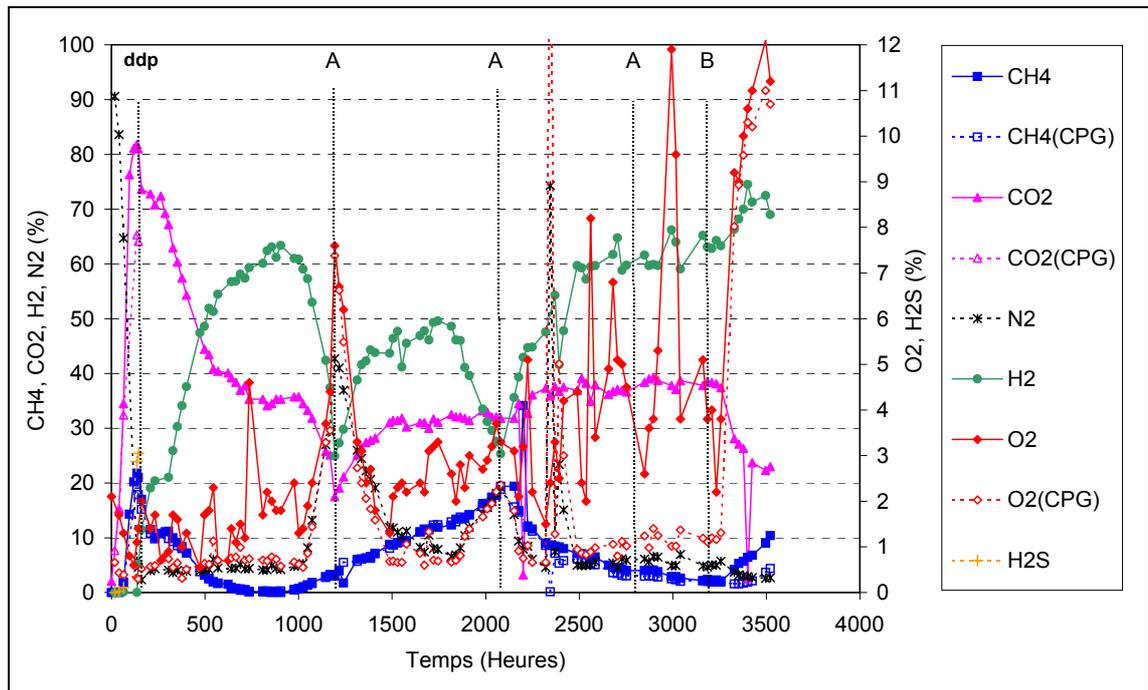


Illustration 24 - Évolution de la composition en gaz dans le réacteur électro-stimulé.

Suite à l'application de la ddp après 137 heures de fonctionnement, le pourcentage d'H₂ augmente jusqu'à 700 heures. À partir de ce point, une chute brutale du courant généré est observée jusqu'à atteindre la valeur de 0 mA à 1 168 h (ill. 24 et 28). Ainsi, chaque chute du pourcentage d'hydrogène est liée à une diminution de l'efficacité des électrodes (cathodes) en carbone graphite.

Durant la période de non efficacité de l'application de la ddp (non génération ou faible génération d'une intensité ; $I < 0,05$ A), la quantité de gaz produite est très faible (ill. 28).

Pour pallier le problème de mauvaise tenue mécanique des électrodes en carbone graphite, ces dernières ont été remplacées par des électrodes en titane platiné. L'expérience a du être arrêtée peu après, le comportement de ces dernières n'a pas pu être testé.

Les électrodes en carbone graphite ont une durée de vie de l'ordre de 30 à 33 jours dans nos conditions opératoires. Après le premier remplacement des électrodes en graphite, le pourcentage d'hydrogène augmente pour atteindre une valeur de 50 %, mais contrairement à la phase précédente, le pourcentage de méthane augmente aussi. Le second remplacement des électrodes intervient 40 jours après le premier. Ceci a pour effet une augmentation du pourcentage d'hydrogène dans la phase gazeuse jusqu'à 60 % et une diminution du pourcentage de méthane.

Le troisième remplacement des électrodes en carbone graphite a été anticipé au vu de la diminution de l'intensité dans le réacteur et il a été effectué après 38 jours. Ceci

permet de maintenir constant le pourcentage d'H₂ dans la phase gazeuse et éviter la production de méthane.

Au niveau du point B, les électrodes en carbone graphite ont été remplacées par des électrodes de titane recouvertes de platine, identiques aux anodes. Il semble qu'une augmentation du pourcentage d'hydrogène soit observée.

De manière générale, les concentrations en acides organiques sont plus élevées que dans le réacteur en condition méthanogénique et se maintiennent durant toute l'expérience (ill. 25). La concentration en acide acétique augmente de 2,8 g.L⁻¹ à 8 g.L⁻¹ après l'application de la ddp. Cette concentration se maintient entre des valeurs de 7,5 à 8 g.L⁻¹ pendant les cinq mois de l'expérience. La concentration en acide heptanoïque (C7) augmente dès l'application du courant (74 mg.L⁻¹), puis chute à 25 mg.L⁻¹, augmente à 74 mg.L⁻¹ après deux mois et décroît à nouveau pour se maintenir entre 20 et 25 mg.L⁻¹. La concentration en acide propionique (C3) est comprise entre 0,68 g.L⁻¹ et 1,2 g.L⁻¹ durant l'expérience. L'acide iso-valérique (C5iso) apparaît après 35 jours à une concentration de 50 mg.L⁻¹ et augmente au cours du temps.

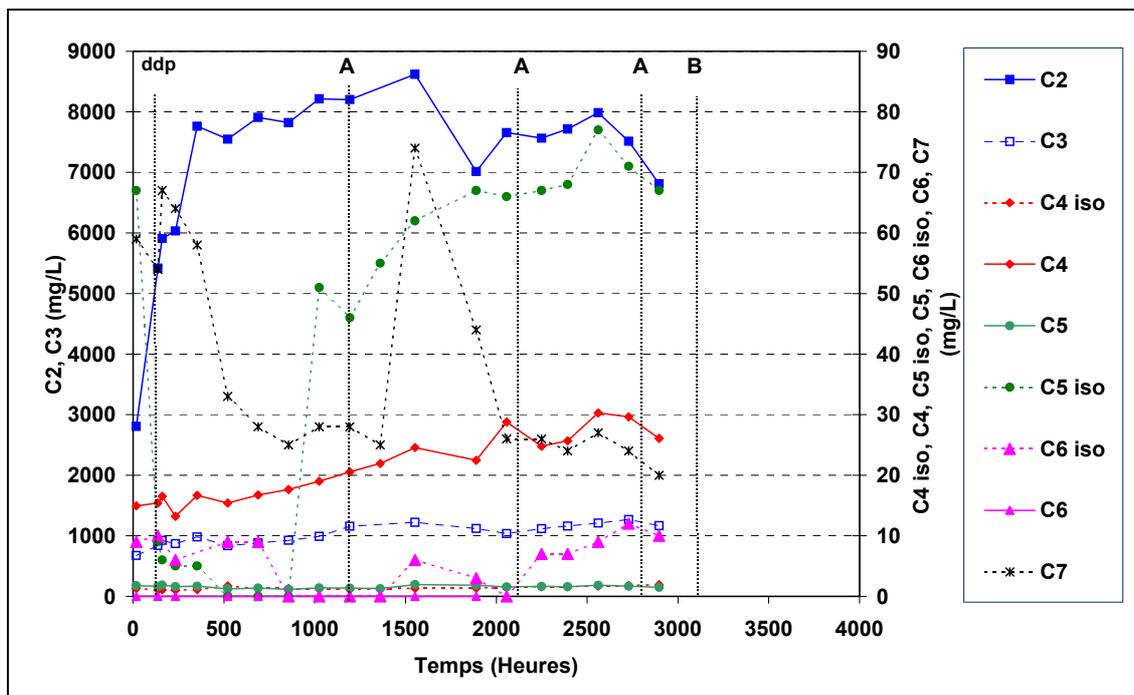


Illustration 25 - Évolution des concentrations en acides organiques dans le réacteur électro-stimulé.
 C2 : acide acétique, C3 : acide propionique, C4iso : acide isobutanoïque, C4 : acide butanoïque,
 C5iso : acide isovalérique, C5 : acide valérique, C6iso : acide isocaproïque, C6 : acide caproïque,
 C7 : acide heptanoïque.

Comme conclusion importante, il faut noter l'accumulation d'acides carboxyliques avec l'application de la ddp, comme cela fut prédit par les travaux en conditions abiotiques lorsque l'électrolyse de l'acide acétique était expérimentée. L'illustration 24 permet de s'en rendre compte, puisqu'une non production de CH₄ entraîne une accumulation

d'acétate et d'acides carboxyliques. En effet, l'application de la ddp empêche la méthanisation avec comme conséquence la non consommation d'acétate.

En ce qui concerne l'évolution des alcools, L'application d'une ddp entraîne la production d'éthanol, de propanol-1, de méthanol, de butanol-1 à des concentrations comprises entre 30 et 80 mg.L⁻¹ (ill. 26). L'iso-butanol est produit à une plus faible concentration (8 mg.L⁻¹). Lors du remplacement des électrodes (point A), les concentrations en alcools chutent rapidement à l'exception du propanol-2 dont la concentration varie entre 20 et 40 mg.L⁻¹. L'augmentation observée est à relier à la diminution de l'efficacité de l'intensité appliquée (ill. 26).

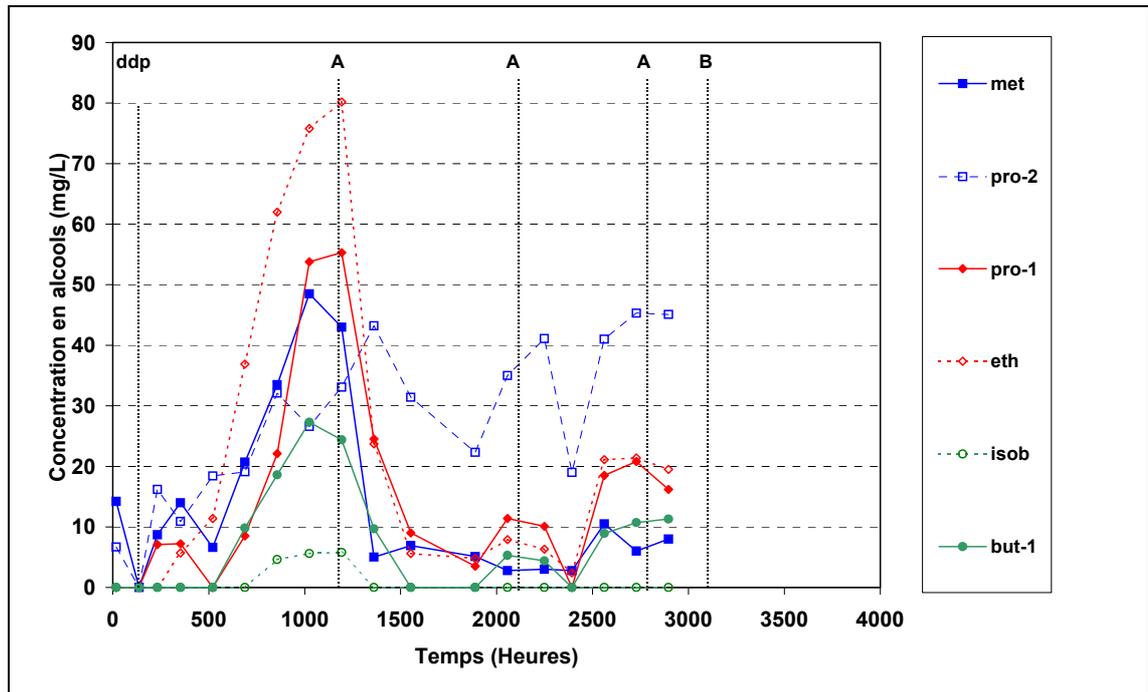


Illustration 26 - Évolution des concentrations en alcools dans le réacteur électro-stimulé.

L'application d'une ddp efficace génératrice d'une intensité, en début d'expérience entraîne une diminution du potentiel redox qui augmente ensuite lors de la non génération d'intensité (ill. 27).

Durant la période de non efficacité de l'application de la ddp (non production d'une intensité entre les électrodes), la production de tous les gaz est très faible (ill. 29).

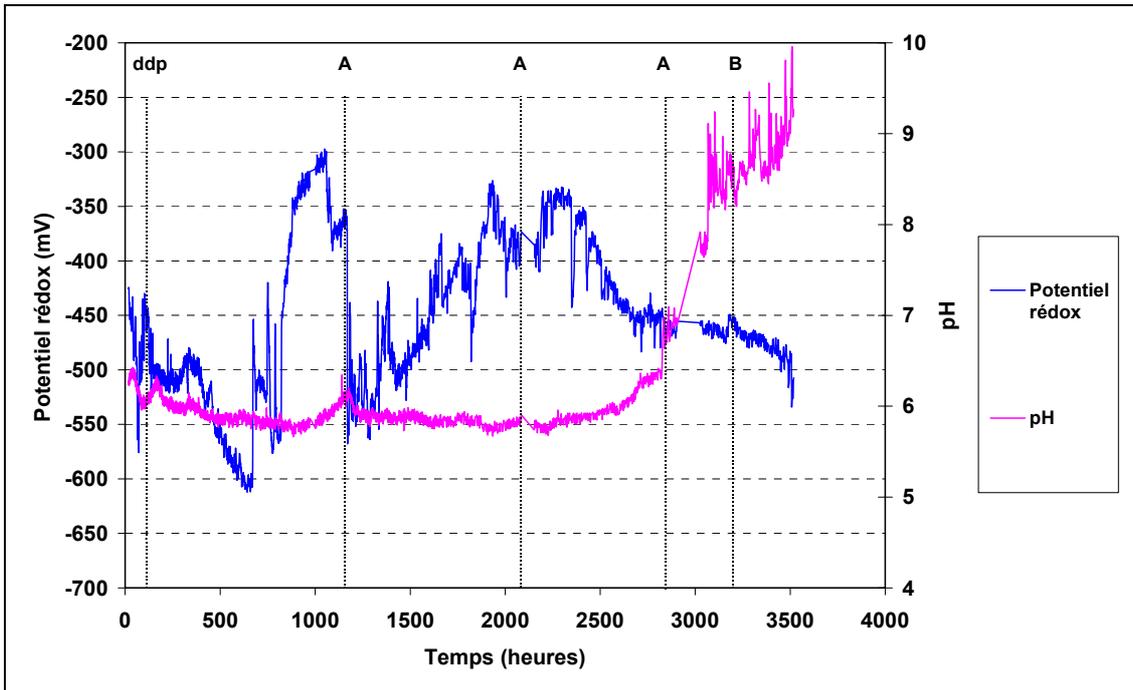


Illustration 27 - Évolution du potentiel rédox et du pH dans le réacteur électro-stimulé.

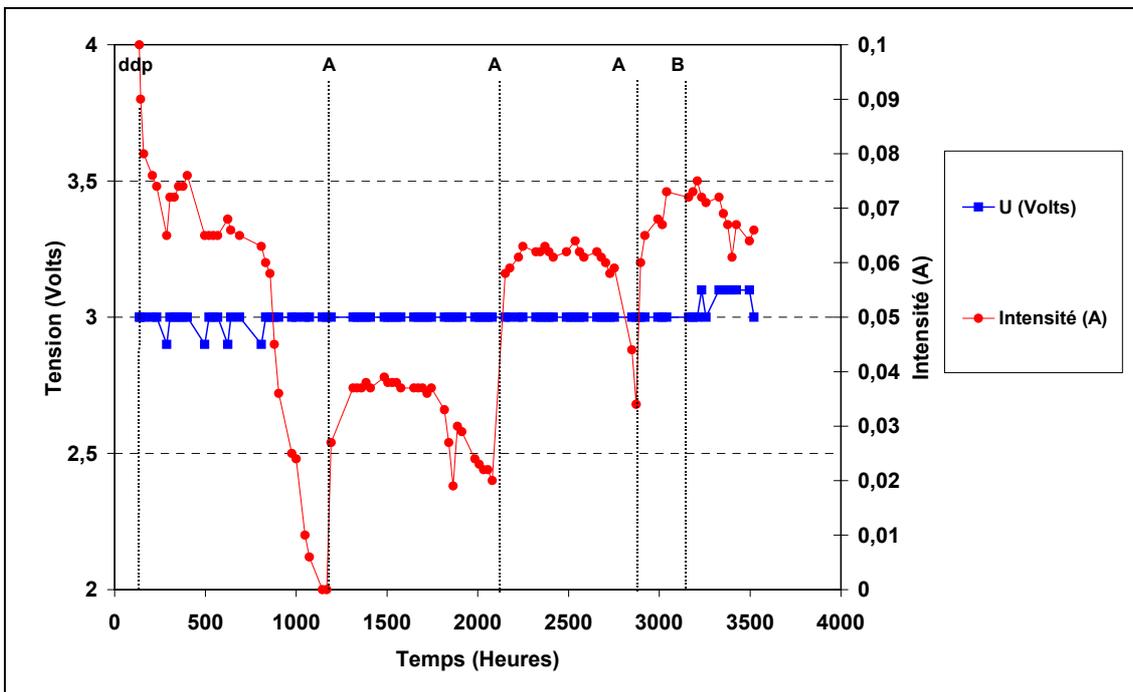


Illustration 28 - Évolution de la tension appliquée entre les électrodes (pratiquement égale à 3 V) et du courant généré dans le réacteur électro-stimulé.

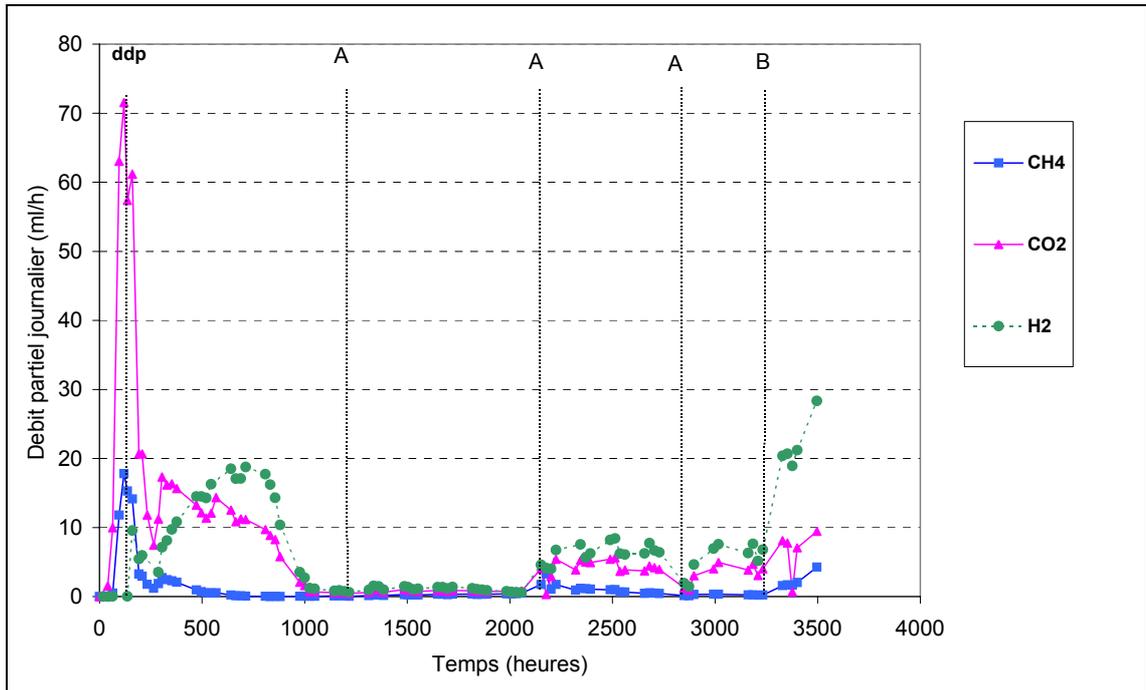


Illustration 29 - Évolution des débits partiels journaliers des trois principaux gaz durant l'expérience d'application de la ddp.

• **Les analyses sur le déchet solide et la phase liquide après traitement**

Lors de l'arrêt de l'expérience, le contenu du réacteur a été tamisé à 2 mm, afin de séparer la phase solide et la phase liquide. Le résidu solide a été placé dans une étuve à 40 °C avant analyse. L'illustration 30 montre les poids de solide et de liquide initiaux et finaux.

	Poids du déchet solide (g de matière sèche)	Poids de la phase liquide (g)
État initial	787	2 213
État final	670,3	2 118,7
Différence (g)	116,7	94,3

Illustration 30 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et liquide après électro-stimulation.

Sur le déchet brut séché à 40 °C, des analyses élémentaires ont été effectuées (ill. 31). Une lixiviation 24 heures a été réalisée sur le déchet après traitement (ill. 32). Les concentrations en carbonates et en bicarbonates ont été calculées à partir de l'alcalinité et peuvent avoir été surestimées (ce calcul peut prendre en compte des acides organiques faibles lorsque le COT est fort).

Le déchet libère 10 g.kg⁻¹ de bicarbonates et 8 g.kg⁻¹ de carbone organique total (COT).

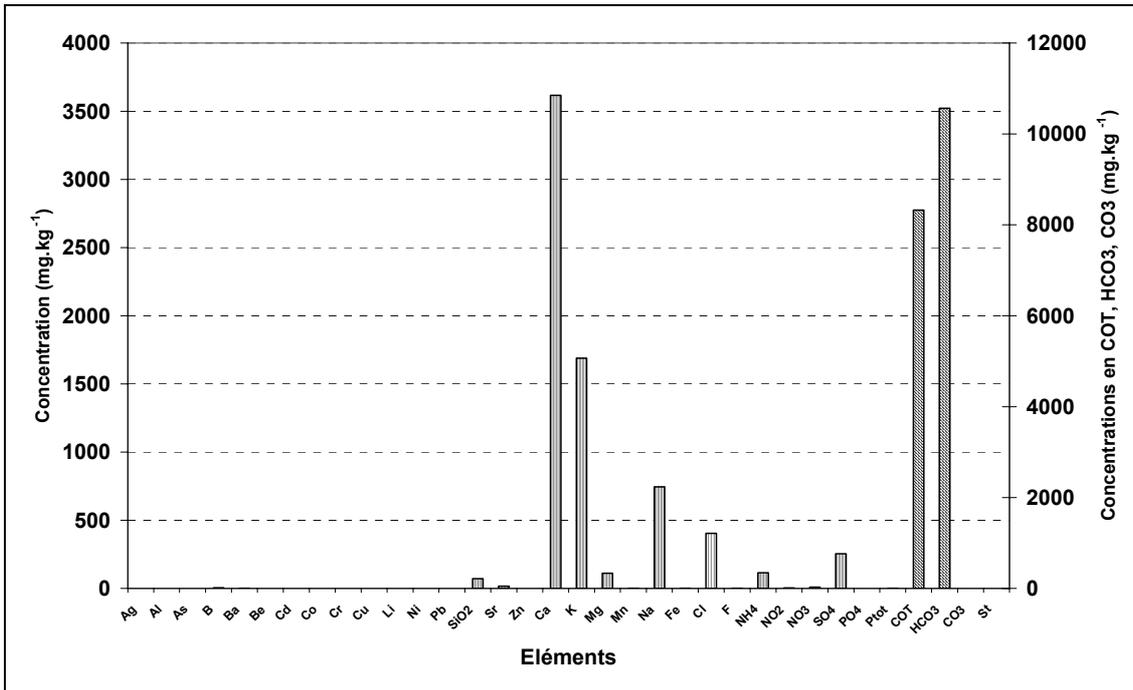


Illustration 31 - Concentrations en métaux, en composés chimiques dans le lixiviat du déchet après traitement. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.

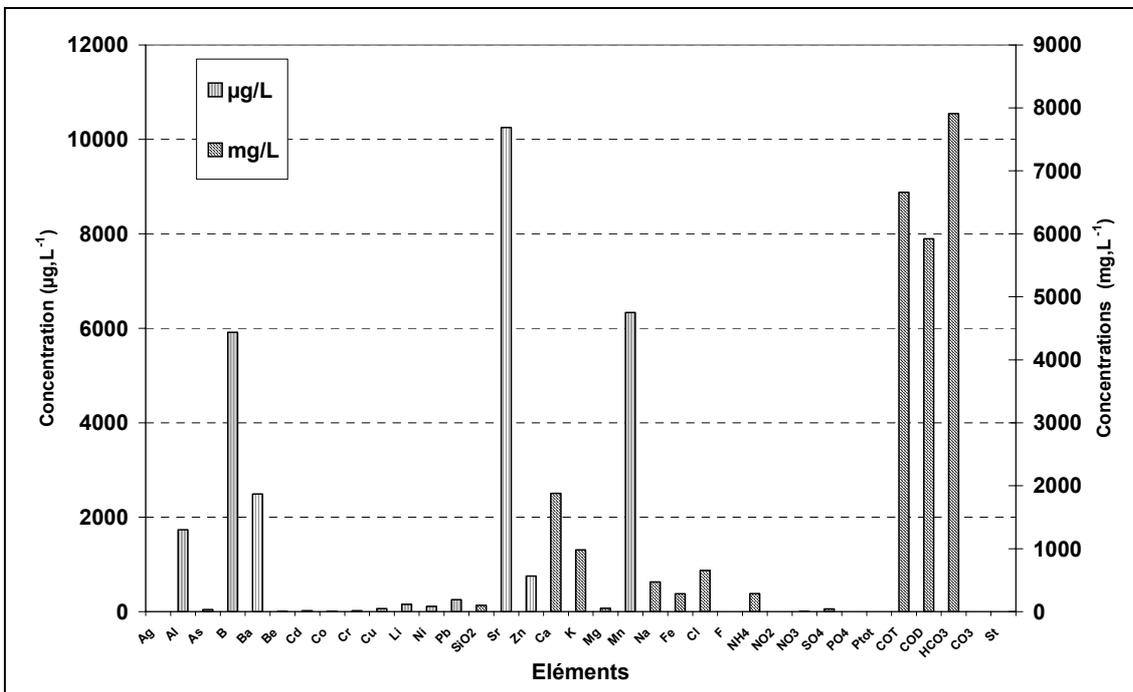


Illustration 32 - Concentrations des éléments métalliques et chimiques dans la phase liquide après traitement.

Une comparaison entre les teneurs en carbone et en soufre, avant et après traitement, montre une diminution du rapport carbone organique sur carbone total et de la teneur en soufre (ill. 33).

Élément (% en poids/poids)	Teneur (déchet brut)	Teneur (déchet final)	Teneur dans le lixiviat du déchet solide final (mg.kg ⁻¹)	Teneur dans la phase liquide (mg.L ⁻¹)
Carbone total (%)	13,2	15,5	-	-
Carbone organique (%)	12,9	14,1	-	-
Rapport C _{organique} /C _{total}	0,977	0,909	-	-
Soufre total (%)	0,84	0,67	-	-
Carbone Organique total (COT)	-	-	8 322	6 660
Carbone Organique Dissous (COD)	-	-	-	5 920
Bicarbonates (HCO ₃ ⁻)	-	-	10 565	7 909
Carbonates (CO ₃ ²⁻)	-	-	< 30	< 5
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	-	-	248	42,1

Illustration 33 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après électro-stimulation et dans la phase liquide après électro-stimulation. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.

Conclusions

- L'application d'une ddp de 3 volts entraîne la production immédiate d'H₂ corrélée à une chute de la production de CH₄. La production de CO₂ ne semble pas être affectée par l'application d'une ddp.
- La production d'H₂ est liée à l'intensité générée par l'application de la ddp. Une intensité minimale de 70 mA est nécessaire pour la production d'H₂.
- L'application d'une ddp efficace en termes de génération d'intensité inhibe la production de CH₄.
- L'application du courant électrique entraîne l'accumulation d'une quantité importante d'acides carboxyliques (12 à 13 g.L⁻¹).

4.2.4. La comparaison entre la production de méthane par évolution naturelle et la production d'hydrogène par application d'une ddp à partir de déchets maturés

La comparaison de deux expériences met en évidence une différence importante dans la concentration en acides carboxyliques. Durant la phase de sulfuro-production (production d'H₂S) de l'expérience sans ddp et durant toute l'expérience avec ddp les concentrations en acides carboxyliques sont très importantes, alors qu'elles s'annulent lors de la phase de méthanogénèse. La méthanisation semble être le seul phénomène qui consomme rapidement les acides carboxyliques comme cela est mis en évidence par l'illustration 9.

L'illustration 34 présente les volumes cumulés de biogaz produits lors des deux expériences. Dans le cas du réacteur en condition méthanogénique (témoin), trois phases sont mises en évidence :

- une première phase qui correspond au démarrage de la production de méthane. Le volume de gaz produit est de 10,8 L après 200 heures d'incubation ;
- une deuxième phase de faible production de biogaz qui correspond à la phase de sulfuro-production ;
- une troisième phase qui correspond à la méthanogénèse. Une augmentation exponentielle est suivie d'un ralentissement probablement dû à une moindre disponibilité de substrats organiques.

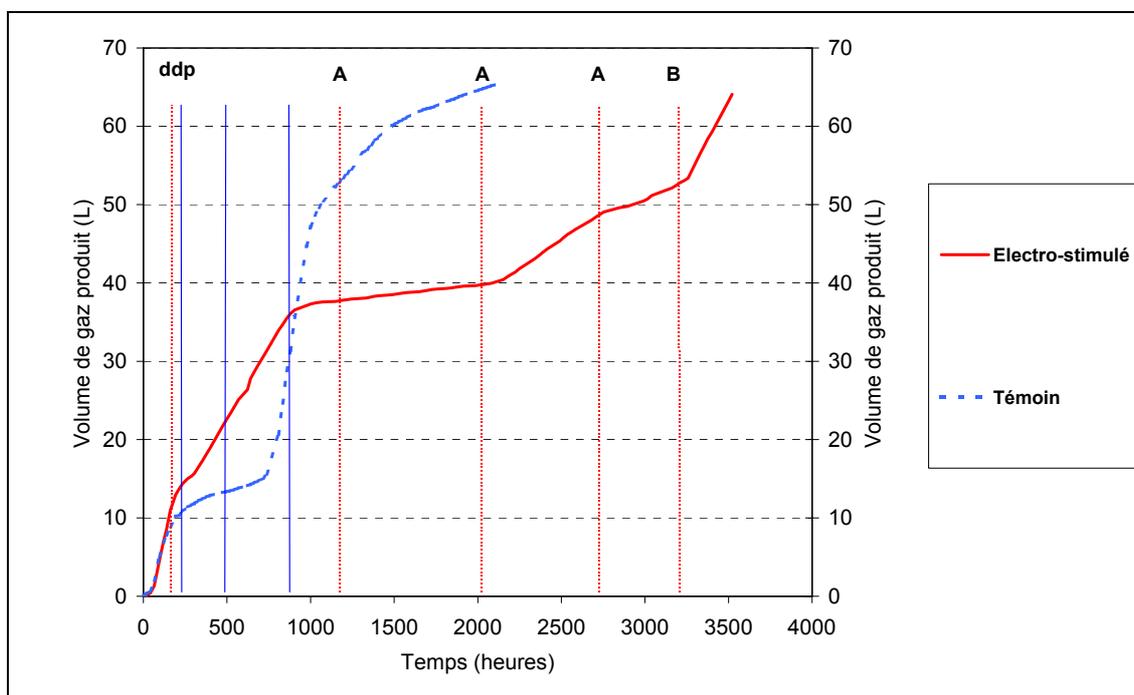


Illustration 34 - Volume de gaz produit en condition méthanogénique et par électro-stimulation.

Dans le cas de l'électro-stimulation, le volume de gaz produit augmente exponentiellement durant 41 jours, puis ralentit durant 41 jours. La production de gaz reprend lors du second remplacement des électrodes en carbone graphite.

Les vitesses de production de gaz par méthanisation et par électro-stimulation, sont reportées sur l'illustration 35. En début d'expérience, entre 0 et 70 heures (la ddp n'est pas encore appliquée dans le réacteur d'électro-stimulation), les vitesses de production de biogaz sont similaires (80 à 88 mL.h⁻¹), ce qui signifie que le déchet semble homogène dans les deux réacteurs.

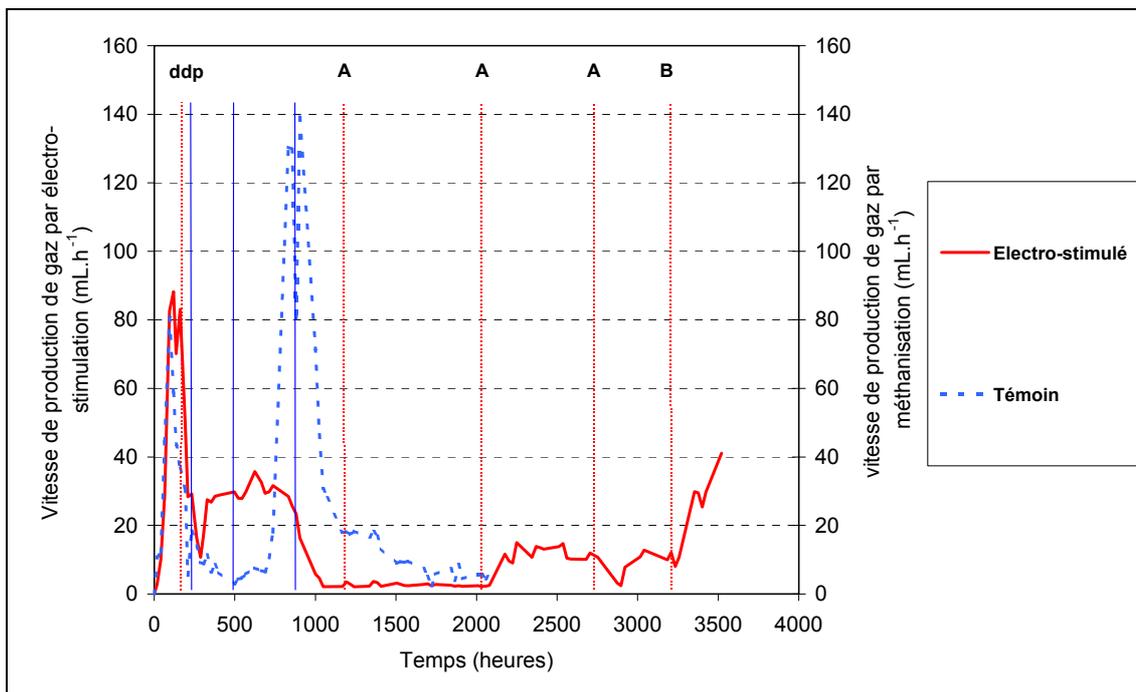


Illustration 35 - Comparaison des vitesses de production de gaz par méthanisation et par électro-stimulation.

La vitesse de production de gaz durant la méthanisation est élevée en début d'expérience (100 mL.h^{-1}) puis décroît lors de la phase de sulfuro-production et augmente à nouveau lors de la reprise de la méthanisation (180 mL.h^{-1}). Ensuite, cette vitesse décroît jusqu'à une valeur de $5,3 \text{ mL.h}^{-1}$.

La vitesse de production de biogaz durant l'électro-stimulation est de 27 à 35 mL.h^{-1} durant la période comprise entre l'application de la ddp et le premier changement des électrodes en carbone graphite. Ensuite, cette vitesse est très faible ($2,3 \text{ mL.h}^{-1}$). Elle augmente à nouveau lors du deuxième changement d'électrodes (10 à 15 mL.h^{-1}). Enfin, le remplacement des électrodes en carbone graphite par des électrodes en titane recouvertes de platine semble entraîner une augmentation de la vitesse de production de gaz (41 mL.h^{-1}). Ces évolutions de production d'hydrogène, lors de l'électro-stimulation, sont corrélées à l'efficacité de génération du courant.

Les débits partiels du méthane, de l'hydrogène et du CO_2 ont été déterminés et leur évolution est représentée sur l'illustration 36. Dans le cas de l'électro-stimulation, les vitesses de production d'hydrogène et de CO_2 sont similaires et de l'ordre de 16 à 17 mL.h^{-1} (280 et 860 h) et de 5 à 7 mL.h^{-1} (entre les deux changements d'électrodes). Le remplacement des électrodes en carbone graphite par des électrodes en titane platiné (point B) semble entraîner une augmentation de la vitesse de production d'hydrogène. En effet, la vitesse de production d'hydrogène est de 40 mL.h^{-1} en fin d'expérience.

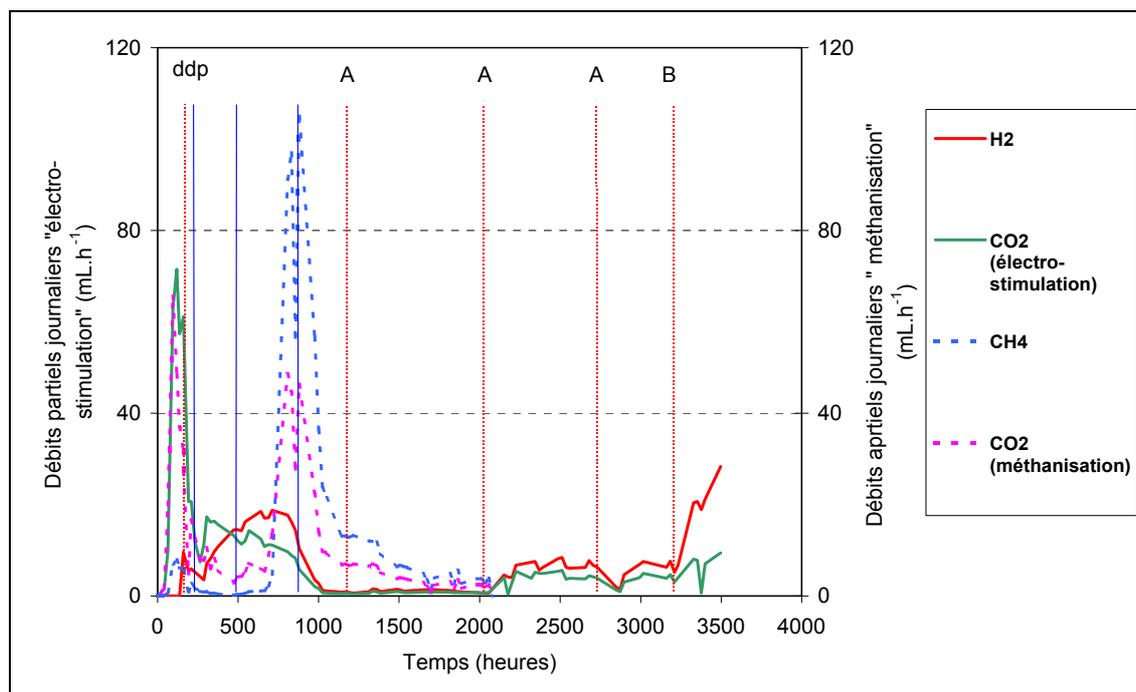


Illustration 36 - Comparaison des débits partiels de production du méthane et du CO₂ en conditions méthanogéniques, de l'H₂ et du CO₂ en conditions d'électro-stimulation.

Les pourcentages de carbone dans le déchet brut, dans le déchet après méthanogénèse et dans le déchet après électro-stimulation ont été comparés (ill. 37).

Élément (% en poids/poids)	Teneur dans le déchet brut	Teneur dans le déchet final	
		Réacteur méthanogénèse	Réacteur Electro- stimulation
Carbone total (%)	13,2	20,9	15,5
Carbone organique (%)	12,9	19,5	14,1
Rapport C _{organique} /C _{total}	0,977	0,933	0,909
Soufre total (%)	0,84	0,71	0,67

Illustration 37 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après électro-stimulation. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.

Après électro-stimulation, le déchet semble contenir une charge organique plus faible que le déchet après méthanogénèse par comparaison des rapports C_{organique}/C_{total}. L'illustration 38 compare les deux réacteurs, en volume de gaz sortant des réacteurs.

Réacteur	Age du déchet au démarrage (h)	Temps de fonctionnement (h)	Volume produit (ml)			
			CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂ + CH ₄ +H ₂
Méthanogénèse	0	2 150	27 874	33 971	17	61 862
Électro-stimulation	0	2 150	17 173	2 589	11 643	31 405

Illustration 38 - Volume de CO₂ de CH₄ et de H₂ à 2 150 h sur les réacteurs : méthanogénèse et électro-stimulation.

Malgré l'efficacité partielle de l'électro-stimulation, le volume de méthane produit est faible par rapport à celui produit de la méthanogénèse. De plus, une diminution du volume de CO₂ est aussi observée en condition d'électro-stimulation. Il est probable qu'une partie du CO₂ produit ait été piégée sous forme de carbonates.

4.2.5. L'analyse des populations bactériennes

a) L'inventaire des populations bactériennes

Cet inventaire bactérien en *Bacteria* et *Archea* a été réalisé sur un échantillon de déchets prélevé dans le réacteur « électro-stimulation » en début d'expérience (T0) et en considérant que les réacteurs sont identiques. Pour mémoire, deux bactéries sont considérées comme espèces d'un même genre, si elles présentent des séquences du gène de l'ARNr 16S identiques à plus de 97 %. L'objectif de cet inventaire était de mettre en évidence les populations bactériennes intervenant dans le processus de méthanogénèse et celui d'électro-stimulation.

• Les *Bacteria*

Une librairie de clones des gènes codant pour l'ARNr 16S des *Bacteria* a été construite et les 41 clones analysés par CE-SSCP ont été classés en 12 groupes, chacun des groupes ayant un profil SSCP unique. Un clone correspondant à chacun de ces 12 profils a été séquencé.

L'analyse comparative des séquences d'ARNr 16S montre que la grande majorité des clones est affiliée aux Firmicutes (bactéries Gram +) :

- huit clones sont apparentés au genre anaérobie *Clostridium*. Seul le clone HyB8 peut être identifié au niveau de l'espèce : c'est une souche de *Clostridium thermocellum* (99 % d'identité sur la séquence d'ARNr 16S), microorganisme thermophile et cellulolytique qui produit de l'éthanol à partir de la cellulose. Les autres clones sont phylogénétiquement éloignés d'espèces connues et représentent probablement de nouvelles espèces de *Clostridium*. Les microorganismes de ce genre sont des bactéries sporulantes (résistance au stress), anaérobie, fermentaires et cellulolytiques, parfois thermophiles. Ils sont capables de produire de l'hydrogène, du CO₂, des Acides Gras Volatiles (AGV) et des alcools à partir de glucose. Ce type de microorganismes est très souvent retrouvé dans les bioréacteurs. Il est intéressant de noter que les clones HyB8, HyB14 et HyB30 font partie d'un groupe phylogénétique incluant des clones issus d'un réacteur méthanogène et identifiés comme étant directement impliqués dans la dégradation de la cellulose, ainsi qu'une souche cellulolytique de *Clostridium* isolée d'un réacteur méthanogène thermophile. De plus, les clones HyB1 et HyB28 sont proches (95 % d'identité) d'un clone issu d'un bioréacteur opérant à 54 °C ;
- le clone HyB9 est proche de l'espèce *Bacillus silvestris* (97 % d'identité) et le clone HyB5 est aussi apparenté aux *Bacillus*. Les espèces de ce genre sont sporulantes, aérobie stricte ou facultatives, thermophiles ou non. Certaines sont capables de produire de l'hydrogène.

Les clones HyB24 et HyB25 sont éloignés de bactéries connues, les moins éloignées étant les espèces du genre *Petrotoga*, microorganismes anaérobies stricts, fermentaires et thermophiles généralement isolés de puits de pétrole. Ils sont fermentaires et produisent de l'acétate, de l'hydrogène et du CO₂. Leur croissance est inhibée par la présence d'hydrogène. Cette inhibition peut être levée en présence de composés soufrés qu'ils réduisent en H₂S.

• Les *Archaea*

Une librairie de clones des gènes codant pour l'ARNr 16S des *Archaea* a été construite et 39 clones analysés par SSCP ont été classés en 11 groupes selon leur profil SSCP.

Les analyses phylogénétiques des séquences d'ARNr 16S montrent la présence de deux bactéries méthanogènes thermophiles, *Methanosarcina thermophila* et *Methanoculleus thermophilus*, bactéries communément retrouvées dans des bioréacteurs thermophiles anaérobies.

Cependant, quatre séquences affiliées au domaine des *Bacteria* sont aussi détectées dans cette librairie de clones. La spécificité du couple d'amorce 109F/1406R n'est donc pas suffisante pour identifier uniquement des *Archaea*.

b) Évolution des populations bactériennes

L'évolution au cours du temps des populations bactériennes a été suivie par CE-SSCP en conditions d'électro-stimulation et en conditions méthanogénique. Pour chaque réacteur, deux suivis indépendants ont été menés en parallèle afin de suivre d'une part la population des *Bacteria* et d'autre part celle des *Archaea* dont font partie les bactéries méthanogènes.

Chaque pic individualisé correspond à une séquence d'ARNr 16S, indiquant donc la présence d'une espèce bactérienne dans l'échantillon. L'assignation d'un pic (donc une bactérie) à un clone (donc une séquence d'ARNr 16S) permet ainsi d'identifier les espèces bactériennes révélées à T0 par CE-SSCP.

• L'évolution des populations en conditions d'électro-stimulation

Domaine *Bacteria* (ill. 39)

La comparaison des profils SSCP des clones avec le profil obtenu pour le réacteur R3 à T0 montre que la majorité des pics observés peut être attribuée à un clone.

- Le profil SSCP montre à T0 une grande diversité de séquences d'ARNr 16S, donc de la population de *Bacteria*, dominée par quatre séquences (Pics A, B, C et D). Les clones identifiés dans cette région du profil sont affiliés au genre *Clostridium* ou à des clones issus de réacteurs. Ces microorganismes fermentaires sont impliqués dans la dégradation de la matière organique.

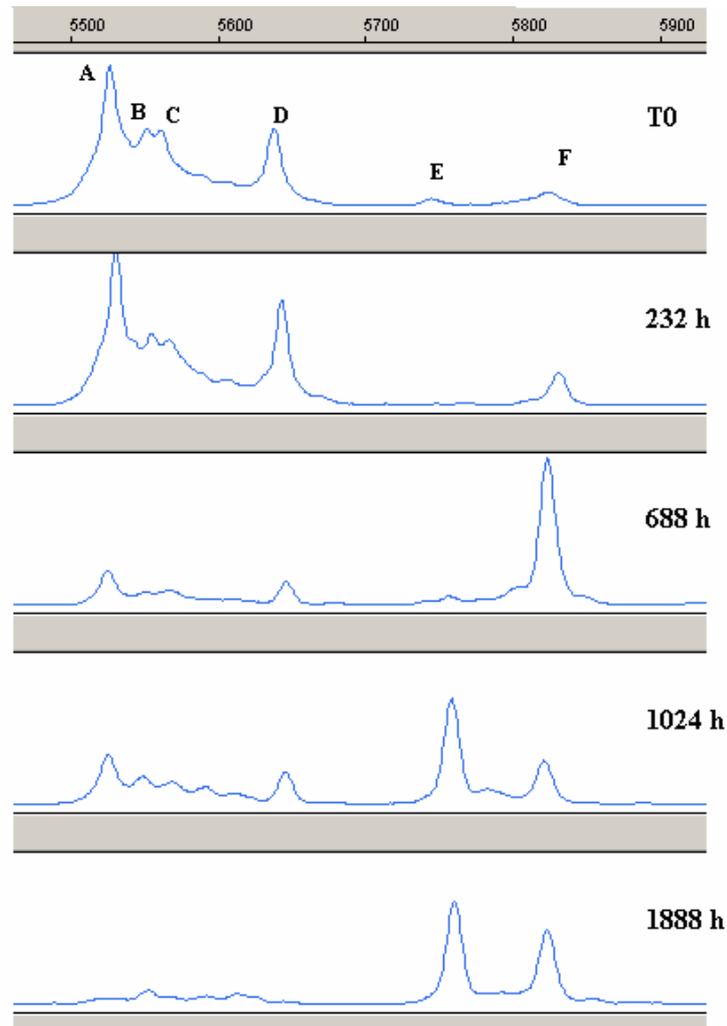


Illustration 39 - Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des population du domaine des Bacteria en condition d'électro-stimulation.

- Cette population évolue dès 232 heures d'incubation, avec l'émergence d'une séquence (Pic F) qui était très minoritaire à T0. L'aire de ce pic augmente régulièrement, jusqu'à ce qu'il soit largement majoritaire à 688 heures. Cette séquence s'apparente au genre *Bacillus* sans toutefois être identifiée au niveau de l'espèce. Certaines espèces de ce genre sont hydrogénotrophes et peuvent donc être impliquées dans la production d'hydrogène observée à cette période. Dès 856 heures, le ratio entre le pic F et les autres diminue et une nouvelle séquence (Pic E), très minoritaire à T0, apparaît pour devenir dominante à 1 024 heures. Cette période correspond à une chute brutale du courant et de la production d'hydrogène. La séquence E correspond à celle du clone HyWB24, cependant les différences avec les séquences les plus proches (9 % avec le genre *Petrotoga*) ne permet pas d'identifier le genre bactérien correspondant. Toutefois, elle appartient à la famille des Thermotogales, microorganismes capables de produire de l'hydrogène par fermentation de substrats carbonés (glucose) et connus pour être inhibés par des

quantités élevées d'hydrogène et qui trouveraient donc à cette période de faible pression en hydrogène des conditions favorables à leur développement.

- La population bactérienne se stabilise ensuite et les deux séquences (Pics E et F) restent dominantes jusqu'à la fin du suivi (2 056 heures).

Les espèces bactériennes correspondant aux séquences E et F jouent donc un rôle prépondérant dans le réacteur électro-stimulé. Les différences phylogénétiques avec les séquences les plus proches sont toutefois trop importantes pour les identifier au niveau de l'espèce. Elles représentent probablement des espèces ou genres encore non caractérisés à ce jour. Leur métabolisme reste donc largement inconnu et seules des hypothèses sont possibles quant à leur rôle dans le réacteur.

Domaine *Archaea* (ill. 40)

La population mise en évidence dans le réacteur en condition d'électro-stimulation à T0 avec les amorces ciblant les *Archaea* apparaît moins diverse que la population de *Bacteria* et montre une évolution très marquée.

À noter que, comme pour le couple d'amorces 109F/1406R, la spécificité des amorces SSCP utilisées pour les *Archaea* n'est pas suffisante pour identifier uniquement des *Archaea*. En effet, le groupe de pics migrant entre 6 300 et 6 500 correspond aux quatre séquences de *Bacteria* identifiées dans l'inventaire bactérien avec les amorces 109F et 1406R.

La séquence dominante à T0 (**Pic 1**) est presque inexistante à 232 heures puis réapparaît à 352 heures pour rester largement dominante de 520 à 856 heures lorsque le réacteur est en production d'hydrogène. Le **Pic 1** est ensuite minoritaire lorsque la production d'hydrogène chute, puis de nouveau dominant de 1 552 à 2 056 heures en période de production d'hydrogène. Ce pic n'a pas été identifié lors de l'inventaire bactérien et nous n'avons donc pas d'information sur le métabolisme de la bactérie correspondante. Toutefois, son évolution est corrélée aux fluctuations d'hydrogène dans le réacteur. Elle pourrait donc correspondre à une bactérie impliquée dans le métabolisme de l'hydrogène.

Le **Pic 2** correspond à la bactérie méthanogène acétoclastique et thermophile *Methanosarcina thermophila* qui est faiblement représentée jusqu'à 232 heures.

À partir de 232 heures, des séquences absentes à T0 apparaissent (**Pic 3**, puis **4**). À 1 024 heures, le Pic 4 domine le profil au détriment du Pic 1. Ces bactéries pourraient consommer l'hydrogène produit, mais elles n'ont pas été identifiées lors de l'inventaire bactérien.

Une séquence (**Pic 5**) non détectée jusqu'alors devient dominante à 1 360 heures au détriment de la séquence 4 et reste bien représentée jusqu'à la fin du suivi SSCP (2 056 h). Cette séquence correspond à la bactérie méthanogène hydrogénotrophe et thermophile *Methanoculleus thermophilus*. Sa présence est corrélée avec la production de méthane dans le réacteur R3.

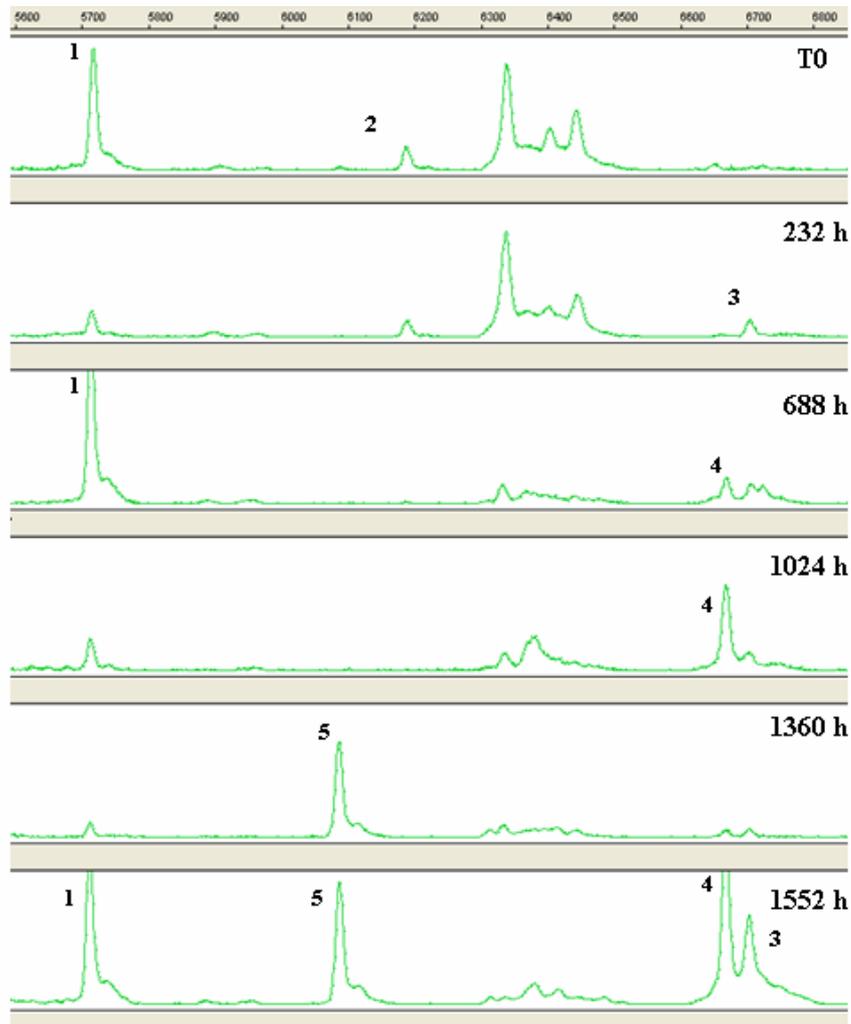


Illustration 40 - Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des populations du domaine des Archaea en condition d'électro-stimulation.

À 1 552 heures, les séquences 1 et 4 apparaissent de nouveau. Ce profil de 4 pics (1, 3, 4, 5) largement représenté reste stable jusqu'à la fin du suivi (2 056 heures).

Étant donné que la production d'hydrogène dans le réacteur électro-stimulé n'est pas naturelle mais provoquée, la présence de *bacteria* et d'*archaea* lors de la production d' H_2 indiquerait que ce sont des bactéries et *archaea* évoluant dans un environnement hydrogène en le consommant et non en le produisant (pics E et F, 3 et 4).

• L'évolution des populations en conditions méthanogéniques

Domaine *Bacteria* (ill. 41)

D'un point de vue qualitatif, les microorganismes présents dans le réacteur électro-stimulé sont également présents dans le réacteur en méthanogénèse : pics A, C, D, E et F. À noter également une évolution similaire dans ces réacteurs de la population

fermentaire de *Clostridium* sp. correspondant au **pic A** : ce pic est dominant en début d'incubation, puis, après 352 heures pour R1, son ratio par rapport aux autres pics diminue.

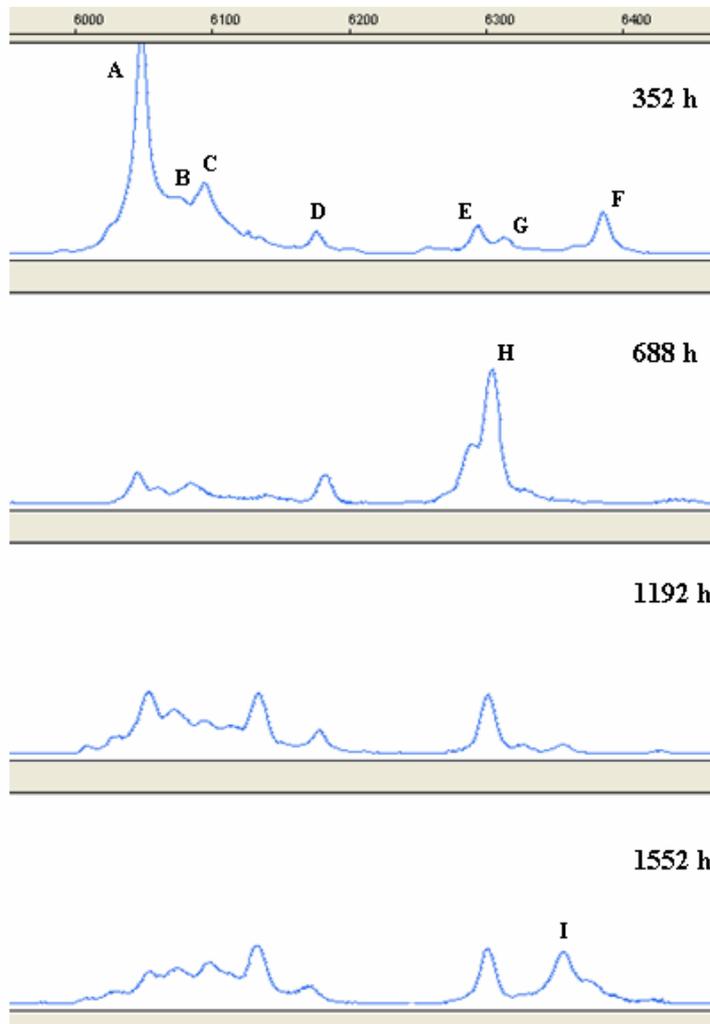


Illustration 41 - Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des populations du domaine des Bacteria en condition de méthanogénèse.

Cependant, les conditions au sein de ces deux réacteurs étant très différentes, l'évolution globale des populations dans le réacteur en condition méthanogénétique diffère de celle du réacteur électro-stimulé :

- si la population de *Bacillus* sp. (**Pic F**) apparaît bien à un peu plus de 10 jours d'incubation (352 heures), elle disparaît dès 520 heures, contrairement au réacteur électro-stimulé (R3) où elle devient dominante. Il est possible que la présence de *Bacillus* dans le réacteur électro-stimulé soit liée à la production d' H_2 ;
- des bactéries affiliées aux Thermotogales sont ici présentes dès 352 heures (**Pics E** et **G**). Elles sont probablement responsables de l'accumulation d' H_2S entre 192 et 472 heures dans le réacteur en condition méthanogénétique. En effet, certaines

Thermotogales sont également capables de produire de l' H_2S par réduction de composés inorganiques soufrés (soufre élémentaire ou thiosulfate). La production d' H_2S ne serait donc pas due à une réduction du sulfate, aucun des pics majoritaires durant cette période ne correspondant à une bactérie sulfato-réductrice ;

- à 688 heures, le réacteur est en condition de production de méthane. Le **Pic H** majoritaire correspond également à une Thermotogale. Il se maintient jusqu'à la fin du suivi (2 056 h). À 1 552 heures, le **Pic I** apparaît ; ce pic n'a pas été identifié lors de l'inventaire bactérien, probablement parce que les bactéries correspondantes étaient largement minoritaires à T0. Le profil SSCP n'évolue quasiment plus jusqu'à la fin du suivi (2 056 h). Cette stabilisation de la population de *Bacteria* a lieu alors que le réacteur a atteint une période de stabilisation en méthanogénèse.

Domaine *Archaea* (ill. 42)

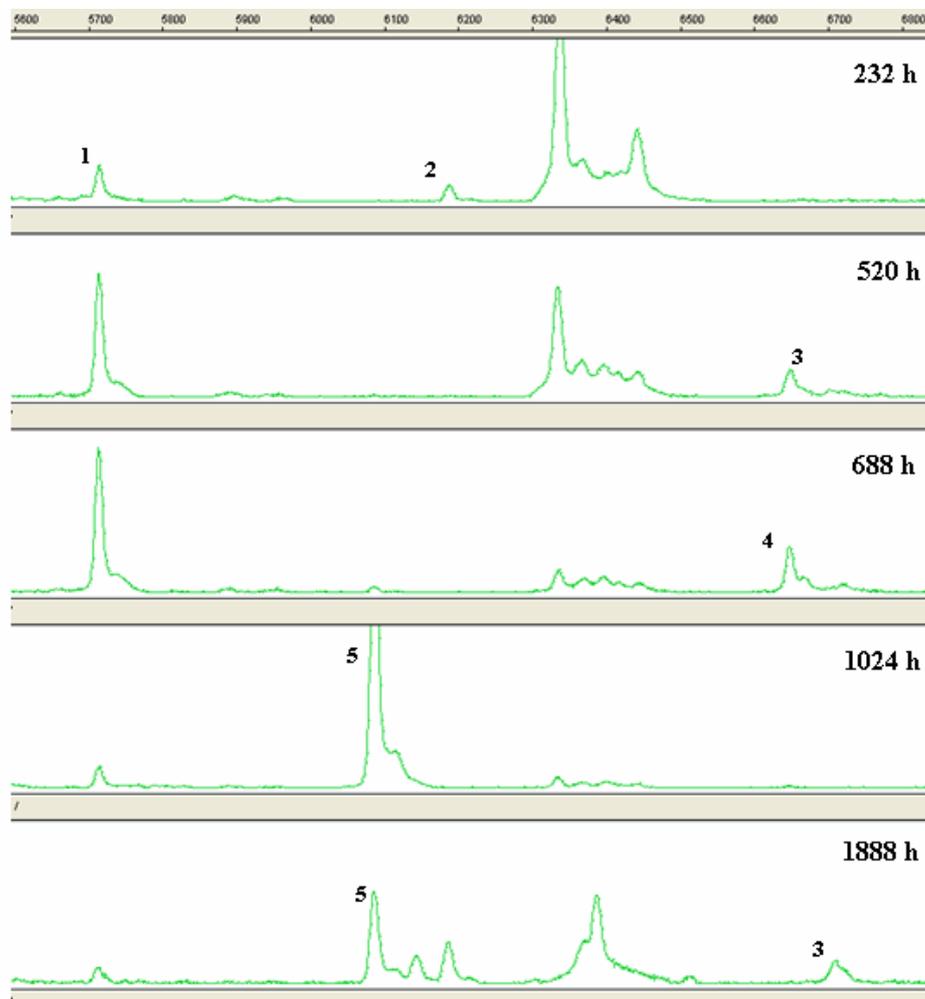


Illustration 42 - Comparaison par CE-SSCP de l'évolution des populations du domaine des Archaea en condition de méthanogénèse.

La population mise en évidence dans le réacteur en condition méthanogénique est semblable à celle qui s'est développée dans le réacteur électro-stimulé.

On remarque ici que la population correspondant au **Pic 1** et non identifiée se développe jusqu'à 688 heures où elle domine le profil. Puis, dès 856 heures, le **Pic 5** correspondant à l'espèce méthanogène *Methanoculleus thermophilus* est largement dominant. Ce pic domine le profil jusqu'à 1 552 heures et reste présent jusqu'à la fin du suivi (2 056 h). Toute cette période (856 à 2 056 h) correspond à la phase de stabilisation en méthanogénèse. *M. thermophilus* est donc l'espèce responsable de la production de méthane dans ce réacteur.

Conclusions

La comparaison entre la maturation des déchets ménagers par méthanisation et par électro-stimulation met en évidence :

- que les productions de CH₄ et de CO₂ sont plus faibles par électro-stimulation ;
- que la production d'H₂ n'est visible qu'en présence d'une application de ddp ;
- que les volumes cumulés de production de gaz sur la même durée de l'expérience sont plus faibles en conditions d'électro-stimulation. Il faut cependant tenir compte du fait que l'application du courant n'a pas été efficace (intensité > 70 mA) sur la totalité de la période considérée.

L'inventaire bactérien réalisé sur le déchet brut met en évidence des bactéries apparentée au genre *Clostridium* et des bactéries méthanogènes (*Methanosarcina thermophila* et *Methanoculleus thermophilus*).

Lorsque le réacteur est en condition méthanogénique, *Methanocellus thermophilus* ont été identifiées comme étant les espèces bactériennes responsables de la production de méthane. De même, en conditions d'électro-stimulation inefficace, la production de méthane observée est corrélée à l'apparition des espèces bactériennes *Methanosarcina thermophila* et *Methanoculleus thermophilus*.

4.3. LES SOURCES ALTERNATIVES DE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR BLOCAGE DE L'ACTIVITÉ DES BACTÉRIES MÉTHANOGENÈS

4.3.1. L'influence d'un ajout de limaille de fer

De la limaille de fer (ou fer zéro-valent) a été ajoutée dans un réacteur après le démarrage de la méthanogénèse (ill. 43 et 44).

Évènement	Nature de l'intervention
A	Ajout de 10 g de limaille de fer (2 mm)
B	Ouverture du réacteur (homogénéisation manuelle)
C	Ajout de 22 g de limaille de fer (0,5 mm)
D	Ajout de 150 g de limaille de fer (1 mm)

Illustration 43 - Interventions réalisées sur le réacteur.

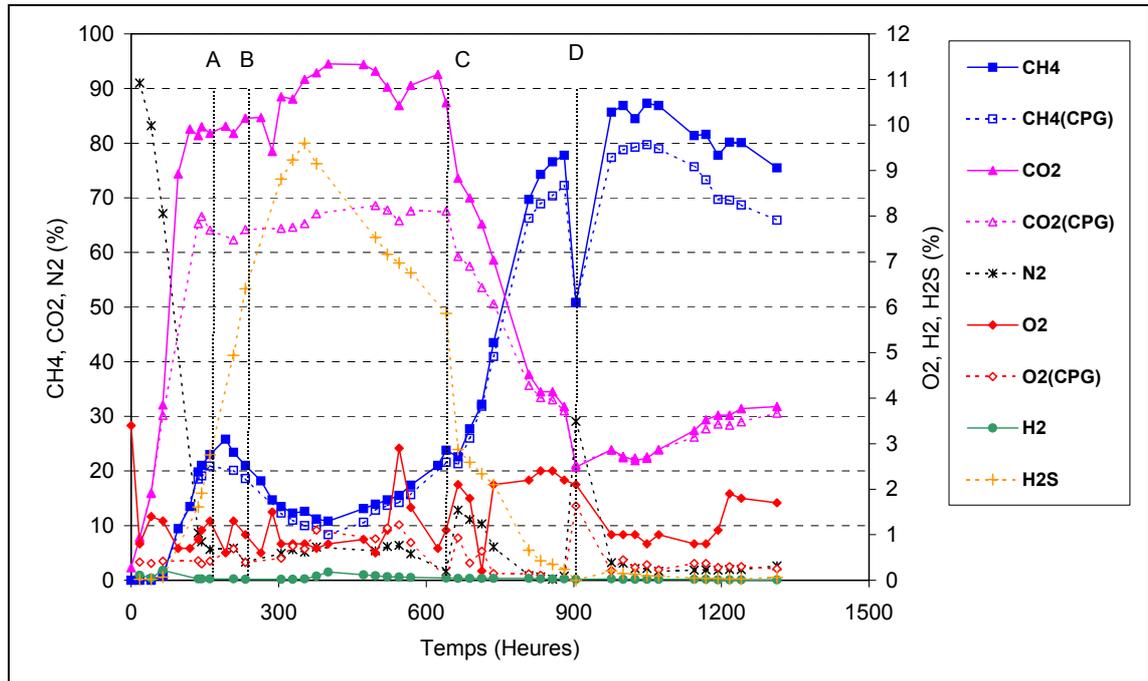


Illustration 44 - Influence de l'ajout de limaille de fer sur la production d'hydrogène.

- Évènement A :** l'ajout de 10 g de limaille de fer (évènement A) et l'homogénéisation qui a suivi (évènement B) ne semblent pas avoir une influence sur l'activité bactérienne au sein du déchet. En effet, comme dans le réacteur en conditions méthanogénique, une production d'H₂S est observée entre 192 et 623 heures, entraînant une diminution du pourcentage de méthane dans la phase gazeuse. De l'acide acétique est produit en concentration de 6 g.L⁻¹ dès le début de l'expérience et se maintient à une concentration de 7 à 8 g.L⁻¹ durant 600 heures. L'acide acétique chute rapidement pour devenir négligeable après 900 heures d'incubation (ill. 45). Une production de méthanol et de propanol-2 est observée après l'ouverture du réacteur mais chute après addition de limaille (ill. 46).
- Évènement C :** l'ajout de 22 g de limaille de fer supplémentaire avec une granulométrie quatre fois plus fine entraîne une reprise plus rapide de l'activité méthanogénique. La phase gazeuse est composée de 77,8 % de CH₄ et de 31 % de CO₂ après 36 jours (880 h). Le pourcentage de méthane est un peu plus élevé qu'en condition méthanogénique (Témoin). Cet ajout a eu pour effet de faire chuter le potentiel redox à - 750 mV/AgCl pendant plusieurs jours puis le potentiel est remonté à - 550 mV/AgCl (ill. 47). En effet, l'ajout de Fe⁰ crée rapidement des conditions plus réductrices, grâce à la corrosion du Fe⁰ en Fe²⁺ (E°(Fe²⁺/Fe = -440 mV/ENH, soit environ -650 mV/AgCl)). Le potentiel redox du système chute et rend la méthanisation plus aisée.
- Évènement D :** l'ajout de 150 g de limaille entraîne une augmentation du pourcentage de méthane dans la phase gazeuse (88 % CH₄, 23 % CO₂). Le potentiel redox décroît doucement de -550 à -650 mV.

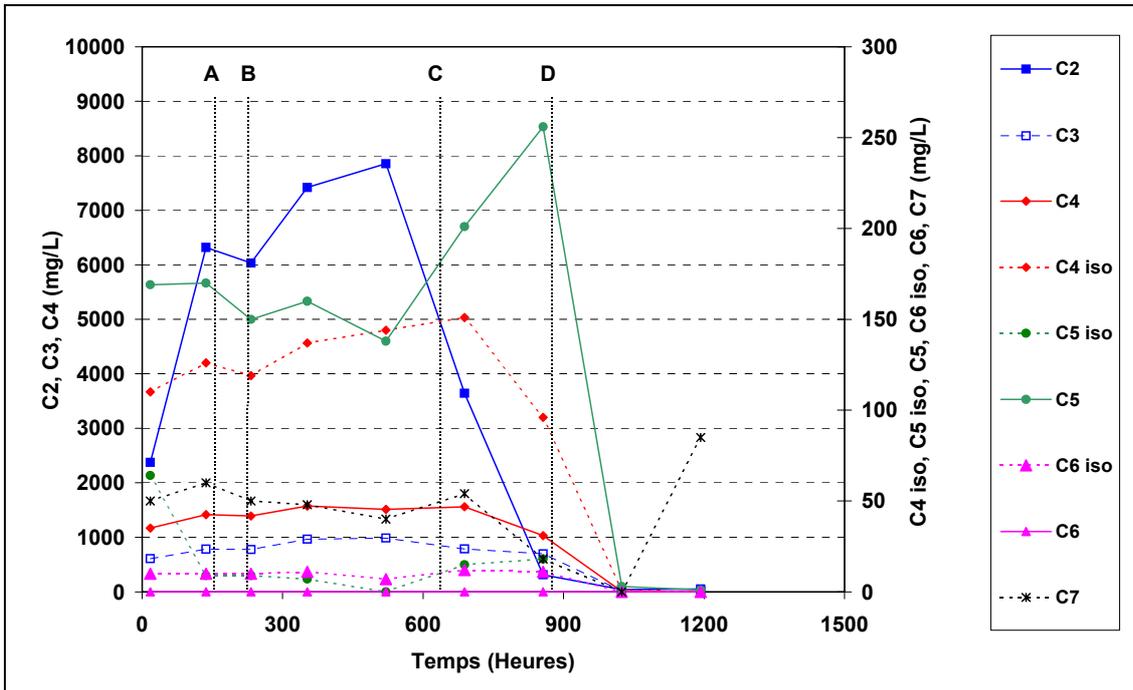


Illustration 45 - Évolution des concentrations en acides gras au sein du réacteur « limaille de fer ».

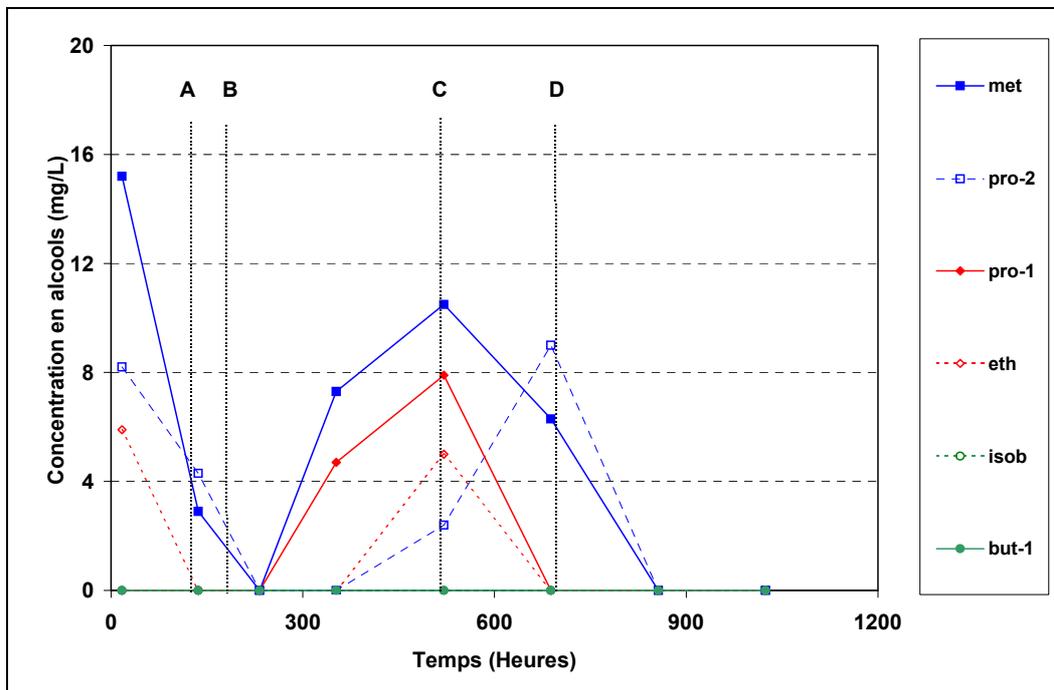


Illustration 46 - Évolution des concentrations en alcools dans le réacteur « limaille de fer ».

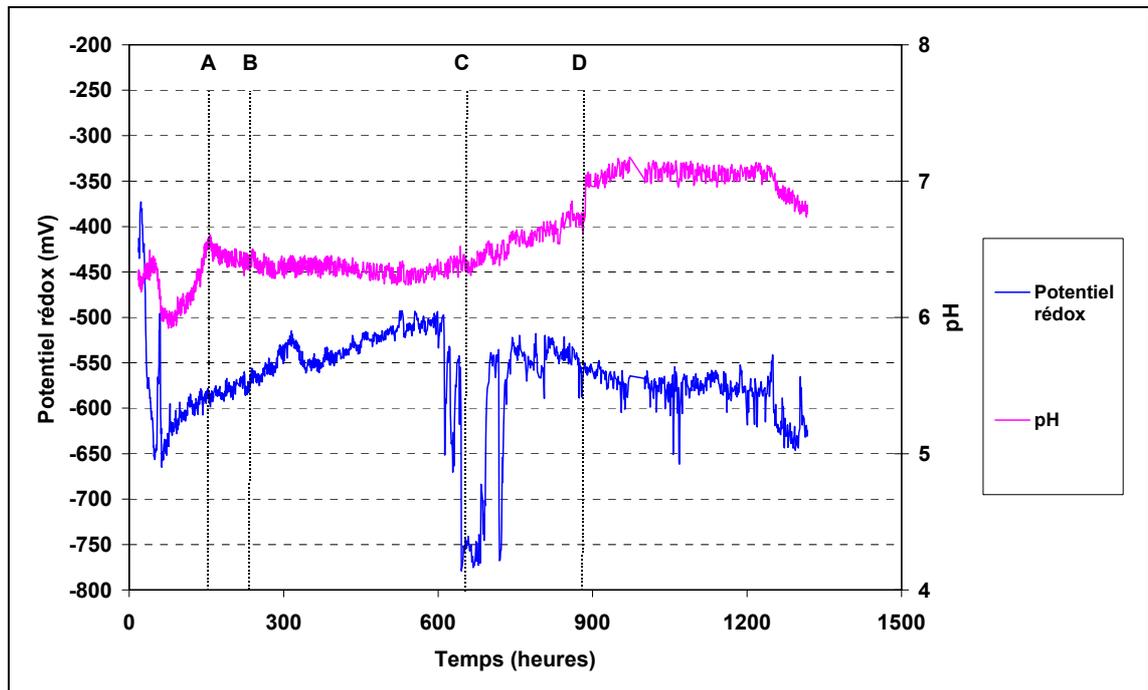


Illustration 47 - Évolution du pH et du potentiel rédox dans le réacteur « limaille de fer ».

La phase gazeuse analysée ne contient pas d'hydrogène (comme dans le réacteur de méthanogénèse). L'ajout de limaille de fer ne permet pas d'inhiber la méthanogénèse.

Sur les illustrations 48, 49 et 50, sont comparées les évolutions de volume de gaz produits ainsi les vitesses de production de gaz par méthanisation et après ajout de limaille de fer. Le potentiel redox de cette dernière expérience est d'au moins 100 mV, inférieur à celui de la méthanisation sans ajout de limaille de fer (cf. § 4.2.1).

• Les volumes et vitesses de production de gaz

En ce qui concerne le volume cumulé de gaz produit, les deux courbes ont la même allure (ill. 48). Il apparaît que l'ajout de limaille a un effet négatif sur la production globale de gaz, car celle-ci est légèrement plus faible qu'en condition de méthanisation. Cette différence provient d'un décalage de production du CO₂ sur le réacteur avec limaille avant 300 h (ill. 49). Les vitesses de production de gaz sont similaires (ill. 50).

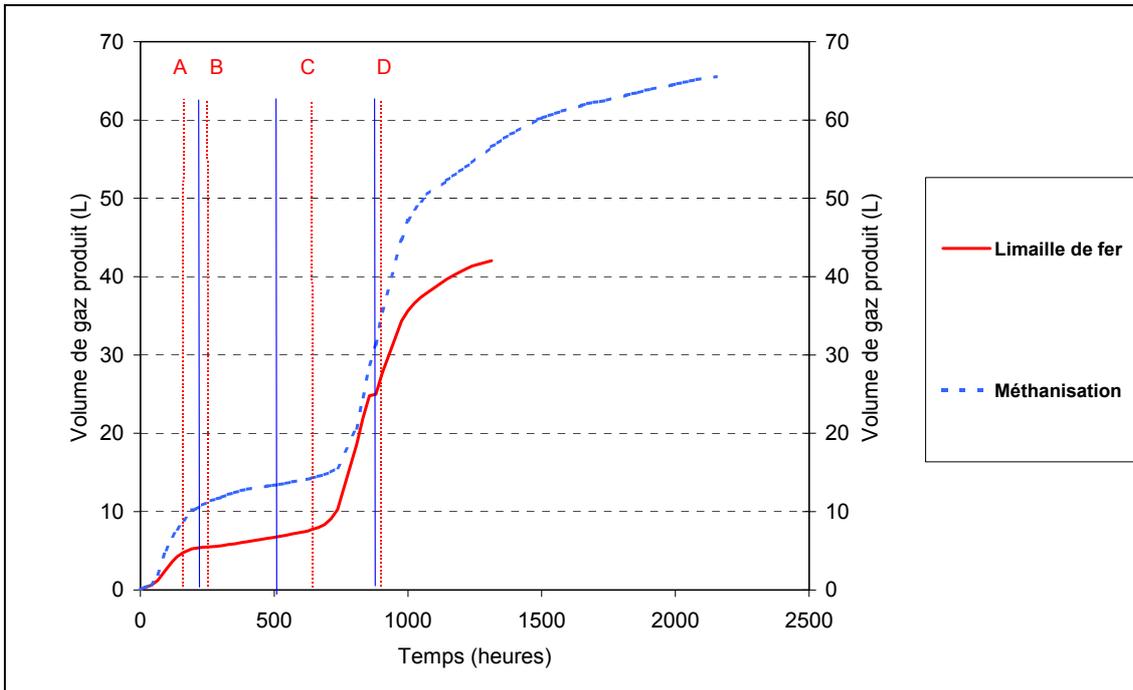


Illustration 48 - Volume de gaz produit par méthanisation (témoin) et après ajout de limaille de fer.

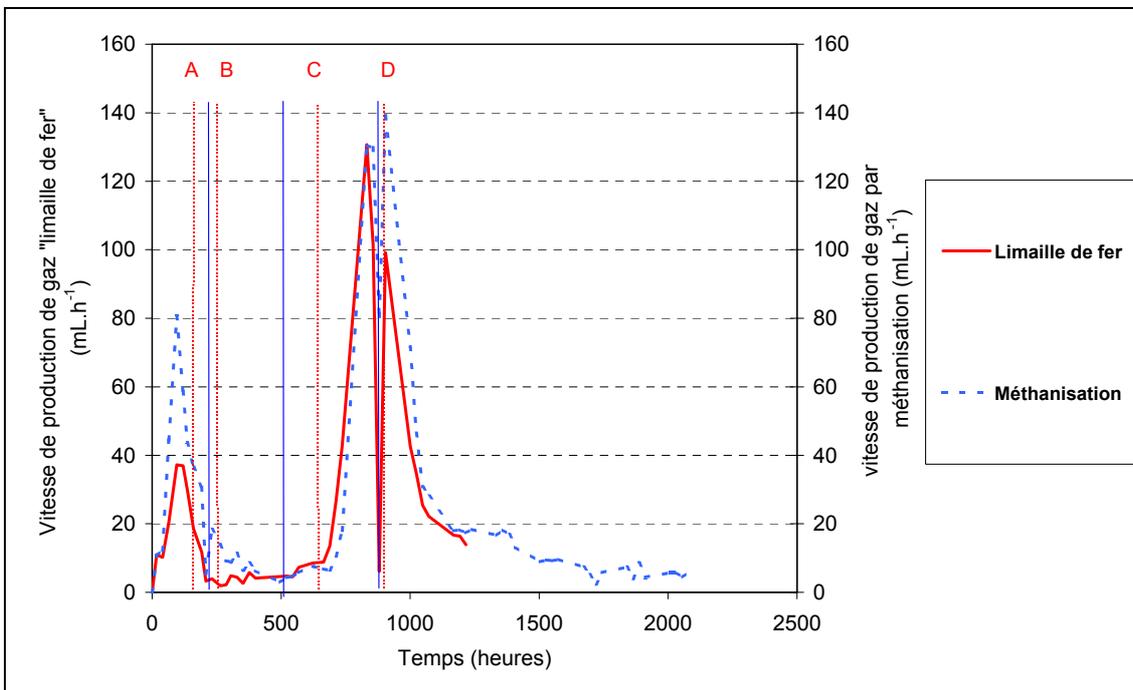


Illustration 49 - Comparaison des vitesses de production de gaz par méthanisation et par ajout de « limaille de fer ».

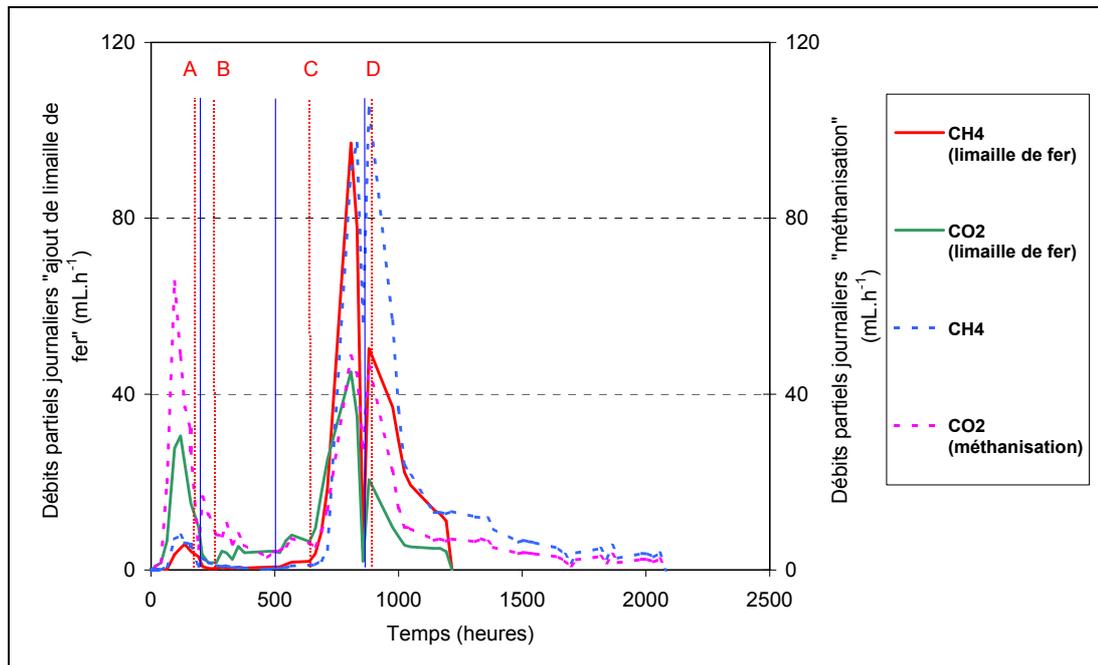


Illustration 50 - Comparaison des débits partiels de production du méthane et du CO₂ en conditions méthanogénique et en conditions « limaille de fer ».

Afin de pouvoir comparer ce réacteur avec le réacteur en méthanogénèse, un calcul de volume de CO₂ et de CH₄ a été effectué sur la base d'un temps de fonctionnement identique (ill. 51).

Réacteur	Temps de fonctionnement (h)	Volume produit (ml)		
		CO ₂	CH ₄	CO ₂ + CH ₄
Méthanogénèse	1 240	24 615	24 001	48 616
Méthanogénèse en présence de limaille	1 240	15 508	28 968	44 476

Illustration 51 - Volume de CO₂ et de CH₄ à 1 240 h sur le réacteur en condition méthanogénique et le réacteur avec limaille de fer.

L'examen de ce tableau permet de constater que l'ajout de limaille influence la répartition des gaz produits. Grâce à l'ajout de limaille, le réacteur produit plus de méthane et laisse échapper moins de CO₂. Ceci peut s'expliquer par la séquestration partielle du CO₂. Cette séquestration proviendrait de la précipitation du Fe²⁺ sous forme de carbonates de fer (amorphe ou sidérite), facilitée également par la température élevée (55 °C).

Conclusions

- Un ajout de limaille de fer ne permet pas de produire de l'H₂.
- La corrosion du fer génère des conditions plus réductrices dans le milieu (potentiel redox plus négatif que dans les autres expériences).

- L'ajout de limaille, non seulement n'inhibe pas la production de méthane, mais la stimule fortement avec un pourcentage de CH₄ de l'ordre de 80 %.
- Par comparaison aux réacteurs en condition méthanogénique (témoin) et en condition d'électro-stimulation, une faible teneur en CO₂ est le reflet d'une séquestration du CO₂ sous forme de carbonates de fer.

4.3.2. L'influence d'un inhibiteur des bactéries méthanogènes

Un réacteur, contenant 1 kg de déchet broyé et 2 l de milieu minéral, a été préparé selon le protocole précédemment décrit. Après 7 et 30 jours de fonctionnement, un ajout d'une solution de 2-bromo-éthanesulfonate (BES) a été effectué dans le bioréacteur suivi d'une homogénéisation (ill. 52). Il faut noter que le déchet utilisé a été, préalablement, stocké dans une enceinte thermostatée à +4 °C pendant 56 jours. Ce réacteur n'était pas étanche, la perte progressive de son eau a abouti à l'assèchement du déchet à l'intérieur du réacteur.

Évènement	Nature de l'intervention
E	Ajout de 100 mL de BES à 25mM
F	Ajout de 500 mL d'eau déminéralisée

Illustration 52 - Interventions réalisées sur le réacteur.

- **Évènement E** : le premier ajout de BES entraîne une chute très lente de la teneur en méthane : de 18 à 5,1 % (ill. 53). La teneur en CO₂ chute légèrement (90 à 80 %). Le premier ajout entraîne une chute de la vitesse de production de gaz, celle-ci passe de 42,6 mL.h⁻¹ à 3,7 mL.h⁻¹. Contrairement au réacteur témoin, la vitesse de production de gaz reste à un niveau très faible (2,48 mL.h⁻¹). Depuis, par comparaison avec le fonctionnement du réacteur témoin, la succession des phases sulfato-production puis méthanogénèse n'est pas visible.
- Le deuxième ajout d'inhibiteur entraîne un blocage de la méthanogénèse et le pourcentage de CO₂ décroît de 80 à 50-60 %. Cette diminution semble être plus liée à l'introduction d'air dans le réacteur qu'à l'action de l'inhibiteur. Le pourcentage de N₂ est de 40 % à 900 h et 65 % à 1 500 h. Cela est dû aux deux ouvertures du réacteur et à la faible production de gaz dans le réacteur ce qui ne permet pas de chasser (remplacer) l'azote introduit. La très faible production de gaz est confirmée par l'accumulation d'acétate, d'acide isobutanoïque et d'acide isovalérique après les ajouts d'inhibiteur chimique dans le milieu (ill. 54). Cet ajout ne semble pas toucher la maturation du déchet et notamment la phase d'acétogénèse. De plus, le propanol-1, le méthanol, le propanol-2 et l'éthanol sont présents dans le milieu (ill. 55). Le second ajout d'inhibiteur induit une production d'hydrogène qui reste faible (0,2 à 0,7 %) 17 jours après ajout. La présence d'hydrogène corrélée à l'ajout de cet inhibiteur chimique, le BES, a aussi été observée par Chidthaisong et Conrad (2000).

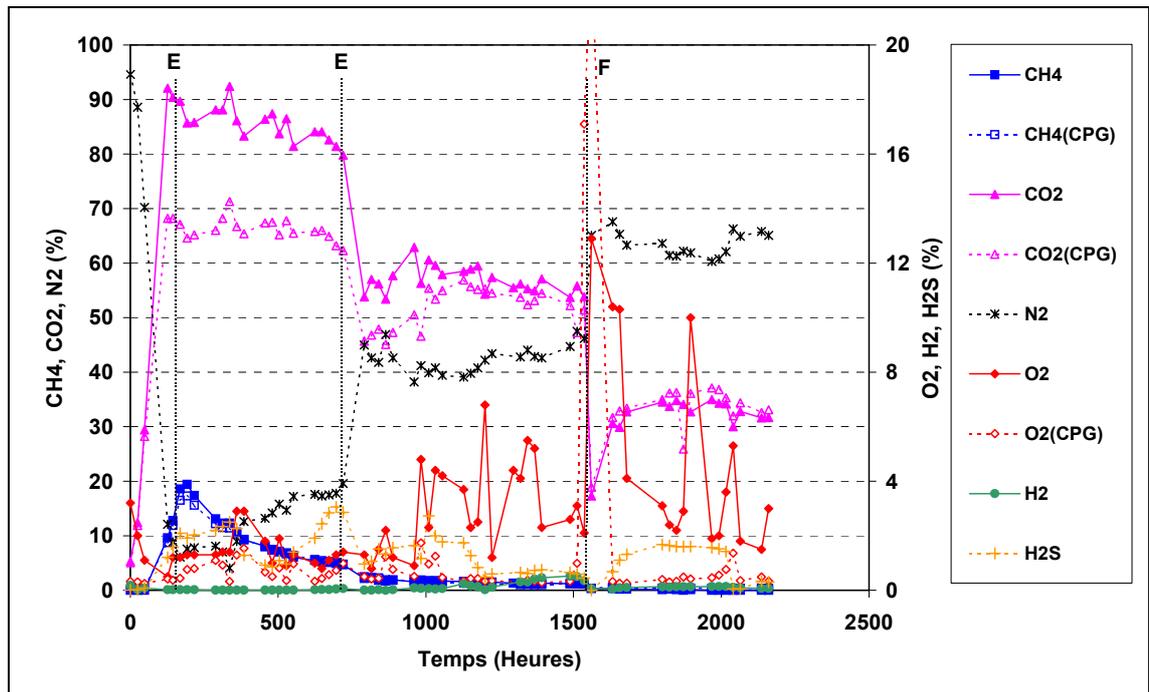


Illustration 53 - Évolution de la composition en gaz en présence de l'inhibiteur chimique BES des bactéries méthanogènes.

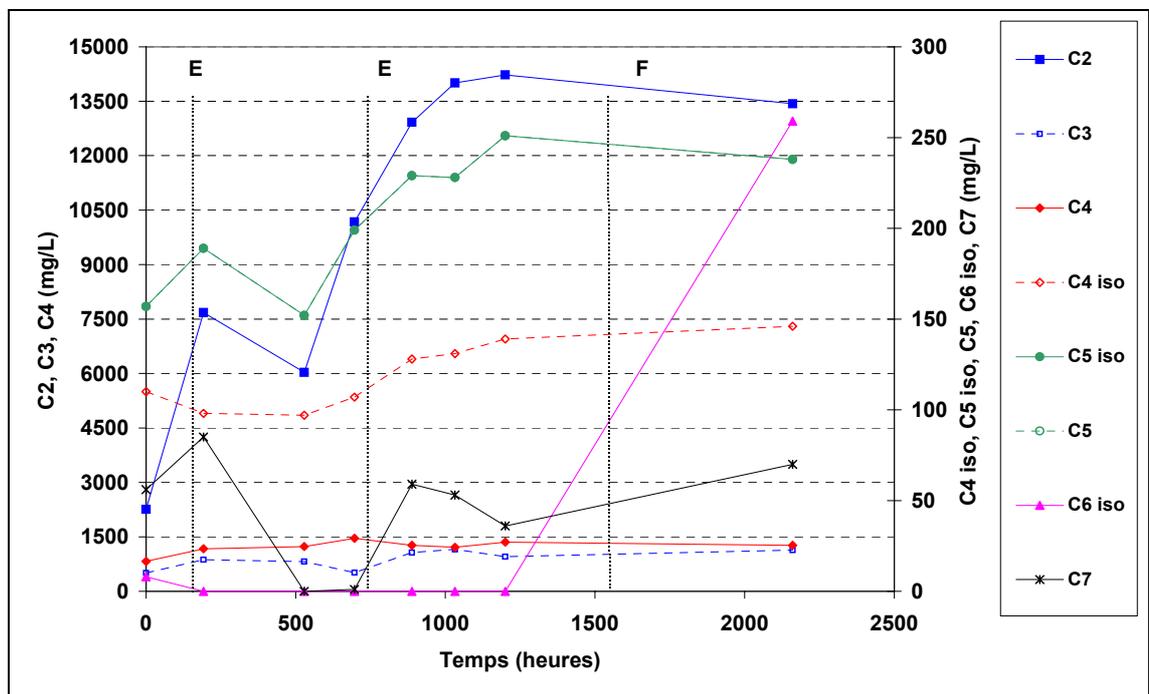


Illustration 54 - Évolution des concentrations en acides en présence d'inhibiteur chimique.

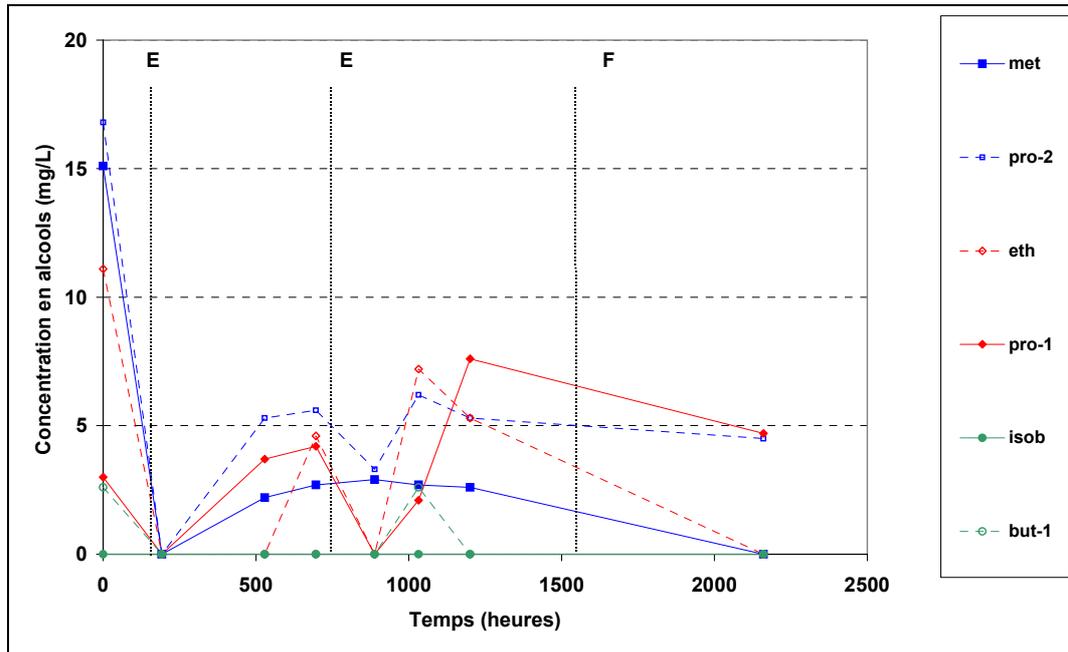


Illustration 55 - Évolution des concentrations en alcools en présence d'un inhibiteur chimique.

- **Évènement F** : un ajout d'eau déminéralisée a été effectué en fin d'expérience, afin de mettre en évidence un effet positif de la teneur en eau sur la production de gaz.

Le pH n'évolue pas quel que soit le traitement appliqué. Le potentiel rédox se maintient entre -550 et -600 mV durant l'expérience (ill. 56).

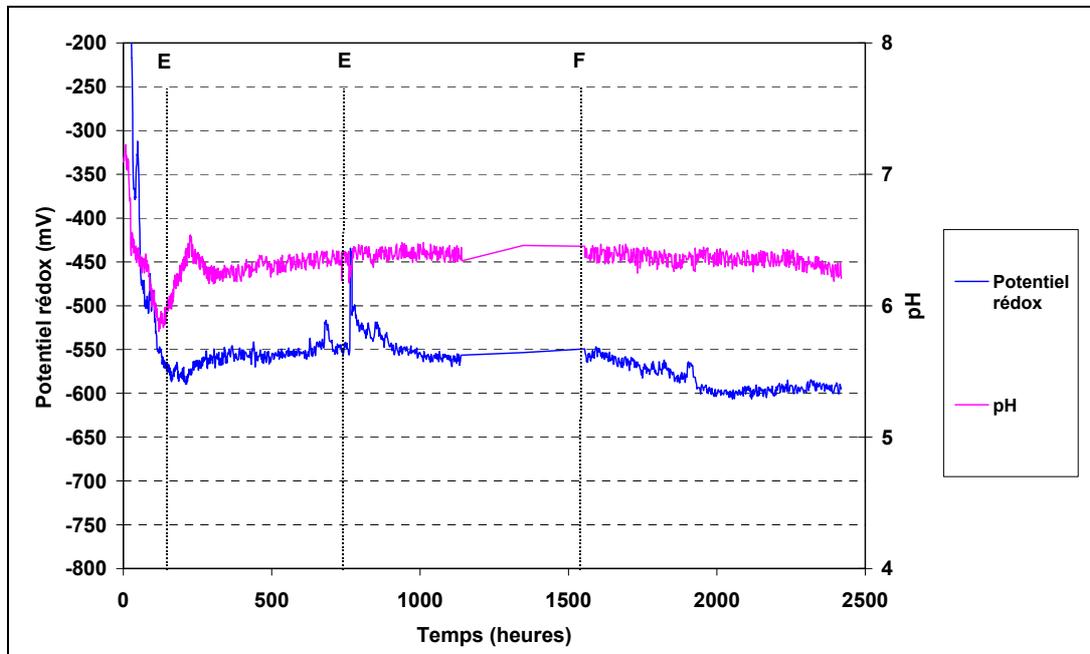


Illustration 56 - Évolution du pH et du potentiel redox en présence d'un inhibiteur chimique.

• Les vitesses de production des gaz

L'ajout d'inhibiteur chimique entraîne un arrêt de la production de gaz, mis en évidence par la phase stationnaire observée sur l'illustration 57.

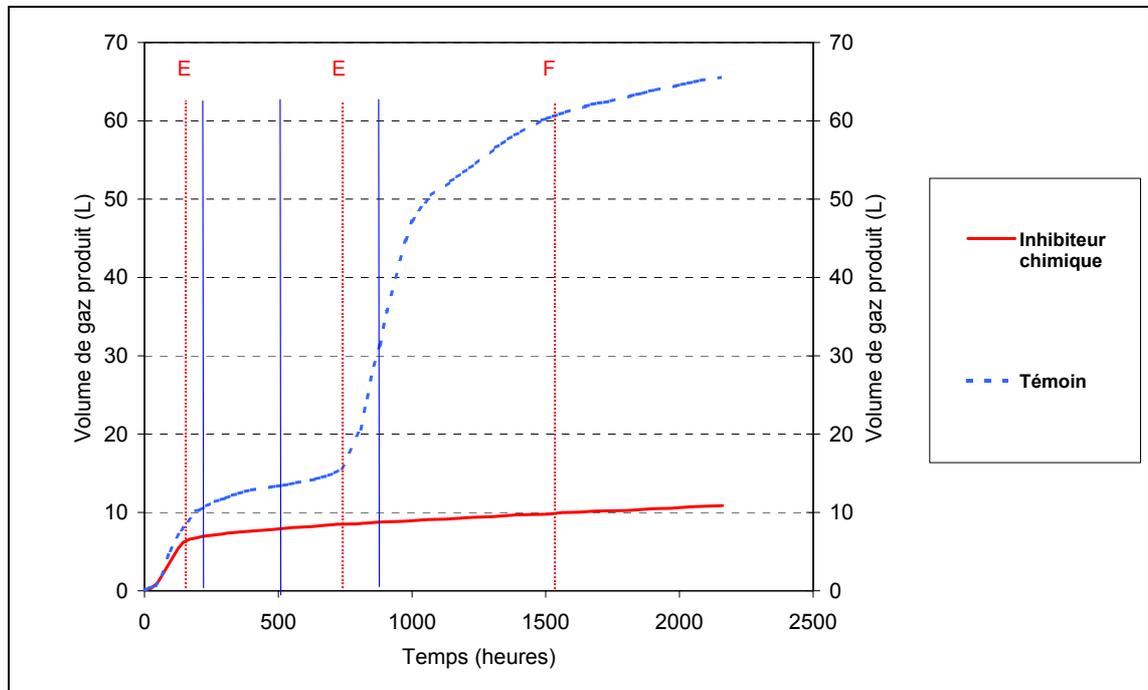


Illustration 57 - Comparaison des volumes de gaz produits par méthanisation (témoin) et par ajout de l'inhibiteur chimique.

Durant les six premiers jours, avant ajout de l'inhibiteur (point E), la vitesse de production de gaz est plus faible dans le réacteur « Inhibiteur chimique » que dans le réacteur « Témoin ».

Il est possible que le déchet ait évolué durant son stockage à 4 °C (ill. 58). Par contre, la vitesse maximale est plus élevée en présence du BES ($36 \text{ mL.h}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ contre $25 \text{ mL.h}^{-1} \text{ jour}^{-1}$ - ill. 58). Cette vitesse correspond à la production de CO_2 (ill. 59).

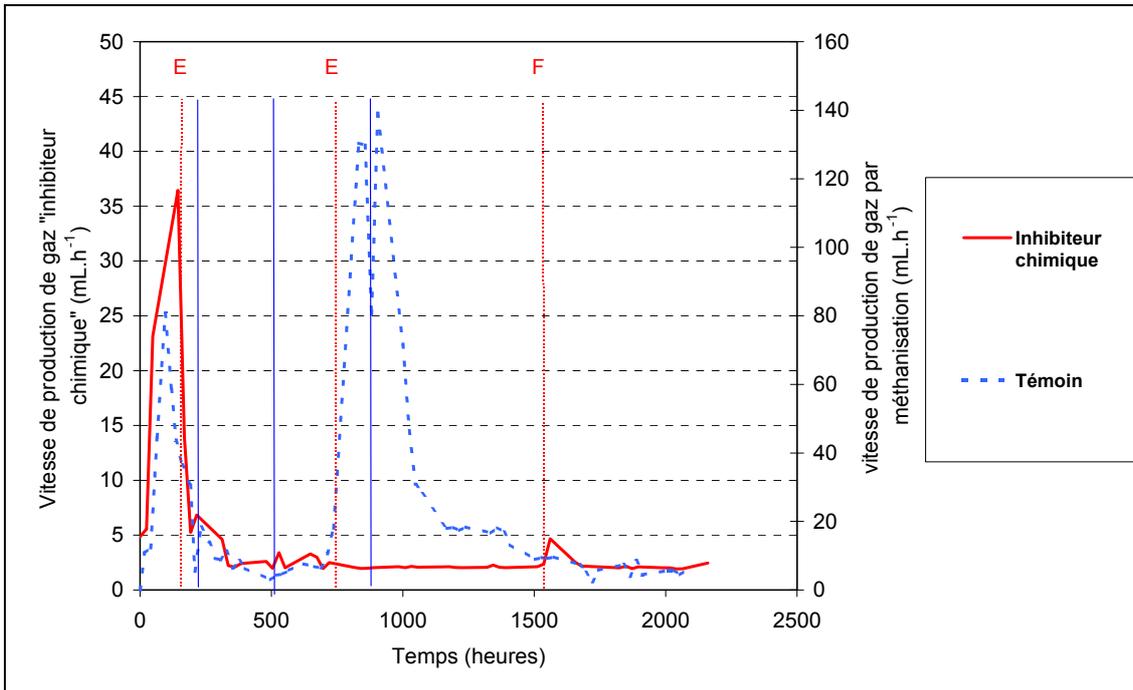


Illustration 58 - Évolution de la vitesse de production de gaz en condition méthanogénique et en présence de l'inhibiteur chimique.

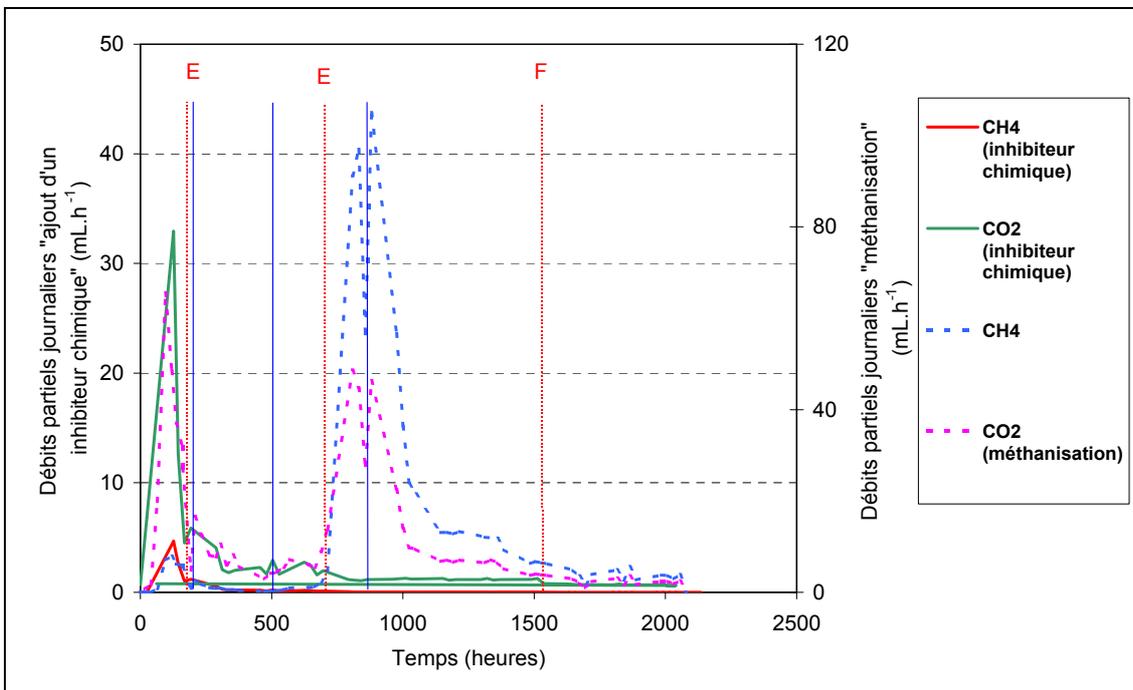


Illustration 59 - Évolution des débits partiels en méthane et en gaz carbonique en condition méthanogénique et en présence de l'inhibiteur chimique.

• **Les analyses sur le déchet solide et la phase liquide après traitement**

Les poids initiaux et finaux du déchet après traitement mettent en évidence une perte de 142 g de solide et 696 g d'eau. (ill. 60). Cette perte élevée d'eau dans le réacteur serait due à une perte d'étanchéité au niveau des différentes connexions du réacteur. Ce résultat est corrélé à l'observation faite lors du déroulement de l'expérience de l'aspect du déchet et de la difficulté de prélever de la phase liquide pour les analyses d'acides organiques.

	Déchet solide (g de matière sèche)	Phase liquide (g)
État initial	787	2 213
État final	644,5	1 516,1
Différence (g)	142,5	678,1

Illustration 60 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et liquide après inhibition chimique.

Les pourcentages de carbone et de soufre avant et après traitement sont comparés sur l'illustration 61. Après addition du BES, 20,5% de carbone total et 29,5% du carbone organique ont disparu du déchet. Ce résultat est surprenant compte tenu du fait qu'aucune activité de fermentation n'a été mise en évidence avec le suivi des gaz.

Élément (% en poids/poids)	Teneur (déchet brut)	Teneur (déchet final)
Carbone total (%)	13,2	10,5
Carbone organique (%)	12,9	9,10
Rapport $C_{organique}/C_{total}$	0,977	0,866
Soufre total (%)	0,84	1,03

Illustration 61 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après ajout de l'inhibiteur chimique. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche à 40 °C.

Les analyses effectuées sur le lixiviat (lixiviation du déchet après incubation) et sur la phase liquide mettent en évidence la présence de bicarbonates respectivement de 16 g.kg⁻¹ de matière sèche et de 14 g.L⁻¹ (ill. 62 et 63).

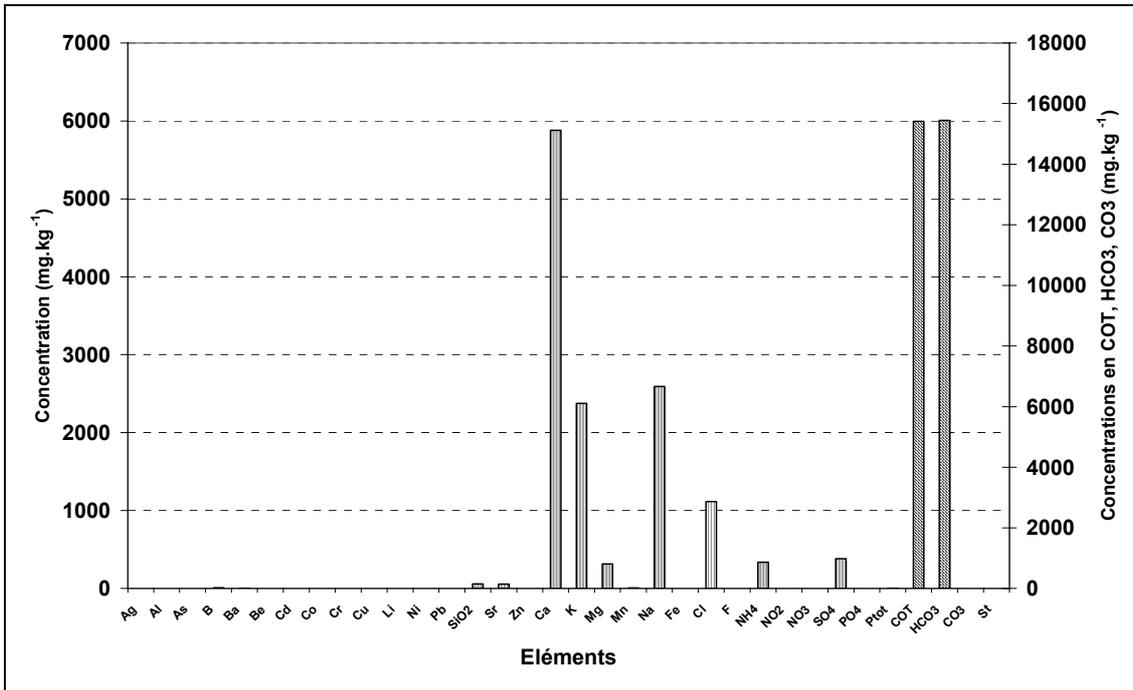


Illustration 62 - Concentrations en éléments métalliques et en espèces chimiques dans le lixiviat du déchet après traitement. Les résultats sont exprimés en poids sec.

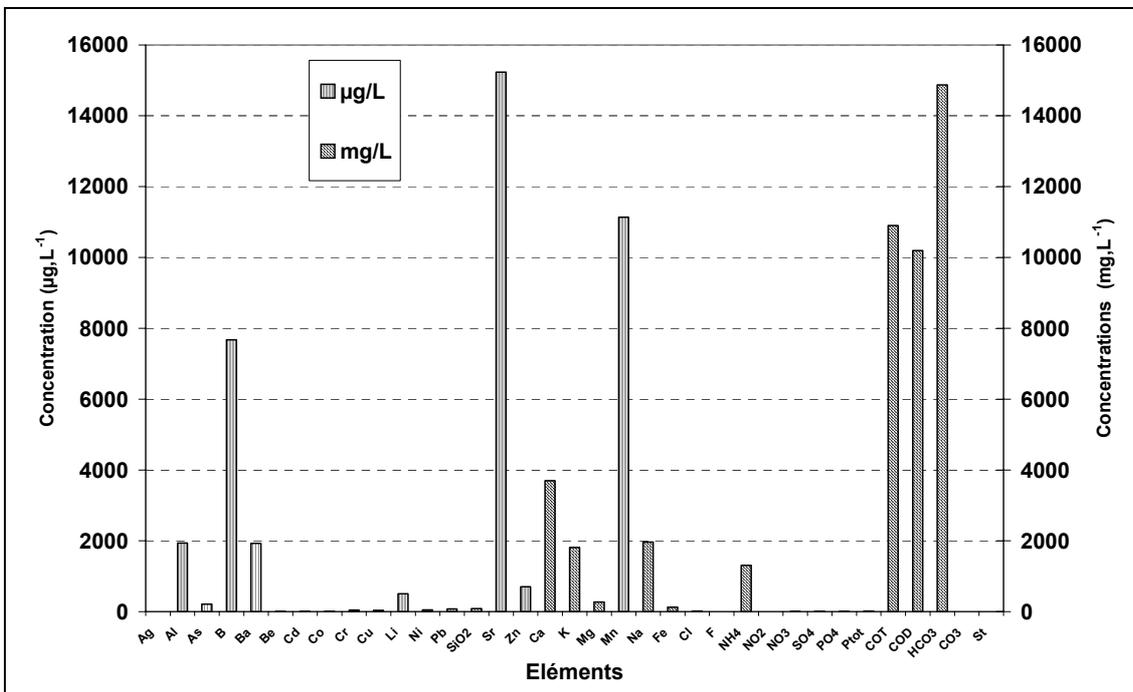


Illustration 63 - Concentrations en éléments métalliques et chimiques dans la phase liquide.

Conclusions

L'ajout d'un inhibiteur chimique a eu pour effet :

- d'inhiber l'activité méthanogénique comme prévu, sans inhiber la production d'acides carboxyliques et l'acétogénèse ;
- d'inhiber toute autre activité bactérienne dont notamment les bactéries productrices d'H₂.

4.3.3. L'influence d'un ajout de limaille de fer et de l'application d'une ddp

Un réacteur contenant 1 kg de déchet mélangé avec 100 g de limaille de fer et mis en suspension dans 2 l de milieu minéral a été démarré dans les conditions précédemment décrites. Il faut noter que le déchet a été stocké 55 jours dans une chambre thermostatée à +4 °C.

Une ddp de 3 V a été appliquée pendant 7 jours, et suivie d'un arrêt de 6 jours et une nouvelle application de ddp de 3 V pendant 9 jours en fin de l'expérience (ill. 64 et 65). L'application d'une ddp en présence de limaille de fer était sensée initier la production d'hydrogène et la présence de limaille de fer devait séquestrer le CO₂ et éventuellement prendre le relais lors de l'arrêt de l'application de la ddp en terme de production d'hydrogène.

Evènement	Nature de l'intervention
G	Application d'une ddp de 3 V
H	Arrêt de l'application de ddp

Illustration 64 - Interventions réalisées sur le réacteur.

- De 0 à 72 heures, la phase gazeuse est composée d'azote et d'oxygène. De 72 à 216 heures, du méthane est produit à hauteur de 70 % en 6 jours. Le pourcentage de CO₂ augmente rapidement jusqu'à 150 heures puis décroît pour atteindre une valeur de 40 % à 216 heures. De plus, de l'hydrogène sulfuré est produit en faible quantité (< 4,5 % pendant 6 jours). Durant cette phase, le potentiel redox est à -700 mV/Ag-AgCl.
- De 261 à 384 heures, une ddp de 3V est appliquée. Dans les 24 heures qui suivent, la phase gazeuse est composée à plus de 90 % de méthane et moins de 0,5 % de CO₂. Durant les 4 jours qui suivent, une production de 22 % d'hydrogène est observée et est corrélée à une diminution de la teneur en méthane. Il faut noter la disparition du CO₂ dans la phase gazeuse. L'analyse du déchet en fin d'expérience met en évidence près de 3 g.kg⁻¹ de déchet sec de COD, 12,8 g.kg⁻¹ de bicarbonates. Le pourcentage d'H₂ chute ensuite à 11 % et le pourcentage de méthane augmente jusqu'à une valeur de 90 %. Le potentiel redox augmente jusqu'à -400 mV.
- De 384 à 528 heures, il y a arrêt de l'application d'une ddp de 3 V. Le pourcentage d'H₂ continue de chuter jusqu'à une valeur comprise entre 0,1 et 0,2 %. Le

méthane augmente jusqu'à des valeurs de 90 à 100 %. Durant cette phase d'arrêt, le potentiel redox chute à nouveau à -680 mV.

- De 528 à 768 heures, une ddp de 3 V a été appliquée. Après 24 heures, une électrode en graphique a été remplacée ce qui explique la chute de méthane observée et l'augmentation de la teneur en N₂. Le pourcentage de méthane augmente ensuite. Aucune production d'H₂ et de CO₂ n'est mise en évidence lors de la reprise de l'alimentation électrique. Le potentiel redox augmente légèrement à -620 mV.

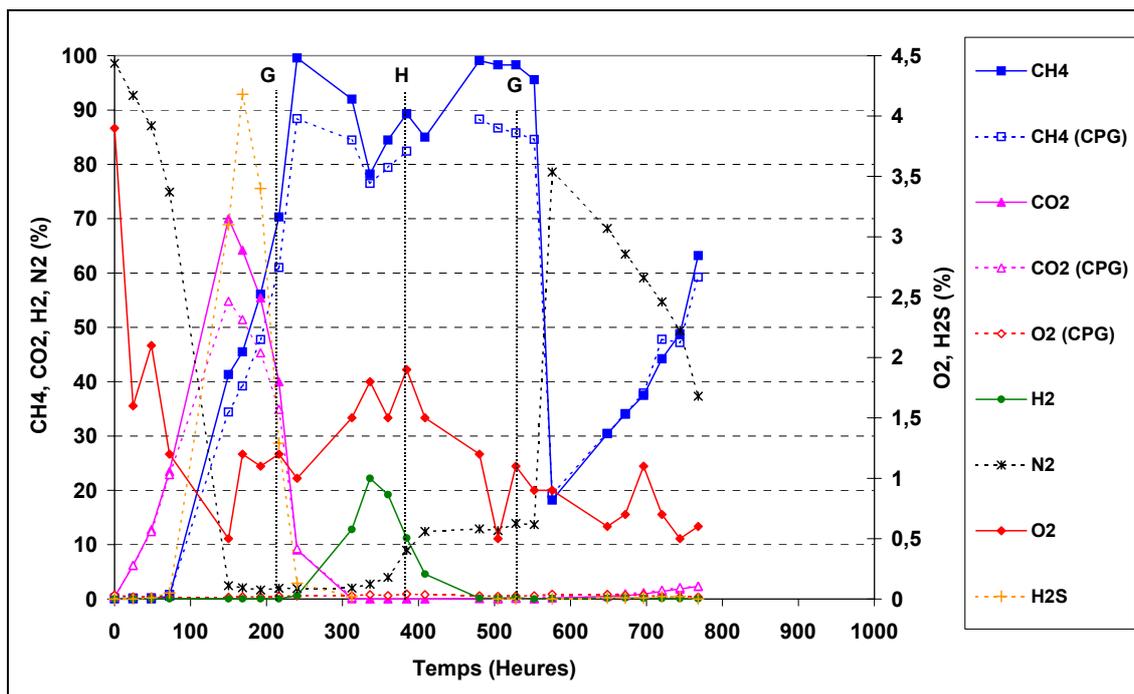


Illustration 65 - Évolution de la composition en gaz en présence de limaille de fer et application d'une ddp de 3 V.

En ce qui concerne l'évolution des concentrations en acides organiques et en alcools, le faible nombre de points de prélèvements ne permet pas de conclure sur leur comportement lors de l'expérience. Il faut noter que la concentration en acide acétique augmente (de 2,4 à 4,2 g.L⁻¹) durant la première phase puis chute lors de l'application de la ddp (ill. 66). La disparition de l'acide acétique est accompagnée d'une production de méthane. Les alcools présents à des concentrations comprises entre 2 et 22 mg.L⁻¹ disparaissent rapidement du milieu (ill. 67).

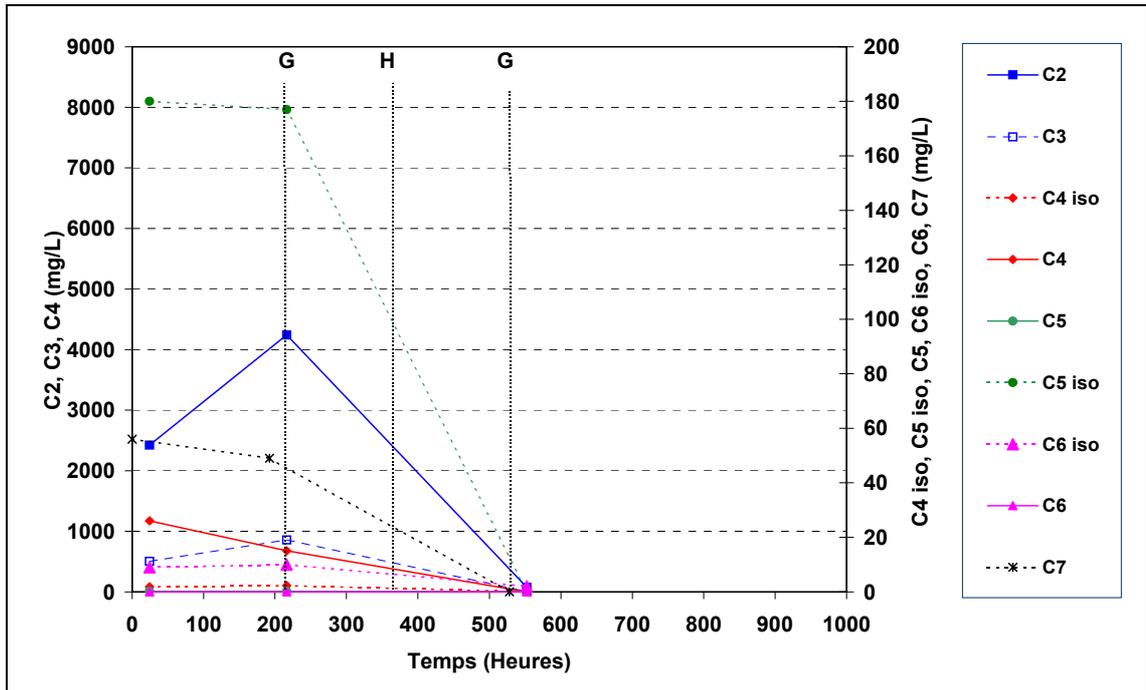


Illustration 66 - Évolution des concentrations en acides en présence de limaille de fer et application de ddp.

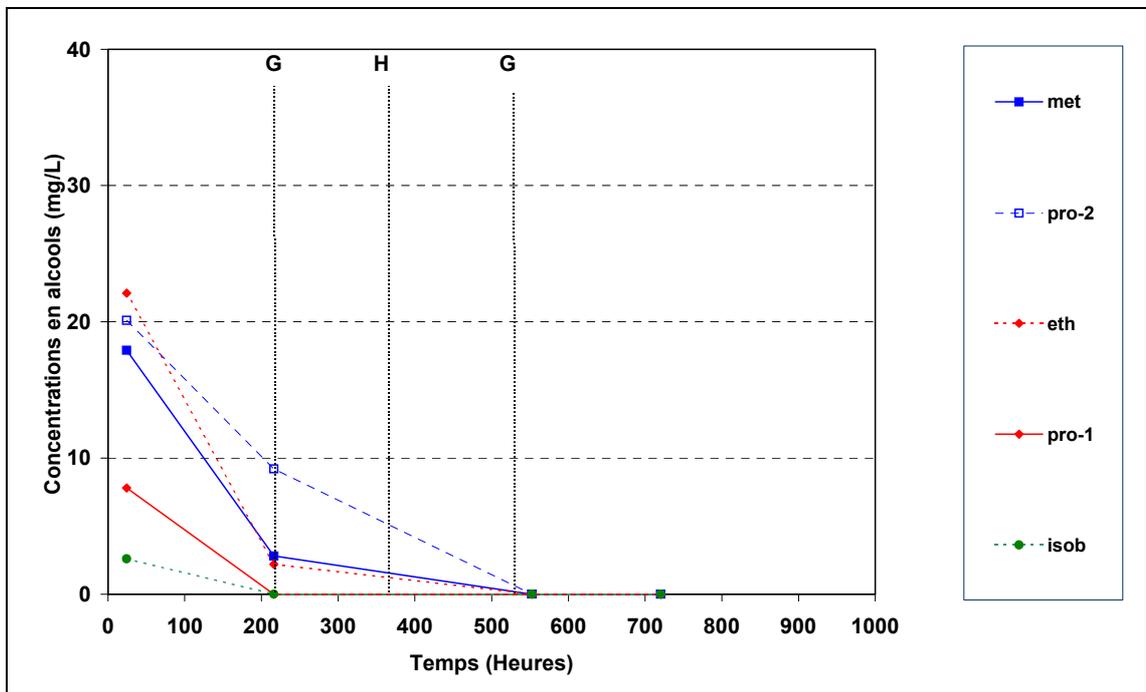


Illustration 67 - Évolution des concentrations en alcools en présence de limaille de fer et application de ddp.

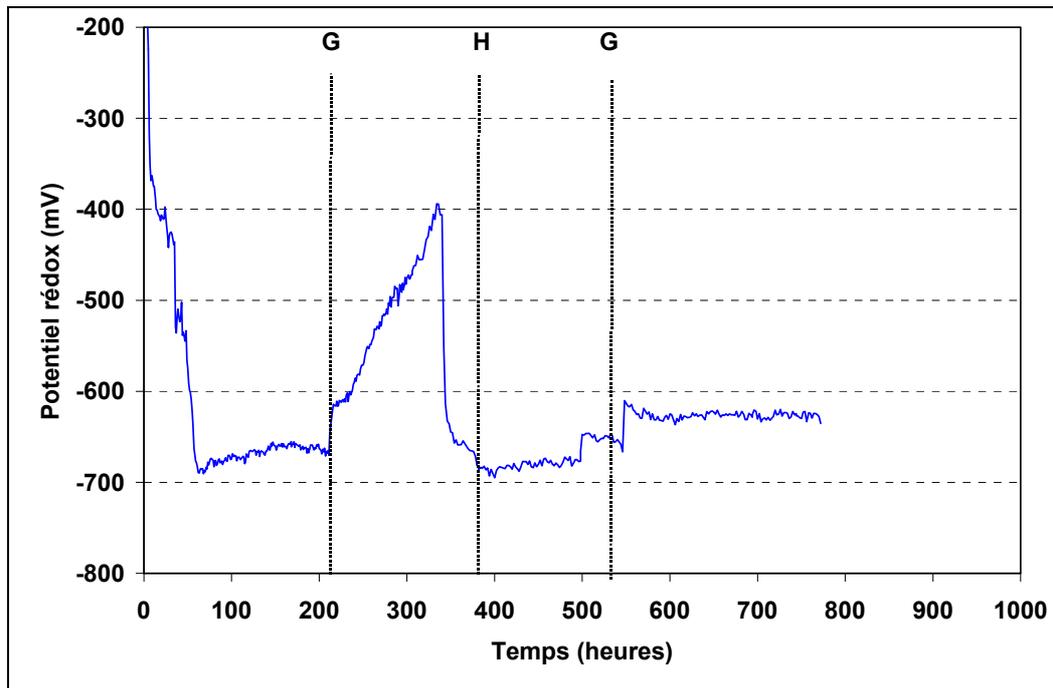


Illustration 68 - Évolution du potentiel rédox en présence de limaille de fer et application d'une ddp.

Il faut noter que la présence de limaille de fer induit une augmentation de l'intensité du courant généré par l'application d'une tension de 3 V. L'intensité de courant mesurée est égale à 0,352 A en présence de limaille de fer et s'élève à 0,1 A en absence de limaille de fer pour une tension de 3 V (expérience d'électro-stimulation, T0). Cette intensité chute ensuite dans les deux cas d'application, à des valeurs inférieures à 0,01 A en présence de limaille et 0,06 A lors de l'application continue de la ddp (cf. ill. 46).

De plus, lors de l'application de la ddp, une augmentation du potentiel redox est observée, contrairement à ce qu'il avait été obtenu précédemment. Le potentiel initialement à -690 mV/Ag-AgCl augmente à -400 mV/Ag-AgCl, puis commence à chuter au moment où l'intensité chute (ill. 68 et 69).

L'intensité générée par l'application de la ddp de 3 V n'a été efficace que de G à H, sans toutefois arrêter la production de méthane (ill. 69). Elle a induit la production d'hydrogène en faible quantité (112 mL). L'application de ddp après 500 heures n'a pas été génératrice d'intensité et donc d'hydrogène, probablement à cause d'un mauvais contact électrique ou d'une électrode cassée ou abîmée.

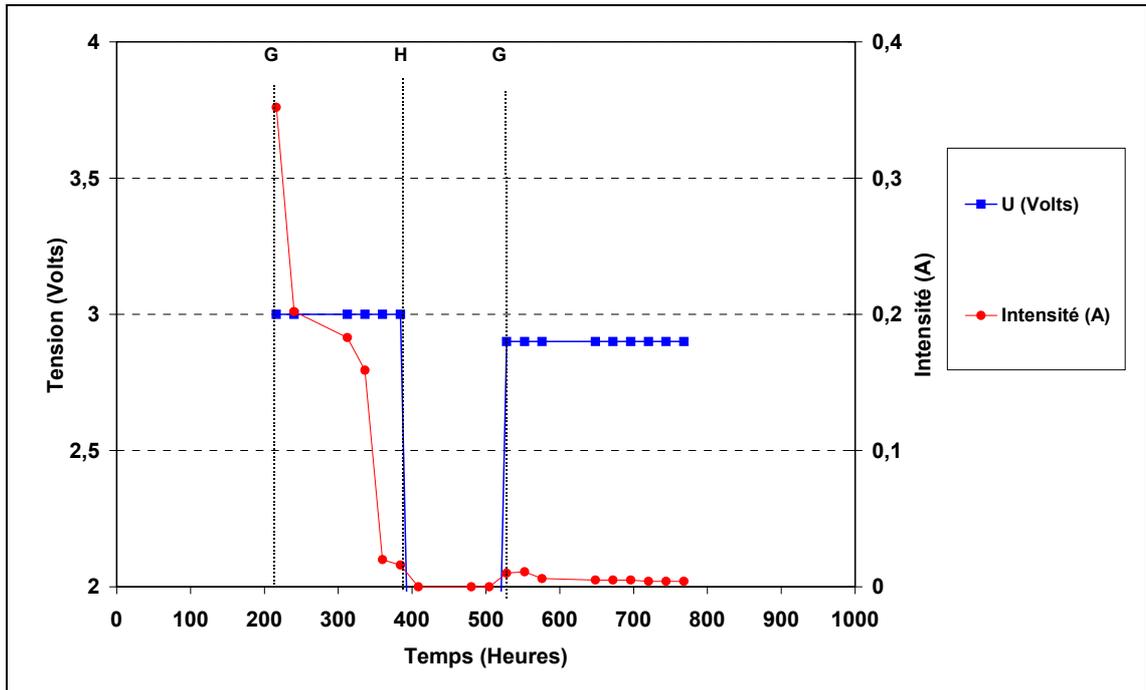


Illustration 69 - Évolution de la tension et de l'intensité dans le réacteur en présence de limaille de fer.

• **Les analyses sur le déchet solide et la phase liquide après traitement**

En fin d'expérience, un échantillon du milieu réactionnel a été prélevé pour une analyse du déchet. Les résultats sont à prendre avec précaution, car l'échantillon prélevé n'est pas forcément représentatif du déchet présent dans le réacteur (ill. 70).

Élément (% en poids/poids)	Teneur (déchet brut)	Teneur (déchet final)
Carbone total (%)	13,2	39,4
Carbone organique (%)	12,9	25,9
Rapport $C_{organique}/C_{total}$	0,977	0,657
Soufre total (%)	0,84	1,09

Illustration 70 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre dans le déchet avant et après expérience.

Le pourcentage de carbone total est augmenté de près d'un facteur 3 après ajout de limaille de fer et application d'une ddp (ill. 70). De même, le pourcentage de carbone organique a augmenté d'un facteur de 2. La différence entre le carbone total et le carbone organique est de 13,5 et serait du carbone inorganique. Ce pourcentage élevé correspondrait à la disparition du CO₂ gazeux et à sa précipitation sous forme de bicarbonates et de carbonates dans le déchet.

Les résultats de l'illustration 71 représentent les concentrations en différentes espèces chimiques suite à une lixiviation de 24 heures de l'échantillon de déchet après 32 jours

de maturation. La concentration en bicarbonates est de $12,8 \text{ g.kg}^{-1}$ et celle en carbonates sont inférieures à la limite de quantification de 30 mg.kg^{-1} de déchet sec. Il faut noter la quantité de carbone organique dissous élevée ($3,1 \text{ g.kg}^{-1}$ de déchet sec).

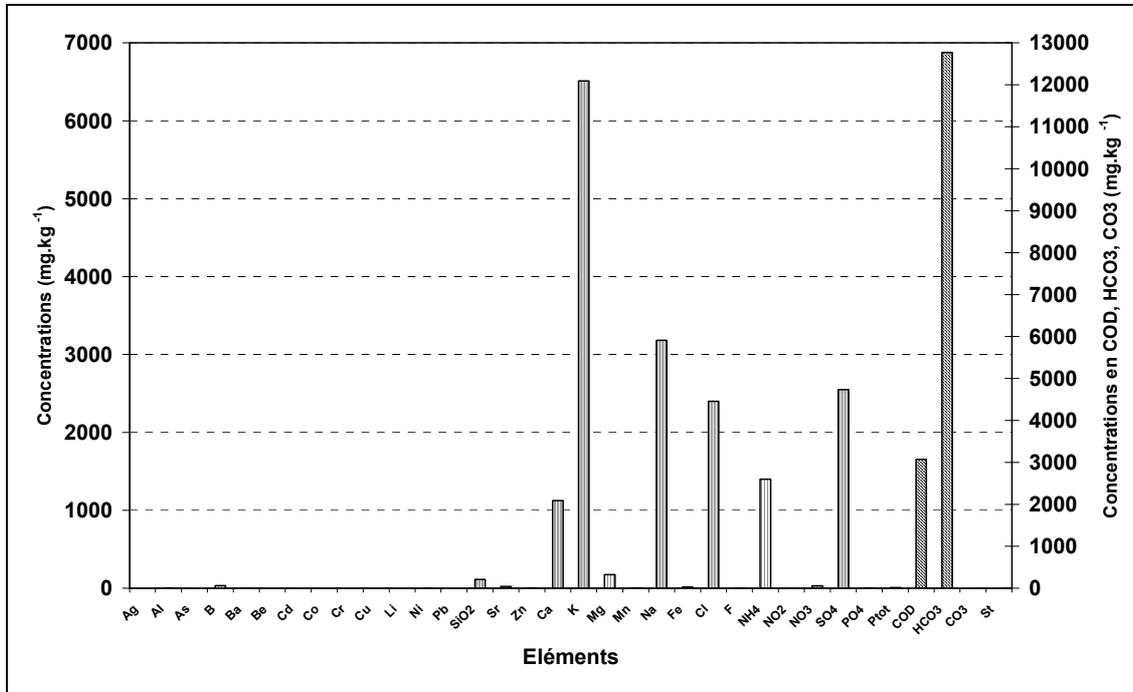


Illustration 71 - Concentrations des éléments après lixiviation 24 heures du déchet dégradé en fin d'expérience.

La présence de fer ($14,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) dans le lixiviat est due à l'ajout de limaille de fer dans le déchet en début d'expérience.

• Les volumes et vitesses de production de gaz

Les illustrations 72, 73 et 74 représentent les comparaisons entre les volumes de gaz produits, les vitesses de production de gaz par méthanisation et après application d'une ddp en présence de limaille de fer.

Dans le cas de la condition opératoire « application d'une ddp en présence de limaille de fer », une phase de latence de 6 jours est observée. Une phase stationnaire est observée par la suite après la première application du courant (point G). La vitesse de production de gaz est décalée et est légèrement inférieure à la vitesse de production de gaz obtenue dans le réacteur en condition méthanogénique (ill. 73). Il faut rappeler que le déchet est plus âgé et que cela peut expliquer qu'il produit moins de gaz.

L'observation des débits partiels de méthane, de CO_2 et d' H_2 met en évidence que le débit partiel de CO_2 est semblable à celui observé dans le réacteur en condition méthanogénique. Durant la période d'application de la ddp de 3 V, le débit partiel d' H_2 est maximal ($56,5 \text{ mL.h}^{-1}$) puis chute lors de l'arrêt de l'application du courant (ill. 74).

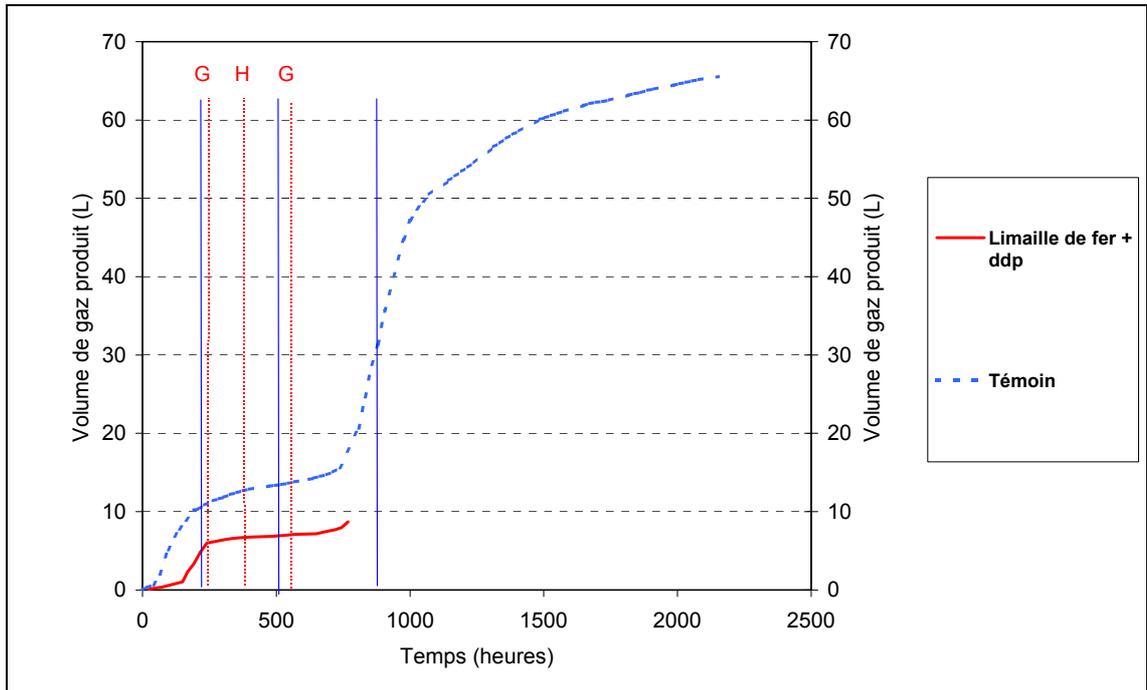


Illustration 72 - Comparaison des volumes de gaz produits par méthanisation et par application d'une ddp en présence de limaille de fer.

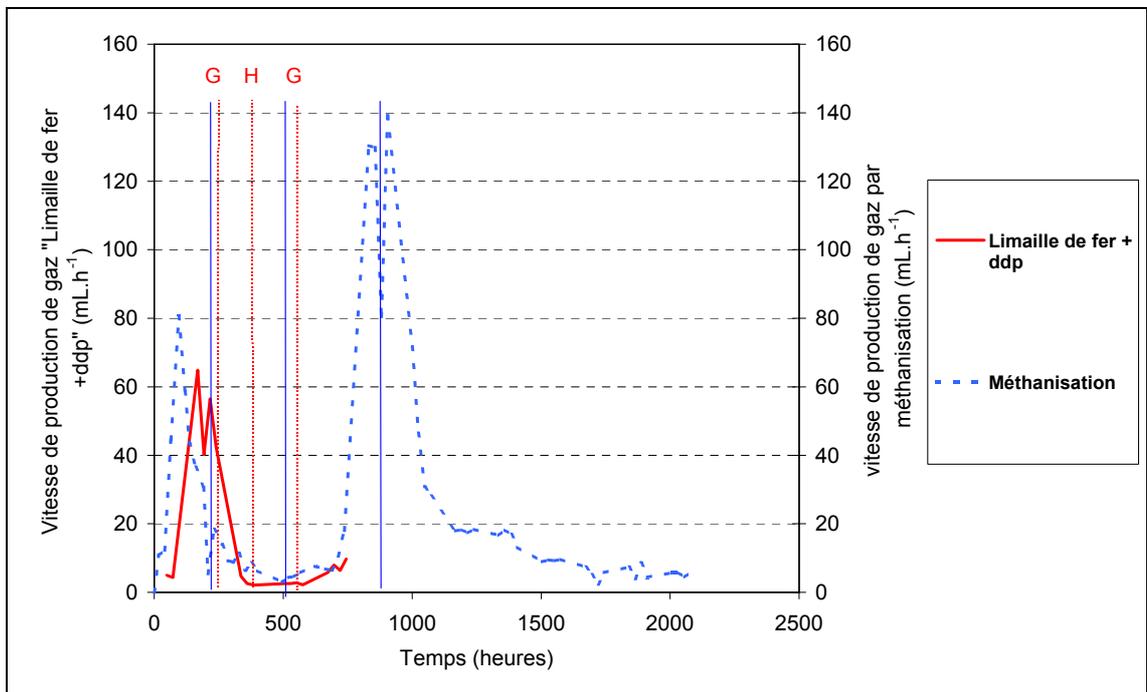


Illustration 73 - Évolution de la vitesse de production de gaz en condition méthanogénique et en présence de limaille avec application d'une ddp.

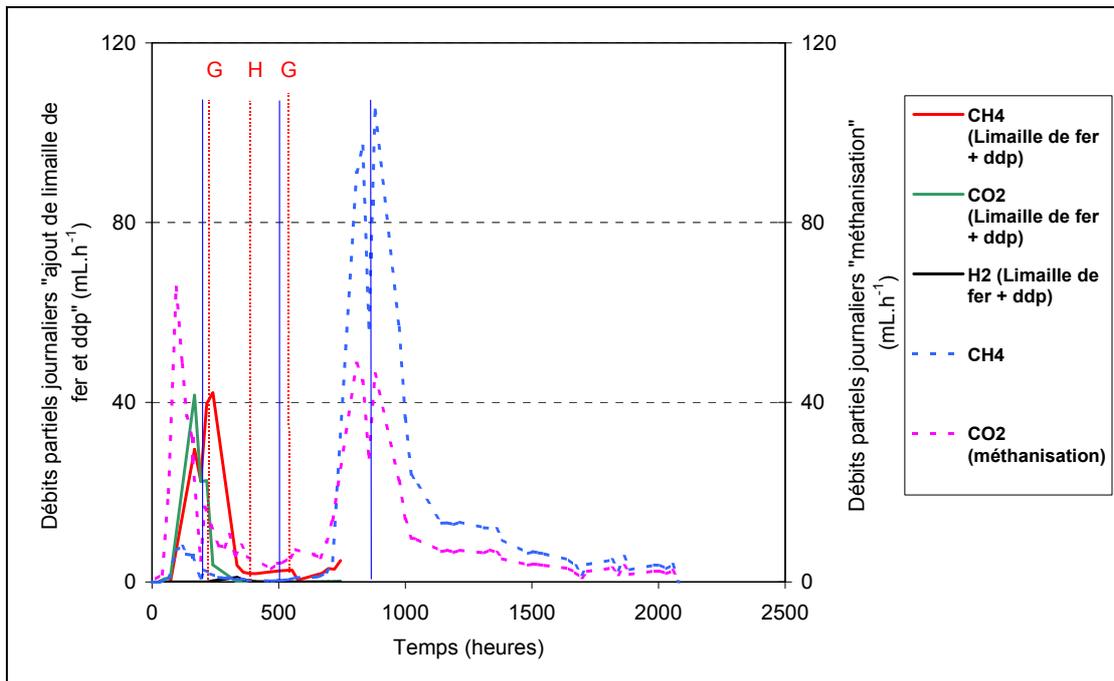


Illustration 74 - Évolution des débits partiels en méthane et en gaz carbonique en condition méthanogénique et en présence de limaille de fer avec application d'une ddp.

Un effet combiné de plusieurs évènements est observé :

- une production plus rapide de CH₄ et de H₂S, due à la création de conditions plus réductrices par l'ajout de limaille de fer dès le début de la mise en réacteur ;
- une inhibition partielle de la méthanogénèse et une production simultanée d'hydrogène lorsque l'application de ddp de 3 V est efficace (de 240 à 340 heures). D'ailleurs, durant cette période, le potentiel redox augmente de -680 à -400 mV ;
- un faible échappement de CO₂ du réacteur, phénomène dû à la présence de Fe²⁺ qui séquestre le CO₂ sous forme de carbonates de fer.

Afin de pouvoir comparer ce réacteur avec le réacteur de méthanogénèse témoin et témoin bis et celui d'électro-stimulation, un calcul des volumes de CO₂ et de CH₄ a été effectué sur la base d'un temps de fonctionnement identique (ill. 75). La différence entre les réacteurs de méthanogénèse (témoin et témoin bis) réside dans l'âge du déchet introduit dans le réacteur (90 jours).

Réacteur	Age du déchet au démarrage (h)	Temps de fonctionnement (h)	Volume produit (ml)			Rapport CO ₂ /CH ₄
			CO ₂	CH ₄	CO ₂ + CH ₄	
Méthanogénèse témoin	0	816	16 075	9 760	25835	1,65
Méthanogénèse témoin bis	2 176	816	7 949	477	8 426	16,66
Méthanogénèse Limaille	0	816	11 620	11 483	23 103	1,01
Electro-stimulation	0	816	15 593	2 226	17 819	7,00
Electro-stimulation et limaille	1 336	816	2 464	5 030	7 494	0,49

Illustration 75 - Volume de CO₂ et de CH₄ à 816 h sur les réacteurs : méthanogénèse témoin, avec limaille de fer, électro-stimulation et électro-stimulation avec limaille de fer.

Comme, il a été constaté précédemment (comparaison méthanogénèse témoin avec ajout de limaille), le CO₂ est séquestré par le Fe²⁺ et la méthanogénèse est favorisée. En effet, le CO₂ est moins présent dans le gaz échappé, ce qui confirme que l'efficacité de séquestration est plus importante. Le comportement des deux réacteurs avec limaille n'est pas le même avant la ddp, ce qui signifierait que la ddp n'est pas seule responsable de cette différence de séquestration. En effet, une différence existe dans la mise en place de la limaille :

- 100 g de limaille à t₀, dans le réacteur « limaille + électro-stimulation » ;
- 10, puis 22, puis 100 g de limaille respectivement à t = 161 h, t = 641 h et t = 885 h dans le réacteur « limaille ».

Conclusions

Les résultats de l'essai, au cours duquel l'ajout de limaille fer est couplée à l'application d'une ddp de 3 V, sont les suivants :

- la ddp avait été peu efficace dans cet essai car la production d'H₂ est faible, mais qu'elle est corrélée à la faible intensité générée (< 70 mA) ;
- la production d'H₂ est liée à l'application d'une intensité ;
- la limaille de fer ne prend pas le relais lors de l'arrêt de la ddp en termes de production d'H₂ ;
- la présence de limaille de fer couplée à l'application d'une ddp efficace entraîne la disparition du CO₂ qui serait séquestré sous forme de carbonates de fer.

4.4. L'INFLUENCE DE L'ÉLECTRO-STIMULATION PROGRESSIVE SUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE

4.4.1. L'effet de la variation de la ddp

Un réacteur contenant 1 kg de déchet brut broyé, mis en suspension dans 2 litres de milieu minéral, est préparé comme décrit précédemment. Les ddp correspondant à des tensions croissantes ont été appliquées, afin de mettre en évidence la ddp minimale pour la production d'hydrogène (ill. 76).

Évènement	Nature de l'intervention
0,5	Application d'une ddp de 0,5 V
1,0	Application d'une ddp de 1 V
1,5	Application d'une ddp de 1,5 V
2,0	Application d'une ddp de 2 V
2,5	Application d'une ddp de 2,5 V
3,0	Application d'une ddp de 3 V
5,0	Application d'une ddp de 5 V
7,5*	Application d'une ddp de 7,5 V. Remplacement des électrodes en carbone graphite
R	Arrêt de la ddp
5*	Application d'une ddp de 5 V. Remplacement des électrodes en carbone graphite

Illustration 76 - Interventions réalisées sur le réacteur par électro-stimulation progressive.

Sur l'illustration 77, sont reportées les évolutions du potentiel et de l'intensité appliquée lors de l'expérience. Les résultats montrent que la ddp appliquée n'est pas proportionnelle à l'intensité du courant. En effet, une intensité de 26 mA est détectée lors de l'application d'une ddp de 2,5 V. L'augmentation de la ddp à 3 V (ddp appliquée lors des expériences d'électro-stimulation) entraîne une intensité de 164 mA au lieu de 100 mA par électro-stimulation lors des expériences précédentes à 3 V.

Cette intensité décroît rapidement et l'augmentation de la ddp à 5 V ne permet pas d'augmenter l'intensité. L'application d'une ddp de 7,5 V combinée au remplacement des électrodes en carbone graphite met en évidence une intensité de 481 mA, mais qui chute rapidement à 0 mA au bout de 24 heures. Le remplacement des électrodes en carbone graphites et une ddp de 5 V permet d'obtenir une intensité de 384 mA. Celle-ci décroît aussi rapidement dans le temps.

Ces résultats mettent en évidence qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une ddp supérieure à 5 V, car les électrodes en carbone graphite sont visiblement très sensibles à de fortes intensités.

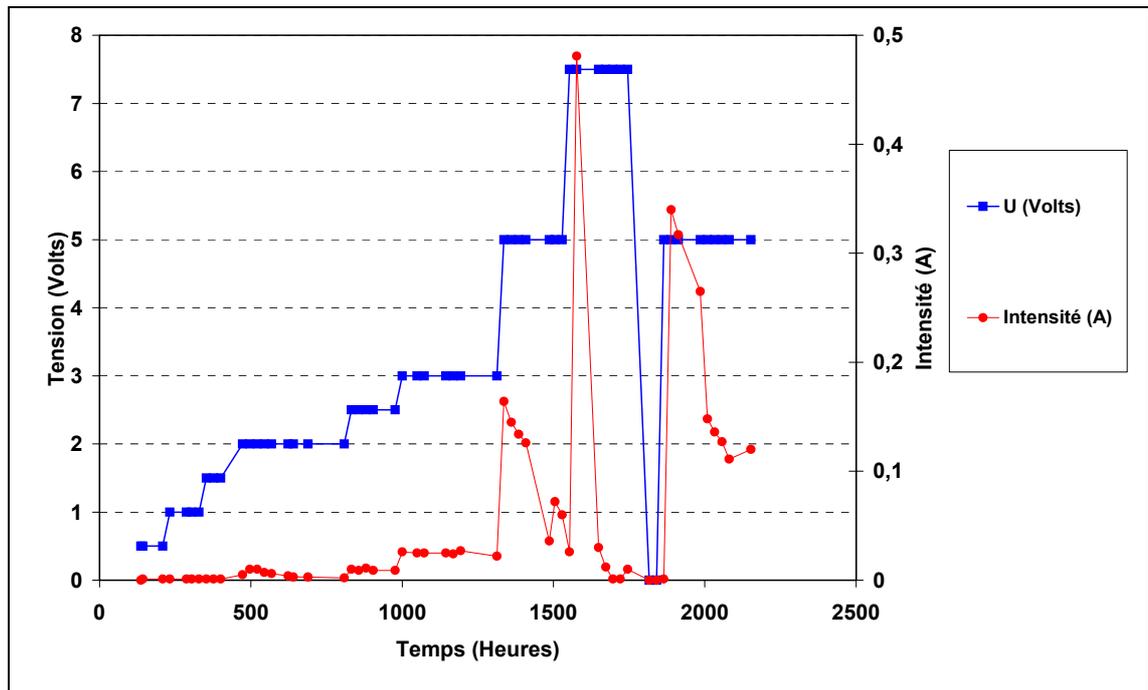


Illustration 77 - Évolution du potentiel appliqué et de l'intensité générée entre les électrodes.

Les phases de sulfurogénèse et de méthanogénèse précédemment observées dans le réacteur en condition méthanogénique sont présentes dans ce réacteur, malgré l'application d'une ddp progressive. La comparaison de ce réacteur avec le réacteur en méthanogénèse met en évidence que leurs évolutions sont identiques sur une période de 1 000 heures.

Comme cela vient d'être expliqué précédemment, l'augmentation progressive de la ddp jusqu'à une valeur de 5 V ne permet pas d'obtenir une intensité ayant une influence significative sur la production d'hydrogène (ill. 78). L'évolution des concentrations en acides organiques est similaire à celle observée dans le réacteur en condition méthanogénique (ill. 79). Il faut noter la présence dans la phase liquide d'acide heptanoïque (55 mg.L^{-1}) lors de l'application d'une ddp de 3 V.

Il faut noter qu'une même ddp de 3 V a été appliquée dans le réacteur électro-stimulé et a conduit à la production immédiate d' H_2 . Dans le cas du réacteur avec électro-stimulation progressive, l'application d'une ddp de 3 V ne conduit pas à la production d' H_2 . Pour une même valeur de ddp (3 V), les intensités sont respectivement de 26 mA et de 73 mA pour les conditions électro-stimulation progressive et électro-stimulation. Durant l'application de cette ddp, aucun des acides carboxyliques analysés (C2 au C7) ne sont détectés (ill. 79).

L'absence d'hydrogène indique qu'à ce voltage appliqué et à l'intensité qu'il génère, l'électrolyse de l'eau ne s'opère pas dans le réacteur électro-stimulé.

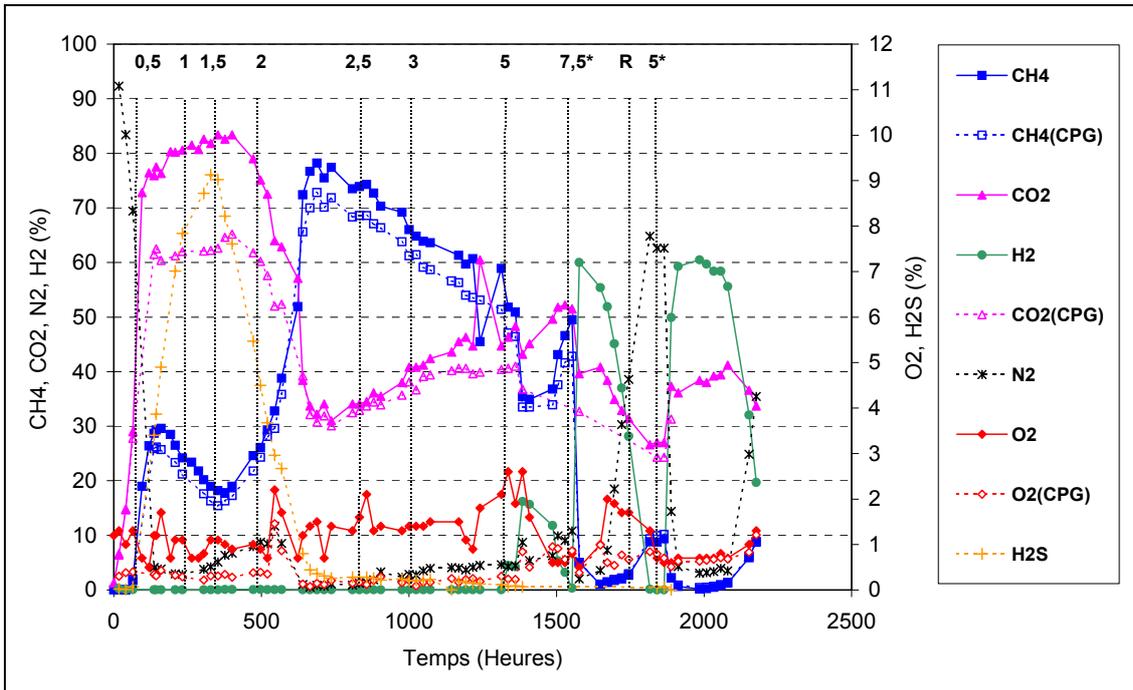


Illustration 78 - Évolution de la composition en gaz en fonction de la variation de la ddp.

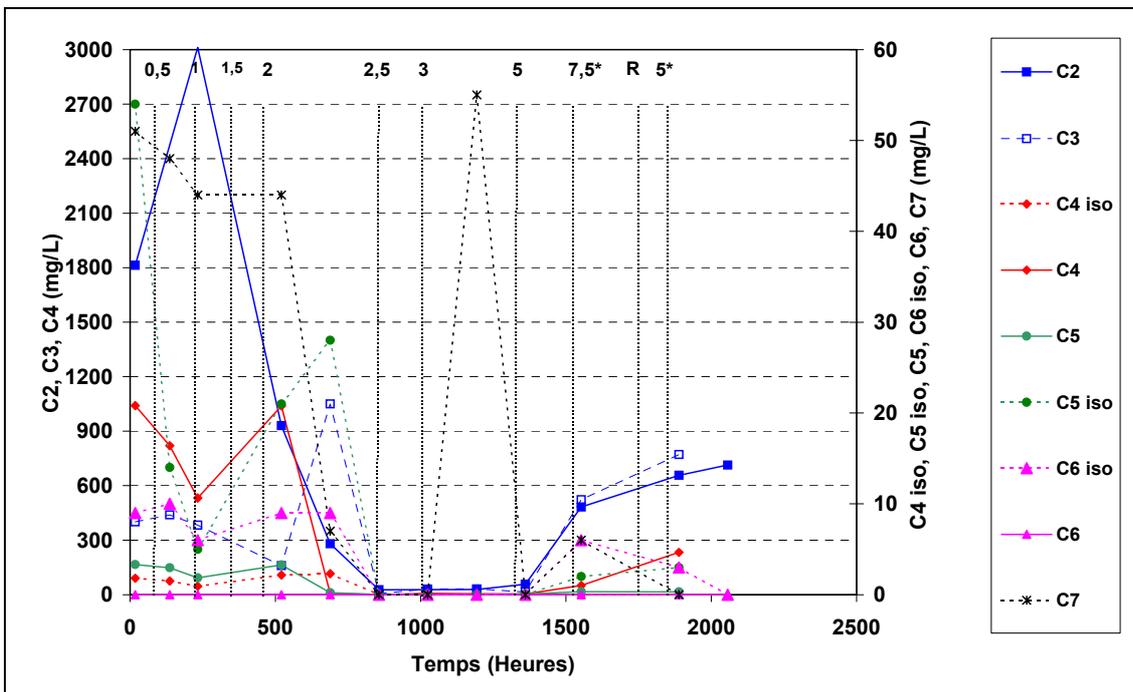


Illustration 79 - Évolution des concentrations en acides en fonction de la variation de la ddp.

- L'application d'une ddp de 5 V (T = 1 312 heures) entraîne la production d'H₂. Ainsi, à T = 1 384 heures, le gaz produit est composé de 35 % de CH₄, 45 de CO₂ et 16 % d'H₂.
- L'application d'une ddp de 7,5 V (T = 1 552 heures) induit une chute rapide de la production de méthane inversement proportionnelle à celle de la production d'H₂. La diminution du pourcentage d'H₂ observée au cours de la semaine suivante est corrélée à celle de l'intensité mesurée dans le réacteur. Il faut noter que cette diminution de la production d'H₂ permet une faible production de méthane. Les concentrations des acides organiques comme l'acide acétique (483 mg.L⁻¹), propionique (523 mg.L⁻¹), isocaproïque (6 mg.L⁻¹), heptanoïque (6 mg.L⁻¹), butanoïque (51 mg.L⁻¹) et isovalérique (2 mg.L⁻¹) augmentent lors de l'application du courant à 7,5 V. Une hypothèse peut être avancée à l'issue de ces expériences. Il est envisageable que l'application d'une ddp efficace permette de décomposer les composés organiques en acides organiques de type C7 (acide heptanoïque) qui seraient eux-mêmes décomposés en acides organiques avec des chaînes carbonées plus faibles de type C5, puis C4 puis C2 (ill. 79). De plus, la concentration en propanol-1 augmente rapidement (ill. 80).

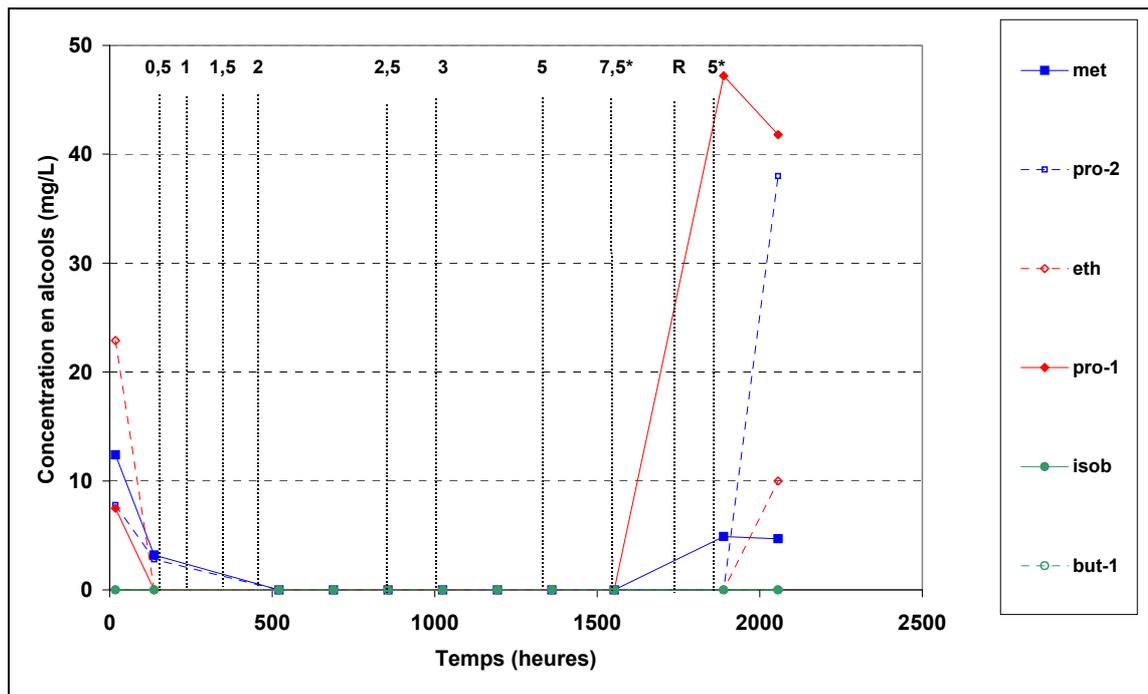


Illustration 80 - Évolution des concentrations en alcools en fonction de la variation de la ddp.

- Le potentiel redox mesuré au cours de l'expérience est compris entre -550 et -500 mV. Celui-ci décroît progressivement à une valeur de -588 mV (ill. 81).

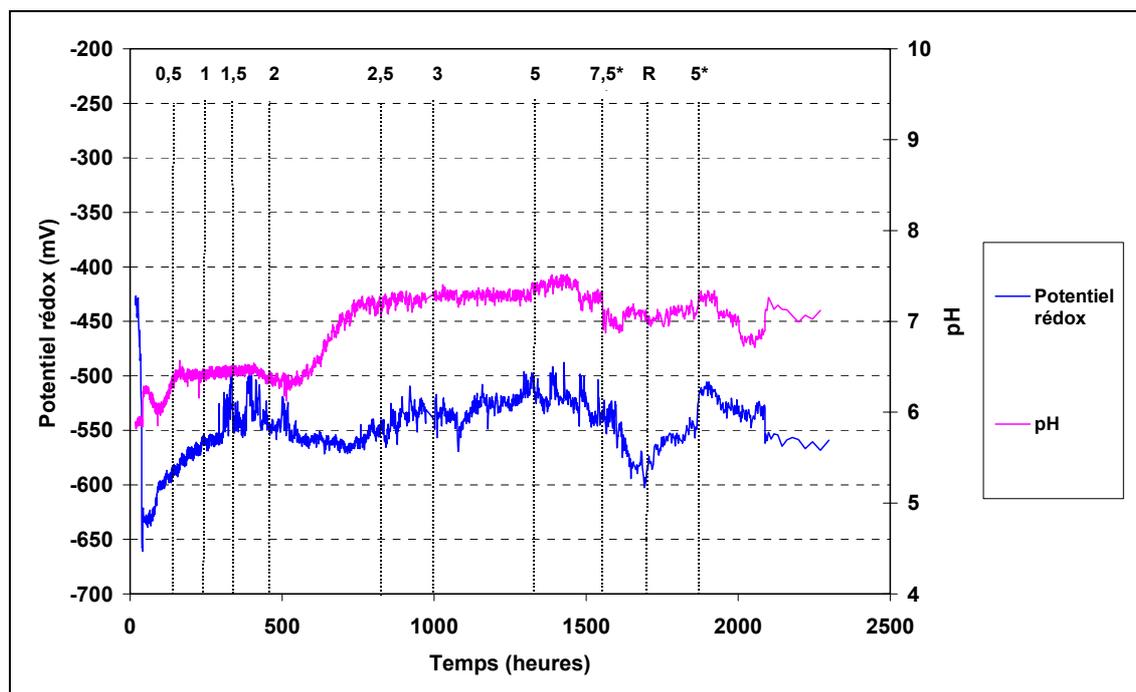


Illustration 81 - Évolution du pH et du potentiel redox après application de ddp croissantes.

• Les volumes et vitesses de production des gaz

La comparaison des volumes cumulés de gaz produit par méthanogénèse et par application de ddp progressive met en évidence que l'évolution des courbes est similaire jusqu'à l'événement « 7,5 V » (ill. 82 et 83).

Réacteur	Age du déchet au démarrage (h)	Temps de fonctionnement (h)	Volume produit (mL)		
			CO ₂	CH ₄	CO ₂ + CH ₄
Méthanogénèse témoin	0	1 000	21 991	23 638	45 629
Électro-stimulation progressive	0	1 000	20 369	24 164	44 533

Illustration 82 - Volume de CO₂ et de CH₄ à 1 000 h sur les réacteurs : méthanogénèse, et électro-stimulation progressive.

Il apparaîtrait que la vitesse de production du méthane serait plus élevée en présence d'une électro-stimulation progressive qu'en condition méthanogénétique et que la durée de production de méthane serait plus courte. De plus, celle-ci semble apparaître plus tôt (soit 12,5 jours avant) en conditions d'électro-stimulation progressive (ill. 85). Même si l'intensité générée par l'application de ddp progressive est faible (< 26 mA), celle-ci accélérerait la méthanogénèse.

L'application de la ddp de 7,5 V a pour effet de produire plus de gaz, de l'ordre de 8 l. Cette production se stabilise lors de l'arrêt de l'application de la ddp (événement R).

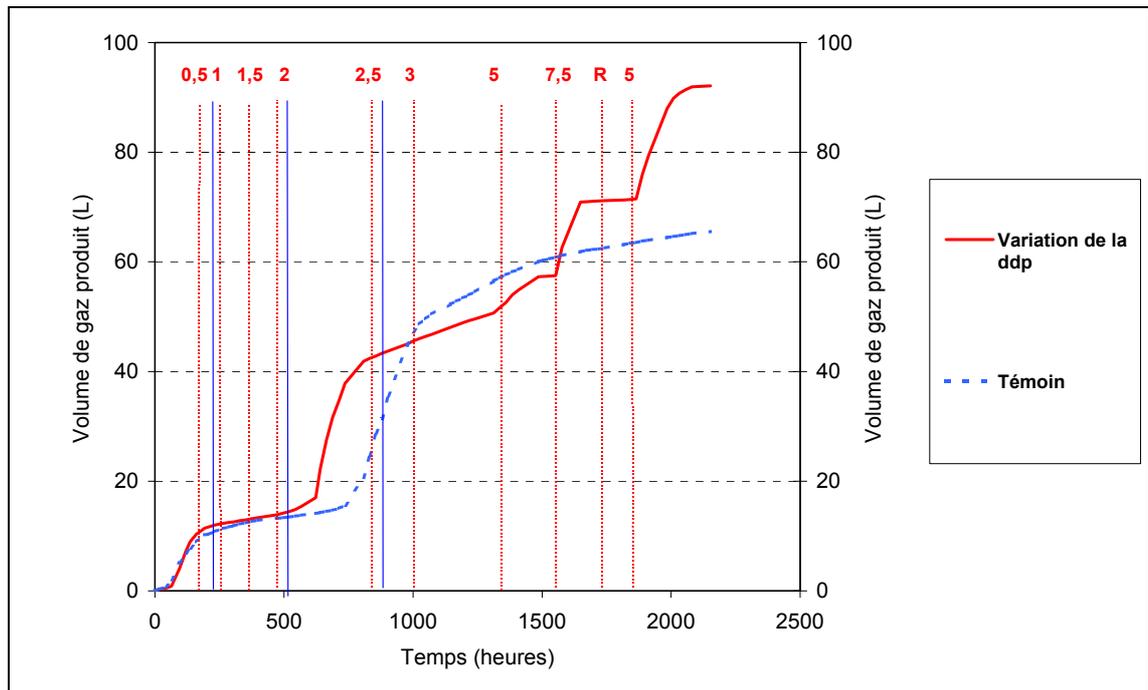


Illustration 83 - Comparaison des volumes de gaz produits par méthanisation et par électro-stimulation progressive.

L'application d'une ddp de 5 V combinée au remplacement des électrodes en carbone graphite stimule à nouveau la production de gaz. Pour un temps de fonctionnement identique, il a été produit 92 l par application de ddp progressive et 65 l par méthanogénèse. Les courbes de vitesse de production de gaz montre bien l'existence de deux pics de production de gaz aux évènements « 7,5* » et « 5* ».

Les vitesses de production sont respectivement de 180 mL.h⁻¹ et de 145 mL.h⁻¹ pour les évènements « 7,5* » et « 5* » (ill. 84). Ces vitesses correspondent à une stimulation de production d'H₂ (108 mL.h⁻¹) et de CO₂ (71 mL.h⁻¹) au moment de l'application de la ddp de 7,5 V (ill. 85). Les vitesses sont respectivement de 54 et 72,5 mL.h⁻¹ pour le CO₂ et l'H₂ lors de l'application d'une ddp de 5V.

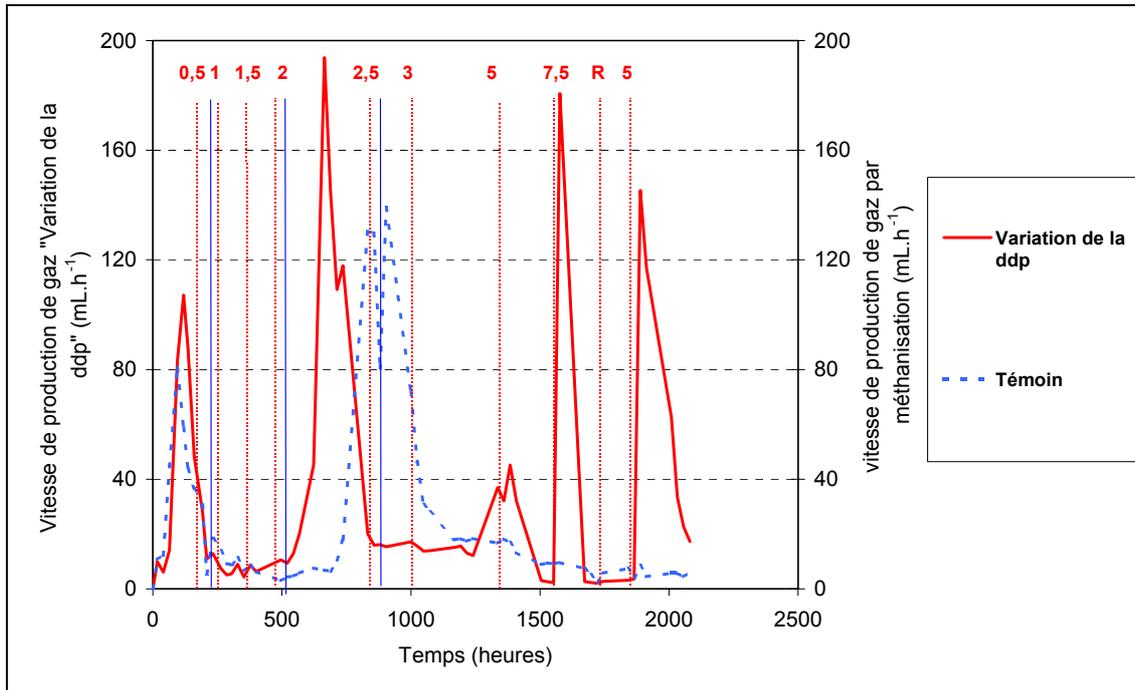


Illustration 84 - Comparaison des vitesses de production de gaz par méthanisation et par électro-stimulation progressive.

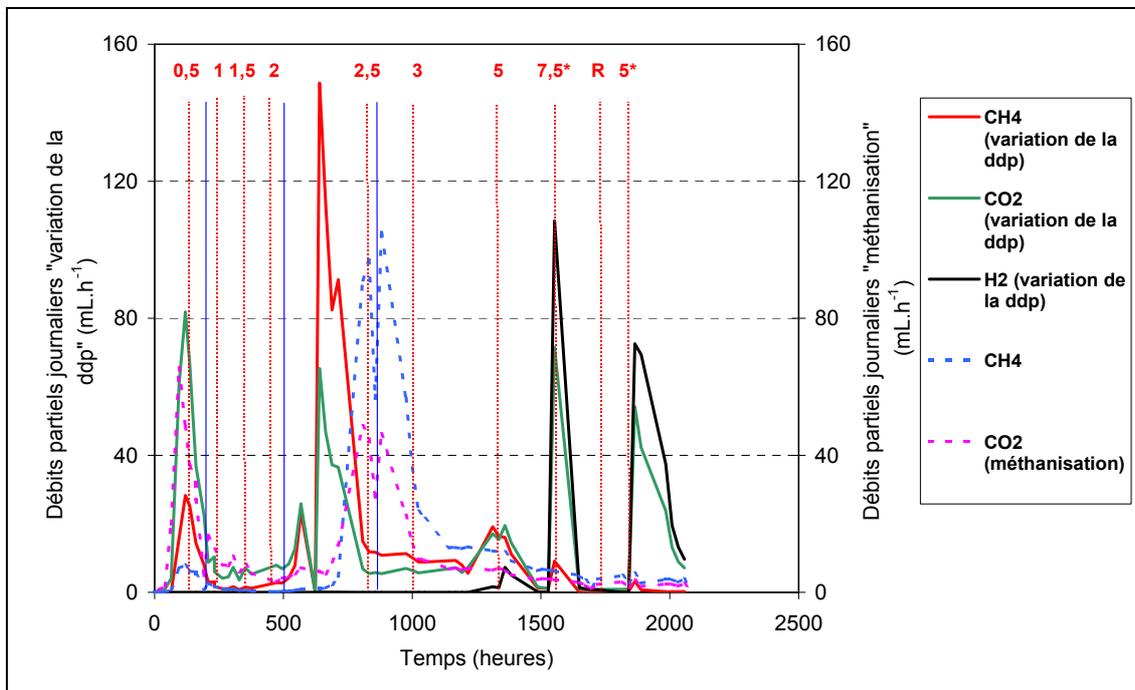


Illustration 85 - Comparaison des débits partiels journaliers du méthane, du CO₂ et de l'hydrogène par méthanisation et par électro-stimulation progressive.

• **Les analyses du déchet après traitement**

En fin d'expérience, un échantillon du milieu réactionnel a été prélevé pour une analyse du déchet. Les résultats sont à prendre avec précaution, car l'échantillon prélevé n'est pas forcément représentatif (ill. 86). Le pourcentage de carbone total est plus élevé en fin de traitement, ainsi que le pourcentage de soufre. Le pourcentage de carbone organique est équivalent à celui du déchet brut à l'état initial. Les concentrations en bicarbonates sont du même ordre de grandeur que précédemment (6 à 7 g.L⁻¹) (ill. 87).

Elément	Teneur (brut)	Teneur (final)
Carbone total (%)	13,2	16,4
Carbone organique (%)	12,9	12,4
Rapport C _{organique} /C _{total}	0,977	0,756
Soufre total (%)	0,84	1,08

Illustration 86 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre dans le déchet avant et après l'expérience.

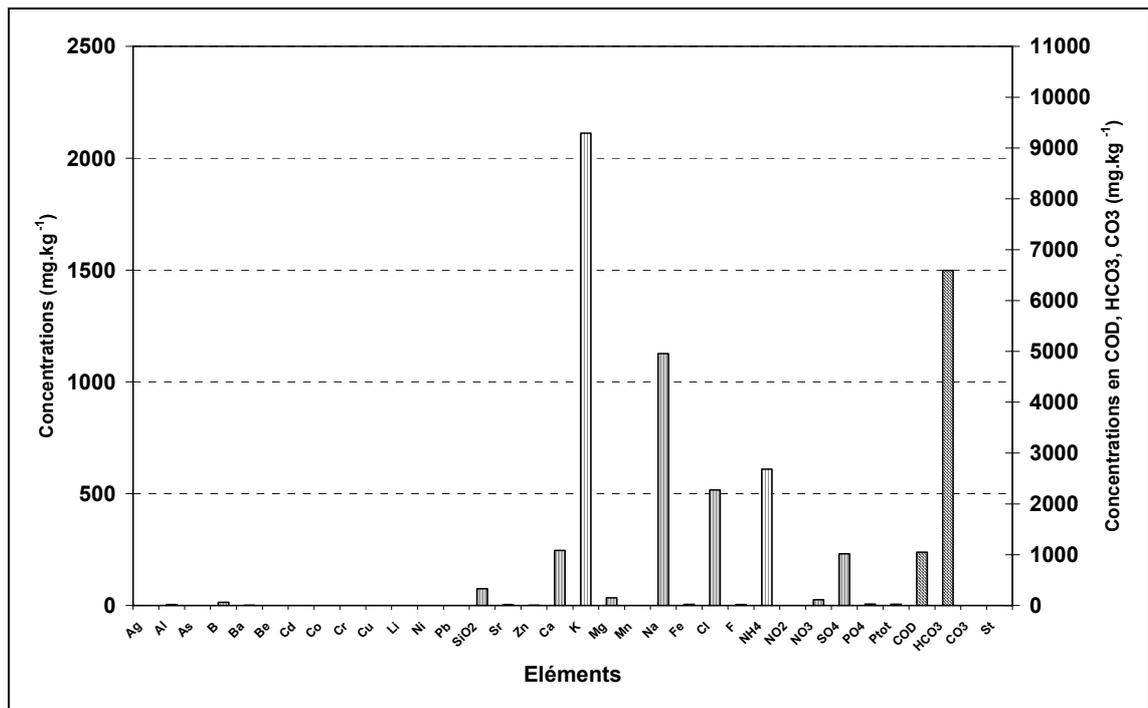


Illustration 87 - Concentrations en éléments métalliques et chimiques dans le lixiviat 24 heures du déchet après traitement.

Conclusions

L'électro-stimulation progressive (0,5 à 7,5 V) met en évidence :

- qu'une ddp inférieure à 3 V n'inhibe pas l'activité des bactéries méthanogènes ;
- une ddp de 3 V n'est pas génératrice d'H₂ contrairement aux expériences précédentes (bien que l'intensité soit de 150 mA), probablement à cause de l'absence d'acides carboxyliques dans le milieu, signe d'une méthanogénèse préalable ;
- l'absence d'H₂ et d'O₂ dans la phase gazeuse montre qu'il n'y a pas d'électrolyse de l'eau dans les conditions d'application de tension et d'intensité ;
- qu'une ddp supérieure à 3 V est nécessaire pour la production d'H₂ dans la phase gazeuse. Cette production est corrélée à la réapparition des acides carboxyliques dans le milieu ;
- stimulation de la méthanogénèse par l'électro-stimulation.

4.4.2. L'effet de l'alternance ddp-arrêt

Un réacteur contenant 1 kg de déchet broyé et 2 litres de milieu minéral a été préparé selon le protocole précédemment décrit. Il faut noter que le déchet utilisé a été stocké dans une enceinte thermostatée à + 4 °C pendant 56 jours. La ddp de 3 V a été successivement appliquée et arrêtée durant des durées variables (ill. 88).

Évènement	Nature de l'intervention
M	Application d'une ddp de 3V
A	Arrêt de la ddp

Illustration 88 - Interventions réalisées sur le réacteur.

La ddp de 3 V a été appliquée à T = 261 heures. Durant les 216 premières heures, le comportement de ce réacteur (M-A) diffère de celui en méthanogénèse bis (ill. 89). En effet, la phase de sulfurogénèse débute à 167 heures, avec un maximum à 261 heures (10 % d'H₂S produit) dans la réaction M-A. dans le cas du réacteur en méthanogénèse bis, la production d'H₂S débute à 216 heures, pour atteindre un maximum à 360 heures (19,8 % d'H₂S produit). Il y a donc un décalage de 6 jours entre les deux réacteurs qui contiennent un déchet ayant été stocké à 4 °C durant 56 jours.

Après 261 heures, une ddp de 3 V a été appliquée pendant 4 jours et entraîne une production d'H₂. À ce moment, la composition du gaz produit est la suivante : 60,6 % de CO₂, 20,2 % d'H₂, 15,8 % de CH₄ et 5,6 % d'H₂S. La ddp est arrêtée durant 4 jours, ce qui provoque une chute de la production de gaz.

L'intensité diminue en fonction des périodes de marche-arrêt de la ddp. Initialement elle est de 100 mA, puis décroît jusqu'à 75 mA après 55 jours de fonctionnement (ill. 90).

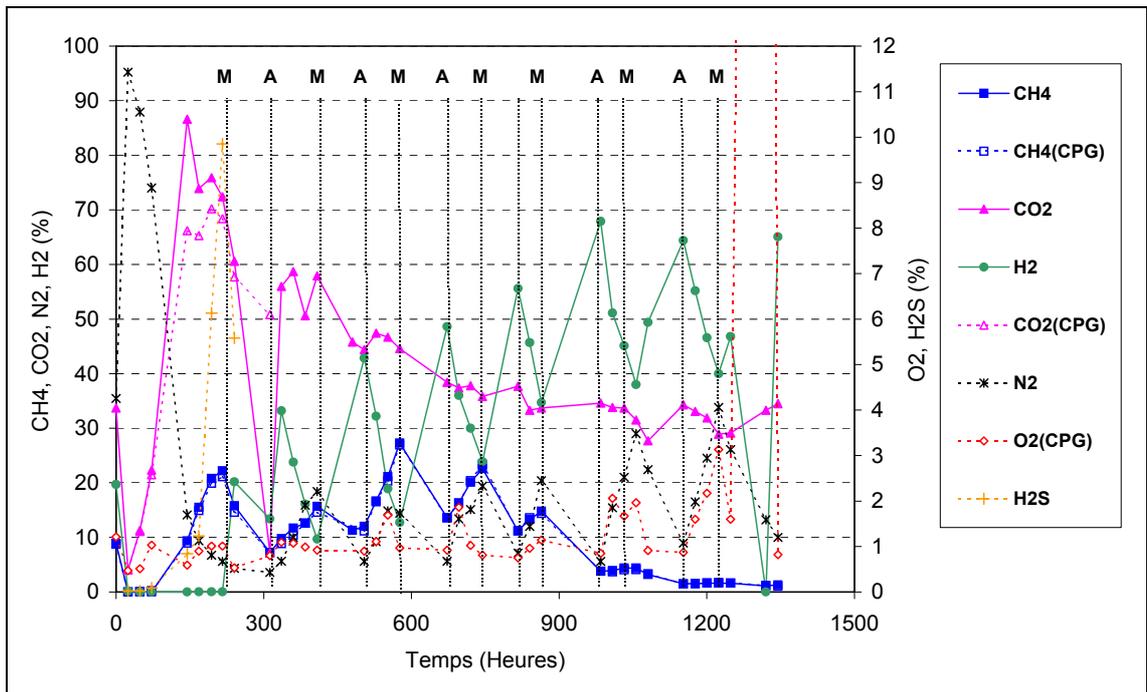


Illustration 89 - Évolution de la composition du gaz en fonction des périodes marche-arrêt de la ddp.

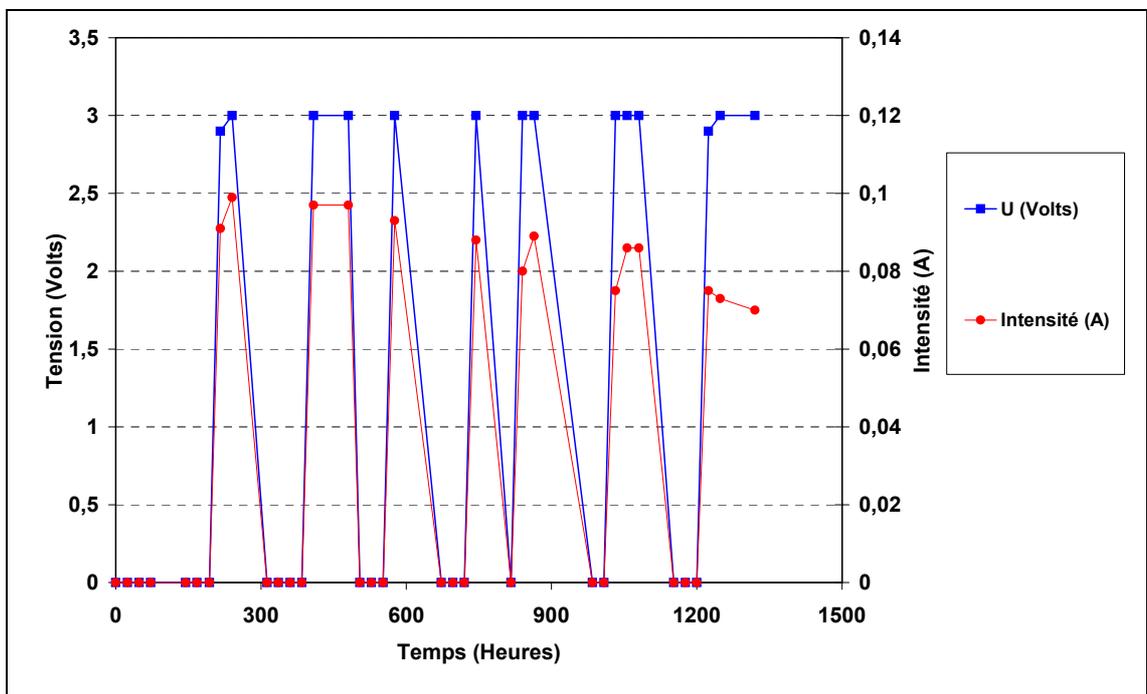


Illustration 90 - Évolution de la tension et de l'intensité.

À partir de 552 heures d'incubation à 55 °C, l'acide heptanoïque (C7) décroît régulièrement de 53 à 23 mg.L⁻¹ (ill. 91). De même, la concentration en acide isovalérique (C5iso) chute de 53 à 11 mg.L⁻¹ en 40 jours, ainsi que les concentrations en acide caproïque (C6) et en acide butanoïque (C4). Il faut noter que, par contre, les concentrations en acide acétique (C2) et en acide propionique (C3) augmentent à partir du neuvième jour de traitement.

Les concentrations en alcools ne dépassent pas 30 mg.L⁻¹, à l'exception du propanol dont la concentration ne cesse d'augmenter au cours du temps (65,4 mg.L⁻¹ après 56 jours de dégradation thermophile - ill. 92).

Le pH et le potentiel redox restent constants à des valeurs respectives de 7 et de -540 mV durant toute l'expérience (ill. 93).

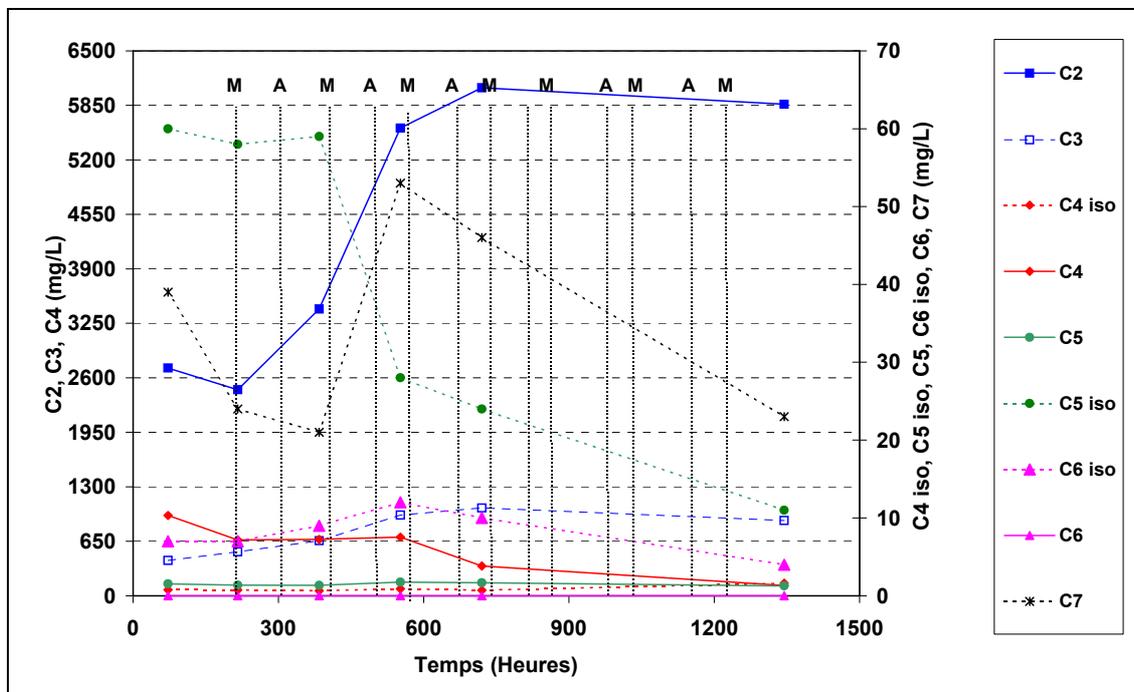


Illustration 91 - Évolution des concentrations en acides organiques en fonction des périodes de marche-arrêt de la ddp.

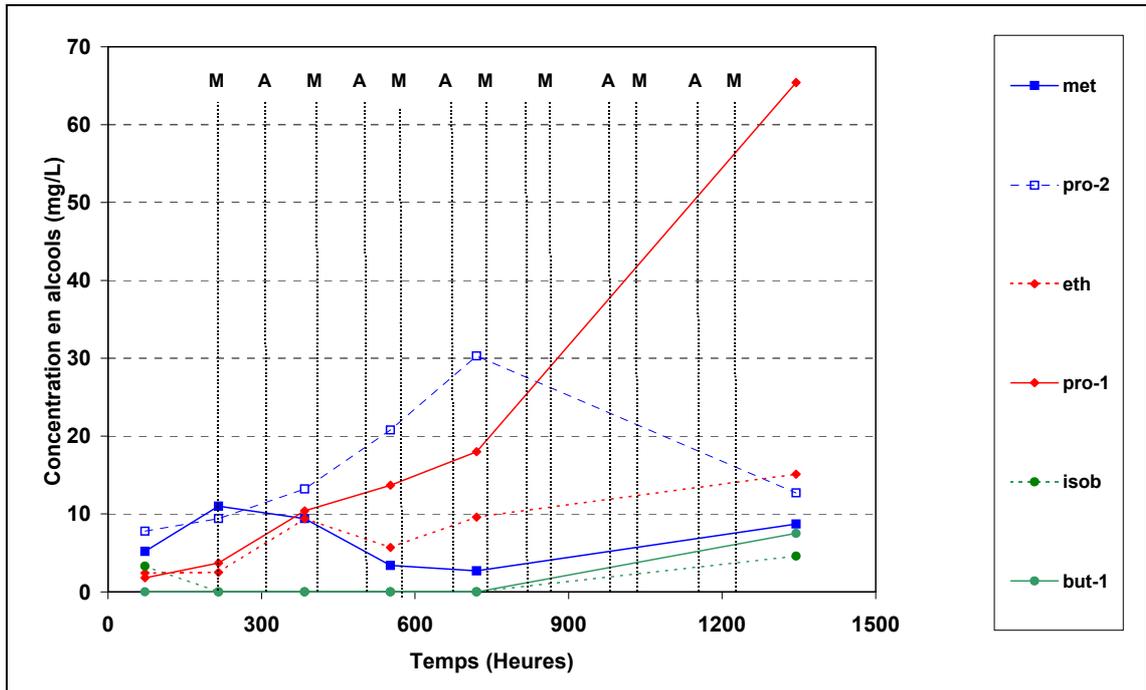


Illustration 92 - Évolution des concentrations en alcools en fonction des périodes de marche-arrêt de la ddp.

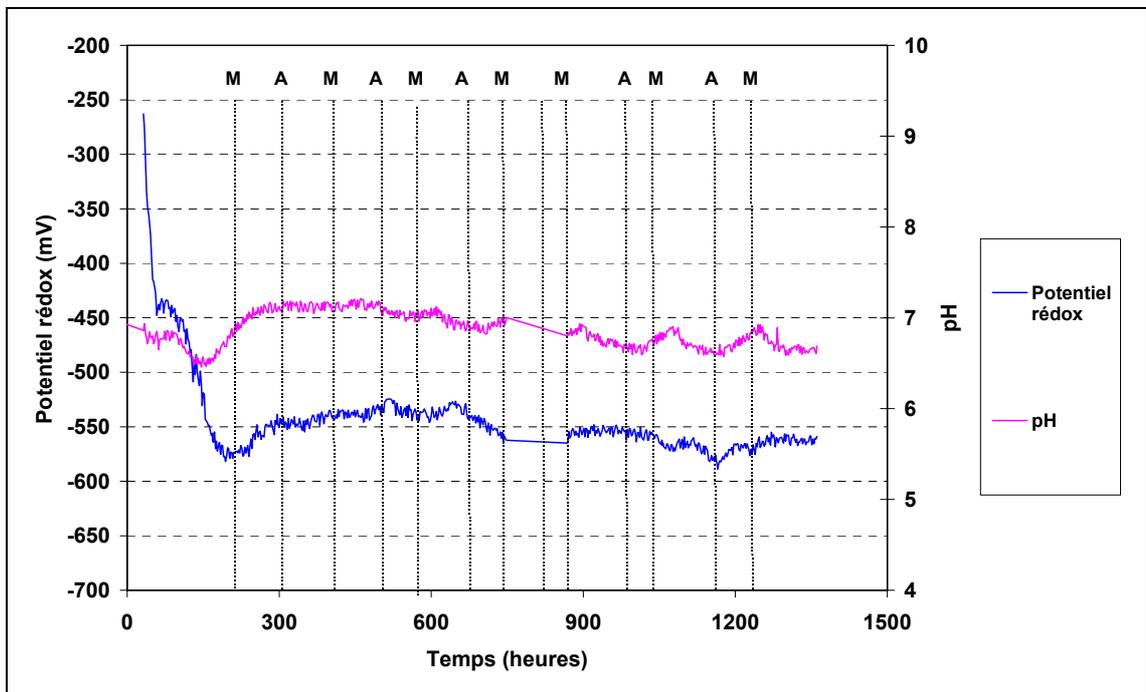


Illustration 93 - Évolution du pH et du potentiel redox.

• **Les volumes de gaz produits**

La comparaison des volumes de gaz cumulés (ill. 94) met en évidence que la production de gaz est plus faible lors de l'alternance marche-arrêt que dans le réacteur de méthanogénèse sur la même période de temps, mais que celle ci augmente linéairement. Le retard au démarrage peut être du à la différence d'âge du déchet utilisé dans ces deux expériences.

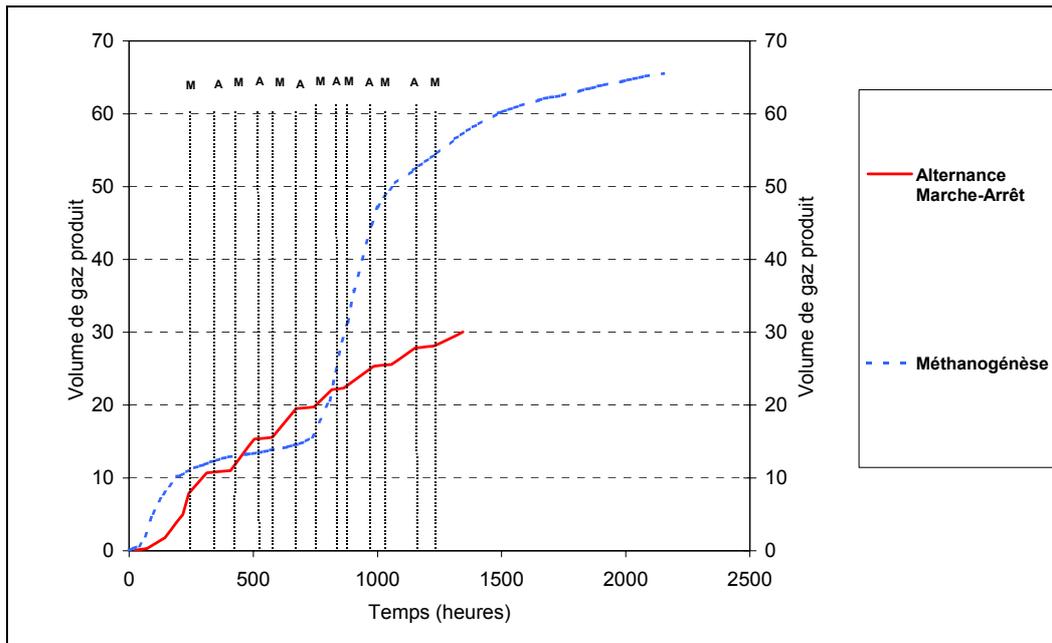


Illustration 94 - Comparaison des volumes cumulés de gaz produit par méthanogénèse et par alternance marche-arrêt de la ddp.

L'illustration 95 montre les évolutions des volumes cumulés de gaz produits pour ce réacteur. Cette représentation permet de prendre en compte le fonctionnement des réacteurs pendant les week-ends. En effet, les débits sont moyennés à une journée et ne prennent pas en compte les week-ends. Or, l'alternance s'est opérée également les week-ends (ill. 95).

À chaque application de ddp, les volumes de CO₂ et H₂ augmentent de manière conséquente. Le volume de CH₄ augmente aussi, mais faiblement. L'électro-stimulation jusqu'à 700 heures favorise nettement la production de H₂ et de CO₂, mais également celle de CH₄. La méthanogénèse semble être favorisée par l'électro-stimulation par alternance dans un premier temps, car après 700 heures celle-ci semble inhibée. Ces observations montrent que l'électro-stimulation alternée n'est efficace qu'après un certain temps d'application.

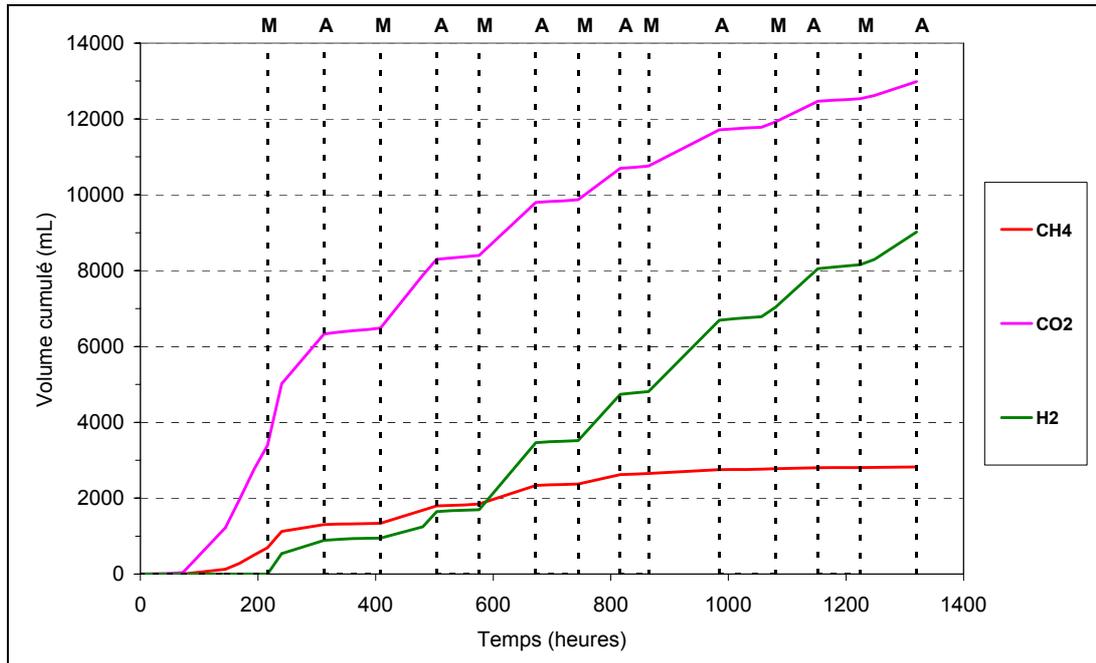


Illustration 95 - Évolution des volumes cumulés de CH₄, CO₂ et H₂ en fonction des périodes de marche-arrêt.

Malgré une différence d'âge du déchet au démarrage, les deux réacteurs d'électro-stimulation aboutissent à des volumes de gaz produits semblables. Ceci est à relativiser, sachant que l'électro-stimulation par alternance a toujours été efficace en terme de génération d'intensité (> 0,07 A), alors que cela n'a pas été le cas du réacteur d'électro-stimulation continue (ill. 96).

Réacteur	Age du déchet au démarrage (h)	Temps de fonctionnement (h)	Volume produit (ml)			
			CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂ + CH ₄ + H ₂
Méthanogénèse témoin	0	1 344	16 075	9 760	16	25 835
Electro-stimulation	0	1 344	15 593	2 226	10 678	17 819
Electro-stimulation par alternance	2 176	1 344	12 981	2 822	9 016	15 804

Illustration 96 - Volume de CO₂ et de CH₄ à 1 344 h sur les réacteurs : méthanogénèse, électro-stimulation et électro-stimulation par alternance.

Cet essai montre cependant que l'électro-stimulation apparaît être une voie potentiellement intéressante en termes de production d'H₂.

• **Les analyses du déchet solide et de la phase liquide après traitement**

En fin d'expérience, le contenu du milieu réactionnel a été prélevé pour une analyse du déchet. Les analyses réalisées sur le déchet solide et sur la phase liquide sont présentés dans les illustrations suivantes.

Durant les 56 jours de traitement par électro-stimulation par alternance, une perte de solide de l'ordre de 108 g a été enregistrée. Par contre, la perte de liquide est négligeable compte tenu des incertitudes de pesée, d'évaluation des volumes de liquides prélevés au cours de l'expérience (ill. 97).

	Déchets solide (g de matière sèche)	Phase liquide (g)
État initial	787	2 213
État final	679	2 194
Différence (g)	108	19

Illustration 97 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et traitement (marche-arrêt de la ddp).

Le rapport $C_{\text{organique}}/C_{\text{total}}$ est estimé à 0,88, valeur bien inférieure à celle du rapport $C_{\text{organique}}/C_{\text{total}}$ du déchet placé en condition méthanogénique (ill. 98). Ceci mettrait en évidence que l'électro-stimulation permet de diminuer la charge organique du déchet ménager. Durant cette expérience, contrairement à celle où l'électro-stimulation était continue, l'intensité du courant a été positive et supérieure à 0,07 A.

Élément (% en poids/poids)	Teneur (déchet brut)	Teneur (déchet final)
Carbone total (%)	13,2	13,4
Carbone organique (%)	12,9	11,8
Rapport $C_{\text{organique}}/C_{\text{total}}$	0,977	0,881
Soufre total (%)	0,84	1,16

Illustration 98 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après des périodes de marche-arrêt de la ddp. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche 40 °C.

Le pourcentage de S total dans le déchet est plus élevé dans le cas d'une électro-stimulation par alternance qu'en condition méthanogénique. La concentration en sulfates dans le liquide issu de la lixiviation du déchet est de 986 mg.kg⁻¹ de matière sèche.

Comme dans les expériences précédentes, une concentration élevée en bicarbonates est analysée dans le liquide issu de la lixiviation du déchet solide (7,78 g.kg⁻¹ de matière sèche. De même, dans la phase liquide, la concentration en bicarbonates s'élève à 6,8 g.L⁻¹ (ill. 99 et 100).

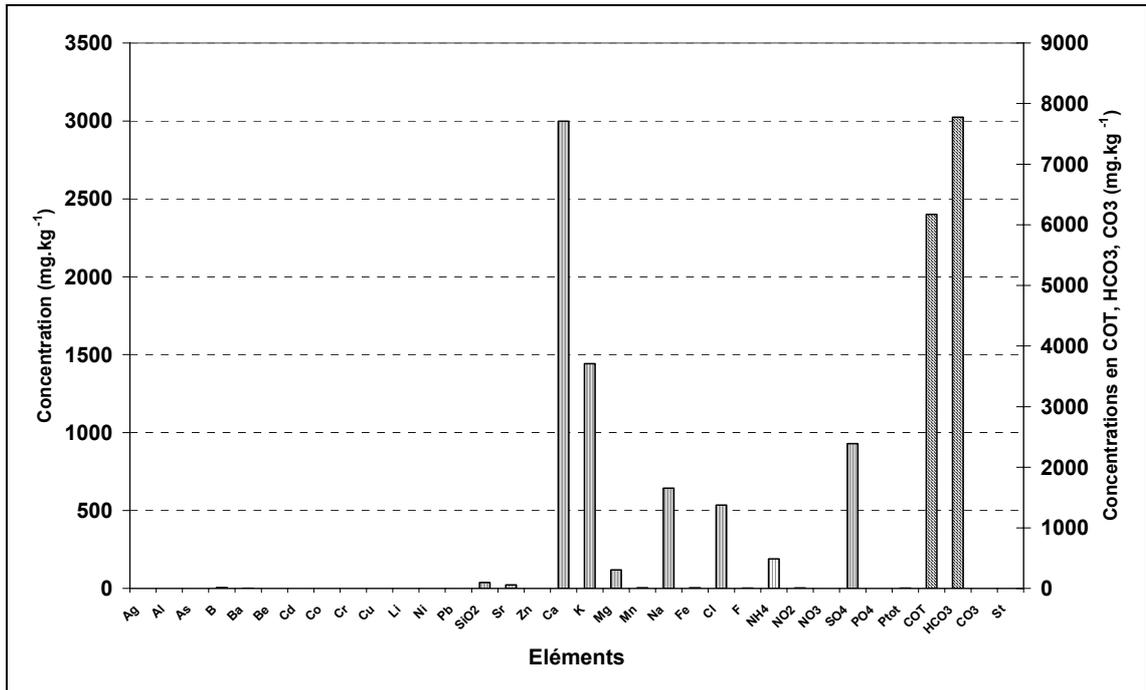


Illustration 99 - Concentrations en éléments chimiques dans le lixiviat 24 heures du déchet après traitement.

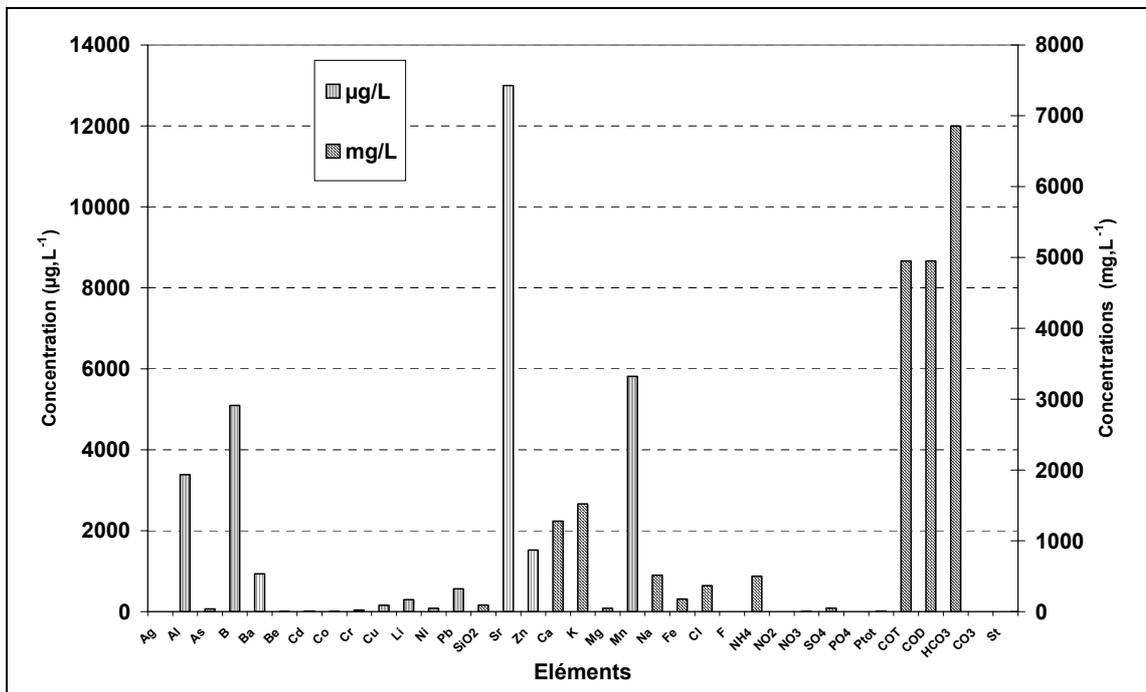


Illustration 100 - Composition chimique de la phase liquide après des périodes marche-arrêt de la ddp.

Conclusions

L'électro-stimulation par alternance (marche-arrêt) met en évidence :

- une inhibition progressive de la méthanogénèse ;
- une production d'H₂ immédiate dès la première application de la ddp. Celle-ci s'arrête en période d'arrêt de la ddp, puis redémarre dès la mise en marche de la ddp ;
- la composition des acides organiques varie au cours de l'expérience avec une diminution progressive de la concentration en acides carboxyliques à longue chaîne carbonée (C7, C6...) et une augmentation puis une stabilisation de la concentration en acides organiques à courte chaîne carbonée (C3 à C2).

Dans cette expérience, l'application d'une ddp a été efficace car l'intensité générée est initialement de 100 mA, pour décroître progressivement jusqu'à 70 mA. Cette méthode permettrait peut-être d'augmenter la durée de vie des électrodes.

4.4.3. L'effet de la position des électrodes lors de l'électro-stimulation

Un réacteur contenant 1 kg de déchet broyé et 2 litres de milieu minéral a été préparé selon le protocole précédemment décrit. Il faut noter que le déchet utilisé a été stocké dans une enceinte thermostatée à +4 °C pendant 56 jours. L'influence du positionnement des électrodes anode et cathode a été testé dans cette expérience (ill. 101). La ddp de 3 V a été appliquée au déchet en continu (ill. 102).

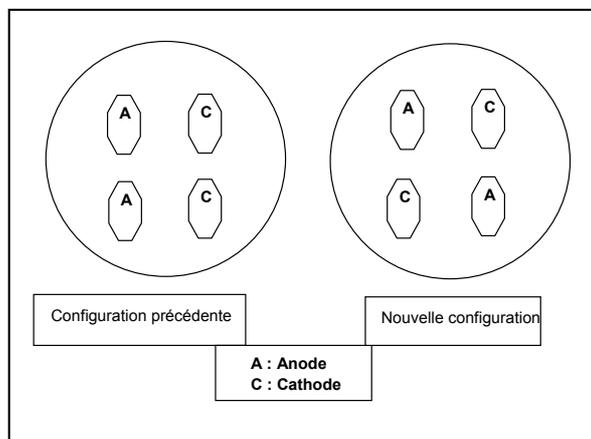


Illustration 101 - Positionnement des électrodes lors des expériences précédentes et la nouvelle configuration étudiée lors de cet essai.

Évènement	Nature de l'intervention
ddp	Application d'une ddp de 3V

Illustration 102 - Interventions réalisées sur le réacteur.

La ddp de 3 V a été appliquée après 216 heures de fonctionnement. À cet instant, le réacteur est en début de phase de sulfurogénèse (ill. 103). L'intensité est de 15 mA et

ne permet pas une production d'hydrogène efficace. Les concentrations en acides carboxyliques est de 5,2 g.L⁻¹ avec une majorité d'acide acétique (3,2 g.L⁻¹) et d'acide butanoïque (1 g.L⁻¹) (ill. 105).

L'intensité dans le réacteur varie entre 15 mA et 44 mA durant l'expérience.

Entre 216 et 360 heures, l'application de la ddp (intensité de 15 mA) entraîne une chute de la production de méthane, probablement liée à la phase de sulfato-réduction. Aucune production d'H₂ n'est mise en évidence. La quantité d'acides organiques augmente de 5,2 à 7,3 g.L⁻¹. L'acide acétique est présent en concentration majoritaire (5,6 g.L⁻¹). Les concentrations en acide heptanoïque (C7), en acide isovalérique (C5iso), chutent. Par contre, la concentration en acide valérique augmente légèrement (129 à 150 mg.L⁻¹).

Entre 360 et 720 heures, une production d'H₂ est mise en évidence et atteint un maximum de 15,9 %. Ensuite, celle-ci chute pour se maintenir à un niveau de 1,5 %. L'intensité augmente à 24 mA et correspondant au pic de 15,9 % d'H₂, puis chute à 15 mA. Durant cette période, la composition du gaz produit contient de l'ordre de 20 % de CH₄ et 78 % de CO₂.

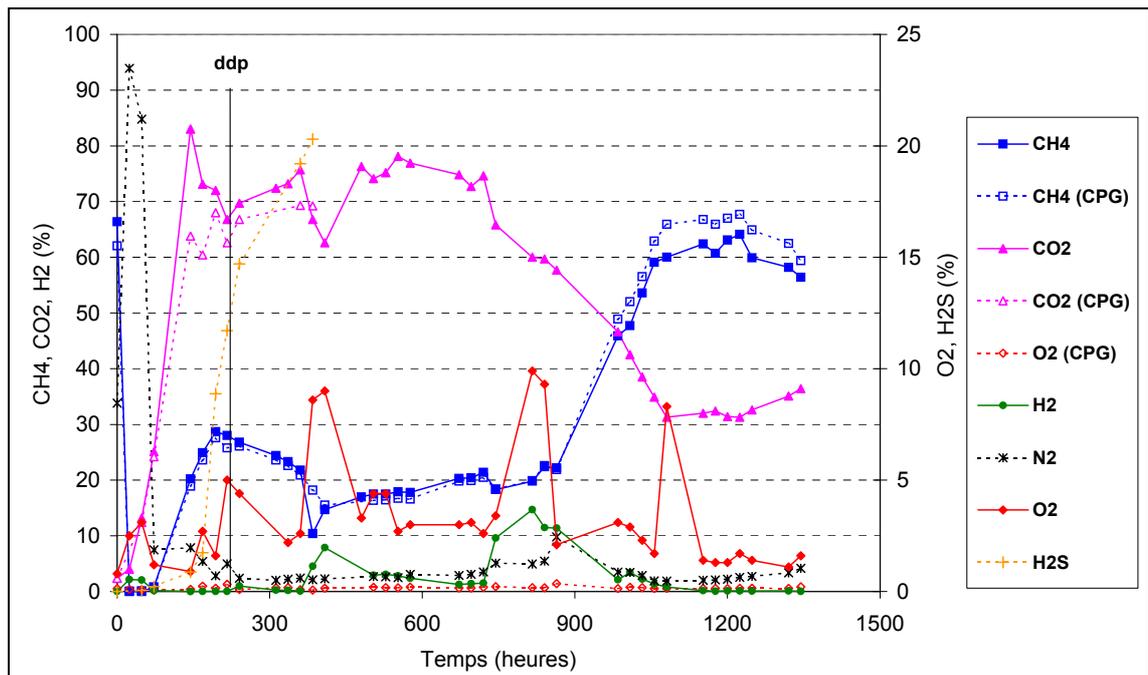


Illustration 103 - Évolution de la composition en gaz dans le réacteur avec application d'une ddp de 3 V.

Entre 720 et 1 080 heures, une production d'H₂ est à nouveau détectée et atteint un maximum de 14,7 %. Celle-ci chute ensuite jusqu'à atteindre un niveau 0. L'intensité varie en dents de scie entre 17 et 44 mA. À 893 heures, la production de méthane s'accroît pour atteindre un plateau entre 56 et 60 %, et la production de CO₂ chute pour se stabiliser entre 30 et 40 %.

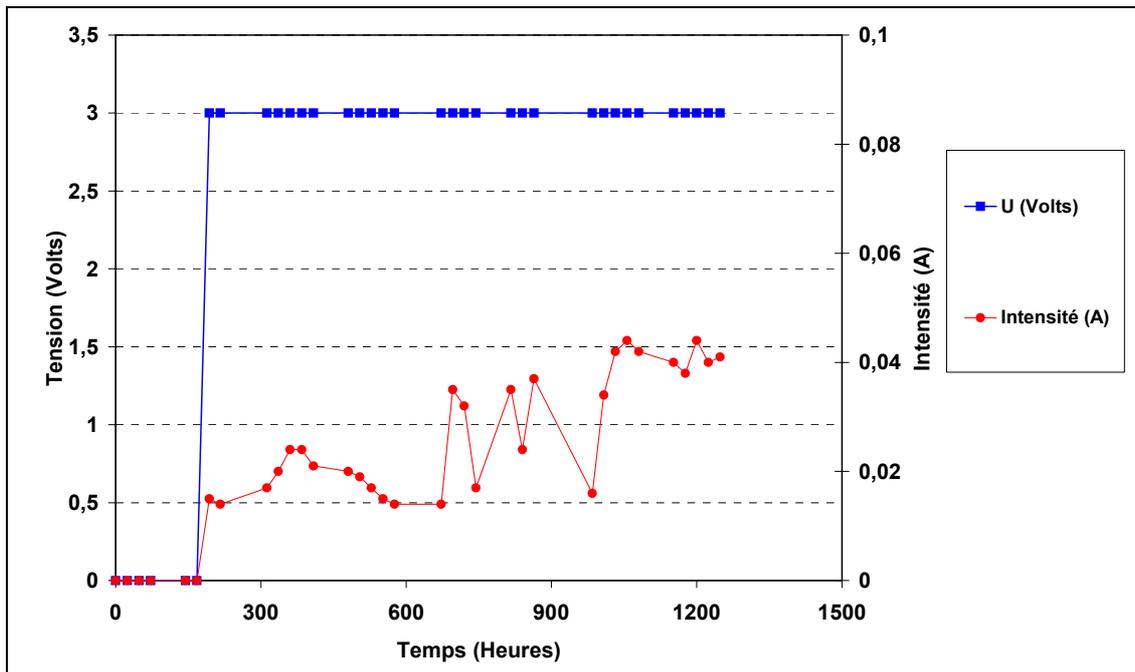


Illustration 104 - Évolution du potentiel appliqué et de l'intensité générée entre les électrodes dans le réacteur.

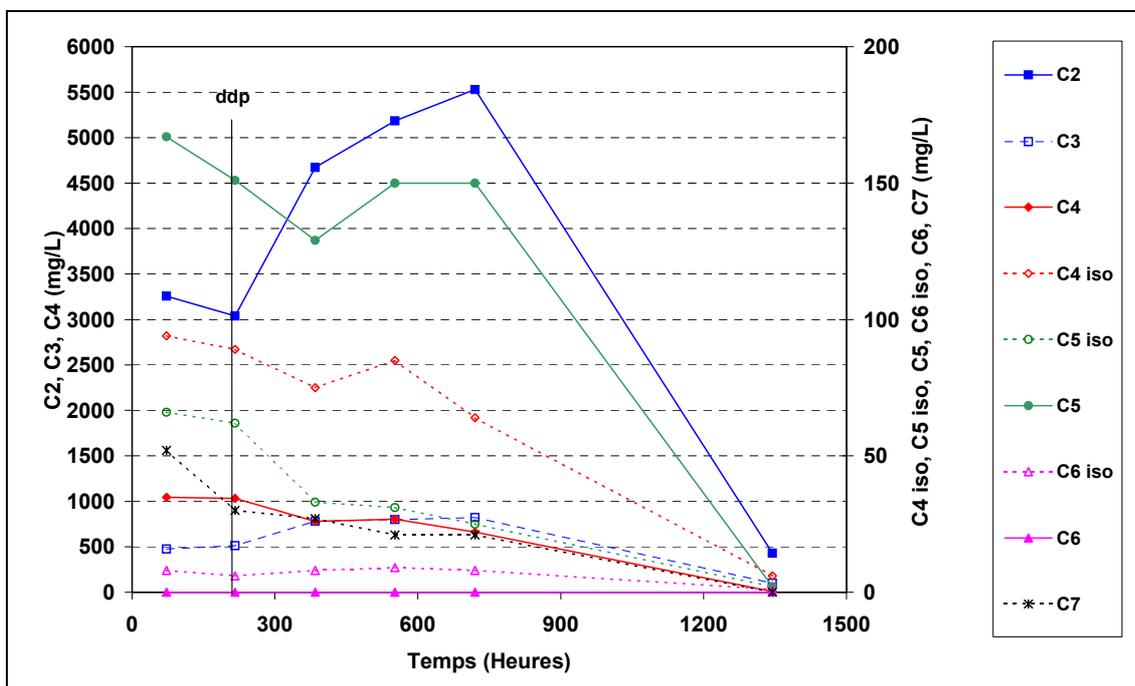


Illustration 105 - Évolution des concentrations en acides organiques dans le réacteur avec modification du positionnement des électrodes.

Après 1 080 heures, la composition en gaz de 60 % de CH₄ et 30 % de CO₂ est stable et correspond à la phase de méthanogénèse lors de la fermentation de déchets ménagers. Les alcools sont complètement consommés (ill. 106).

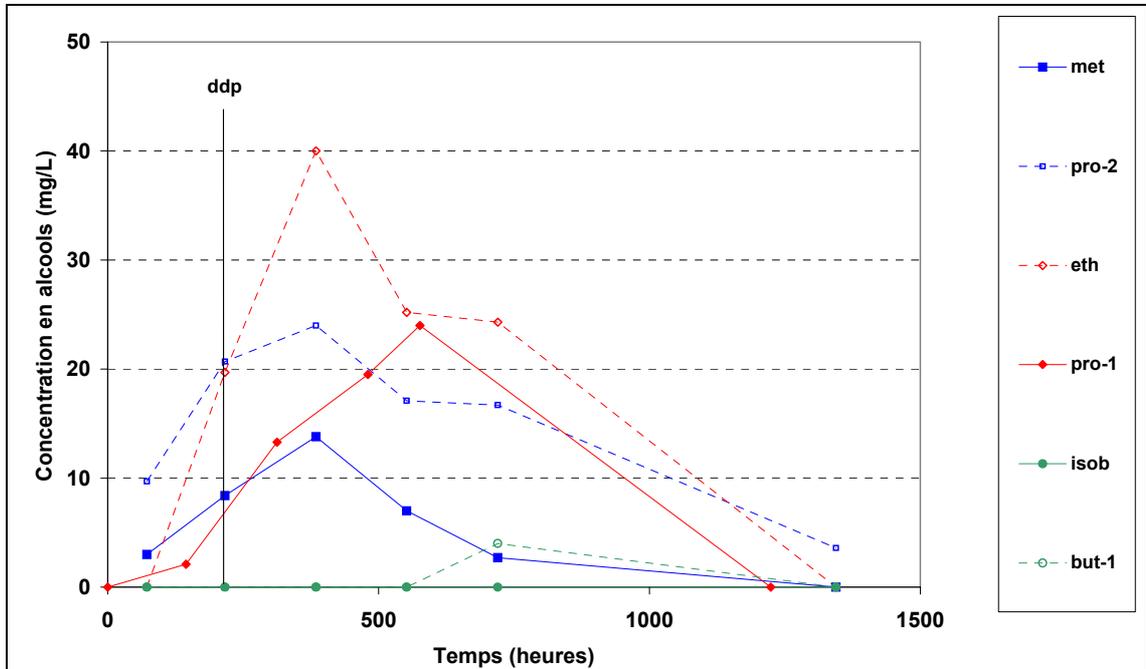


Illustration 106 - Évolution des concentrations en alcools dans le réacteur avec modification du positionnement des électrodes.

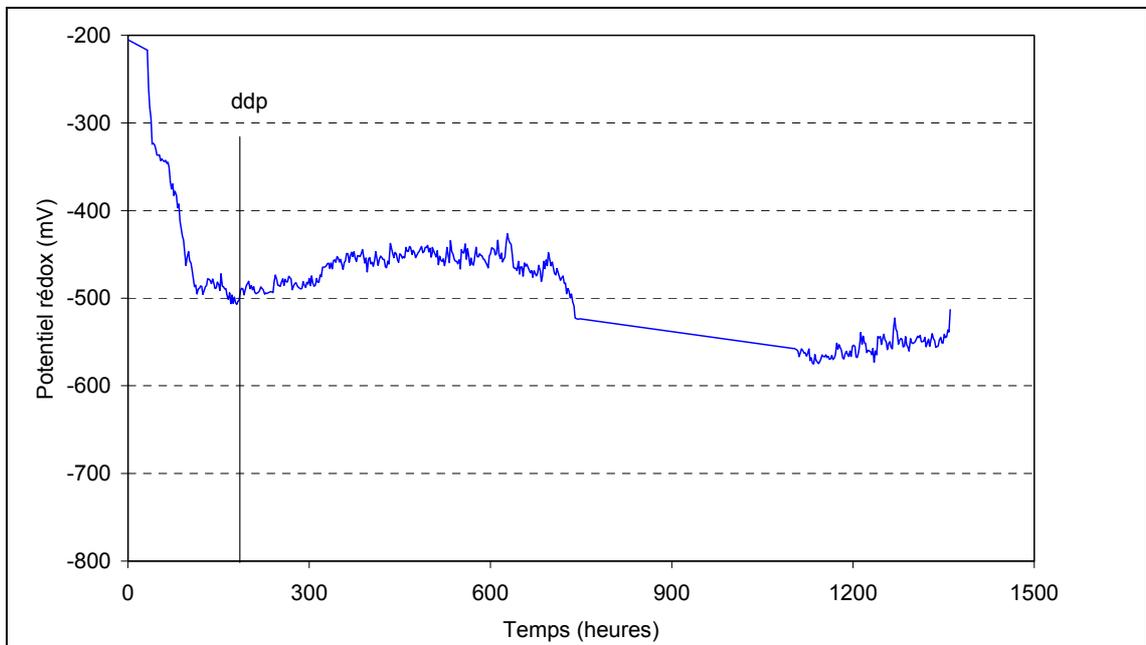


Illustration 107 - Évolution du potentiel redox.

• **Les volumes de gaz produits**

La comparaison des volumes de gaz produits lors des expériences de méthanisation et par application de ddp est reportée sur l'illustration 108. Entre le début de l'expérience et l'application de la ddp (T = 216 heures), les volumes de gaz produits sont similaires. Entre 216 et 760 heures, le volume de gaz produit par application d'une ddp est supérieur à celui produit par méthanisation (18 l vs. 14,7 l). Par méthanogénèse, à 736 heures, le volume de gaz produit augmente rapidement en raison de l'établissement de la phase de méthanogénèse. Par application de la ddp, la phase de méthanogénèse se produit à 986 heures et correspond à l'augmentation du volume de gaz produit. Ces observations sont confirmées par les débits partiels des gaz produits (ill. 109 et 110).

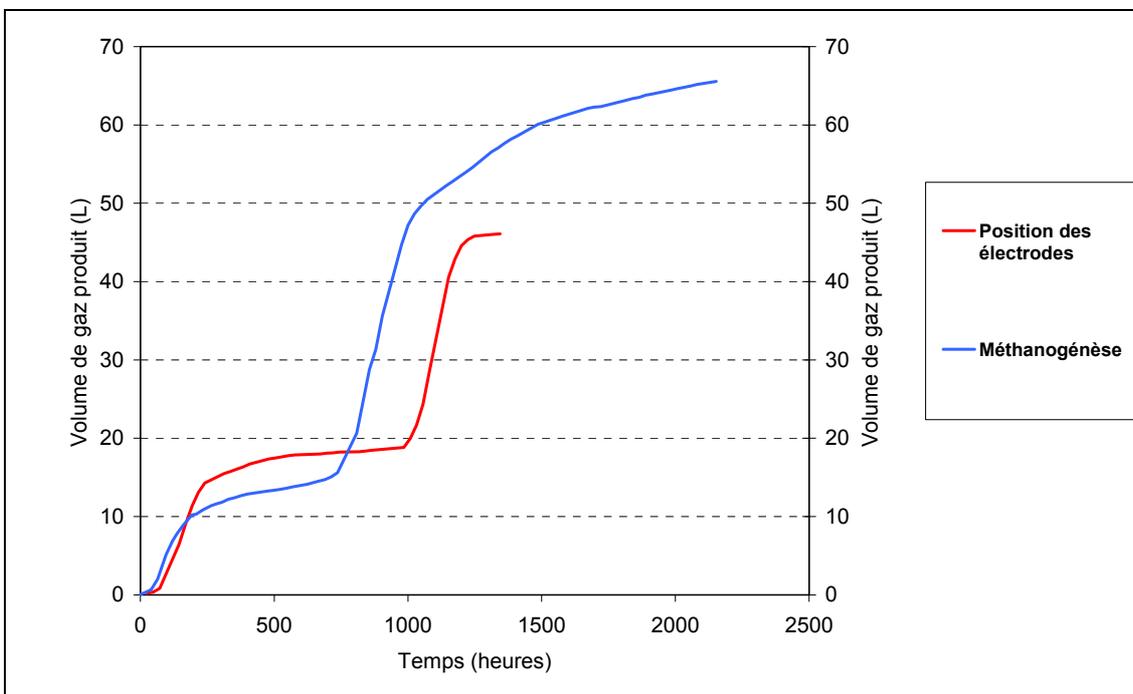


Illustration 108 - Comparaison des volumes de gaz cumulés par méthanogénèse et par application de ddp (positionnement des électrodes).

Dans le cas du CO₂, les vitesses de productions de CO₂ par méthanogénèse et par application d'une ddp sont identiques et légèrement décalées l'une par rapport à l'autre dans le temps (ill. 110).

Dans le cas du CH₄, le premier pic de production (T = 144 heures) par application d'une ddp est pratiquement trois fois plus important que celui produit par méthanisation (22,8 mL.h⁻¹ vs. 7,9 mL.h⁻¹). Le second pic de production (T = 1 056 heures) par application de la ddp est plus faible que par méthanisation (86,4 mL.h⁻¹ vs. 105 mL.h⁻¹).

Dans le cas de l'H₂, deux pics de faible production à T = 384 heures et 1 008 heures sont observés, respectivement de 0,97 et 1,37 mL.h⁻¹.

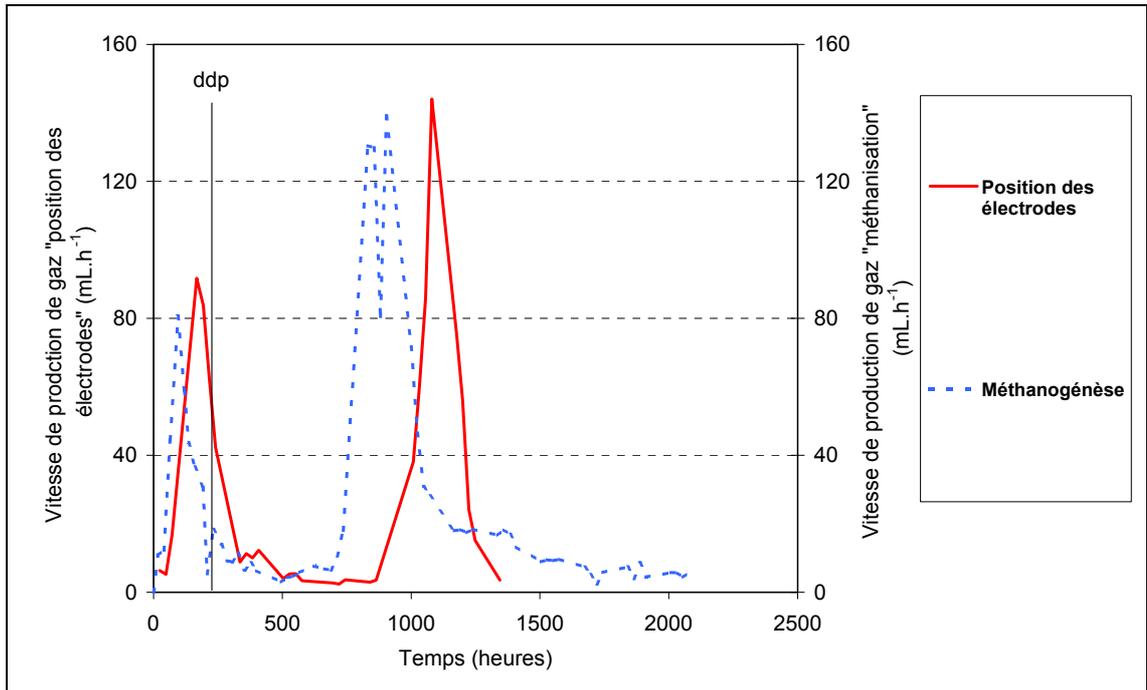


Illustration 109 - Vitesse de production de gaz par méthanogénèse et par application de ddp.

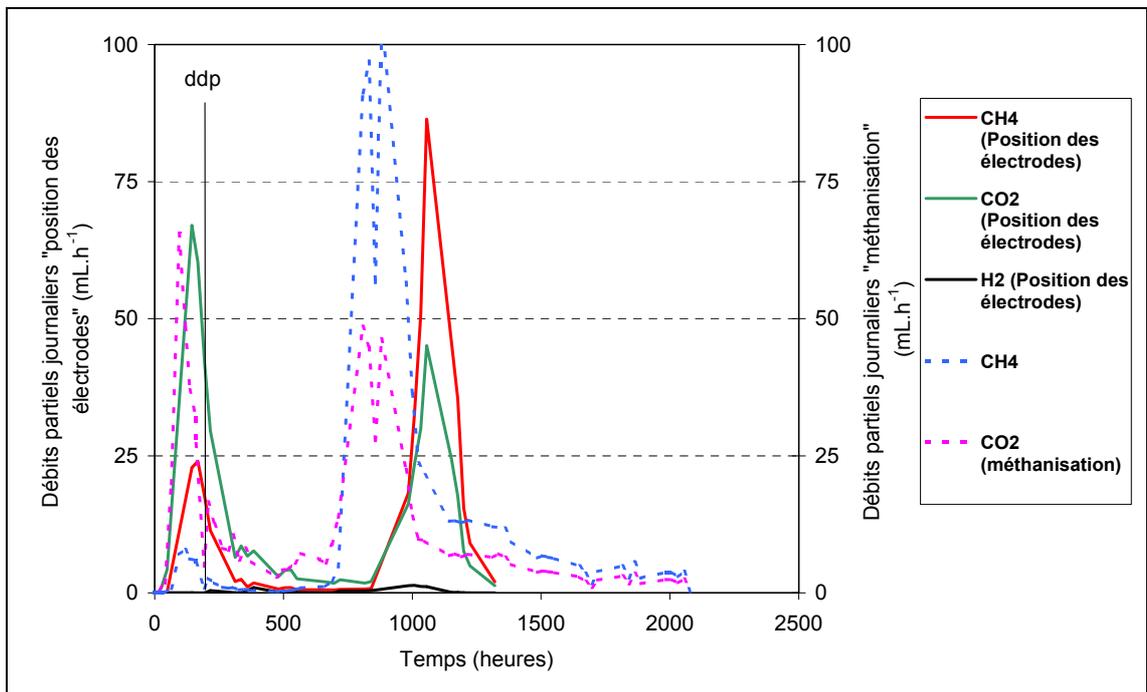


Illustration 110 - Débits partiels de méthane, CO₂ et H₂ au cours des expériences de méthanisation et d'application d'une ddp (position des électrodes).

• **Les analyses du déchet en fin d'expérience**

En fin d'expérience, le contenu du milieu réactionnel a été prélevé pour une analyse du déchet. Les analyses réalisées sur le déchet solide et sur la phase liquide sont présentées dans les illustrations suivantes.

Durant les 56 jours de traitement par électro-stimulation avec un nouvel agencement des cathodes et anodes, une perte de solide de l'ordre de 169 g a été enregistrée. Ce qui correspond à une perte de 21 % par rapport à la masse de déchet initial (ill. 111). Par contre, la perte de liquide est faible par rapport à la masse de milieu apportée initialement.

	Déchet solide (g de matière sèche)	Phase liquide (g)
État initial	787	2 213
État final	618	2 133,4
Différence (g)	169	79,6

Illustration 111 - Comparaison des poids initiaux et finaux des phases solide et traitement (positionnement des électrodes).

Le rapport $C_{organique}/C_{total}$ est estimé à 0,91 qui est une valeur légèrement inférieure à celle du rapport $C_{organique}/C_{total}$ du déchet placé en condition méthanogénique (ill. 112). Une perte de soufre dans le déchet solide a mise en évidence.

Élément (% en poids/poids)	Teneur (déchet brut)	Teneur (déchet final)
Carbone total (%)	13,2	15,2
Carbone organique (%)	12,9	13,8
Rapport $C_{organique}/C_{total}$	0,977	0,907
Soufre total (%)	0,84	0,65

Illustration 112 - Évolution des teneurs en carbone et en soufre sur déchet solide sec avant et après application d'une ddp et nouvel positionnement des anodes et cathodes. Les résultats sont exprimés par rapport à la matière sèche 40 °C.

Comme dans les expériences précédentes, une concentration élevée en bicarbonates est analysée dans le liquide issu de la lixiviation du déchet solide (2,5 g.kg⁻¹ de matière sèche). De même, dans la phase liquide, la concentration en bicarbonates s'élève à 2,9 g.L⁻¹ (ill. 113 et 114).

Ces valeurs de concentrations en bicarbonates sont beaucoup moins fortes que celle obtenue par les essais d'électro-stimulation précédents. Les valeurs étaient plutôt de l'ordre de 7,5 à 8 g.L⁻¹ dans le lixiviat et entre 7,9 et 10,5 g.L⁻¹ dans la phase liquide. Ces valeurs observées dans ce dernier essai sont plus proches de celles déterminées lors du second essai de méthanisation (2,4 g.L⁻¹ dans le lixiviat et 4,4 g.L⁻¹ dans la phase liquide).

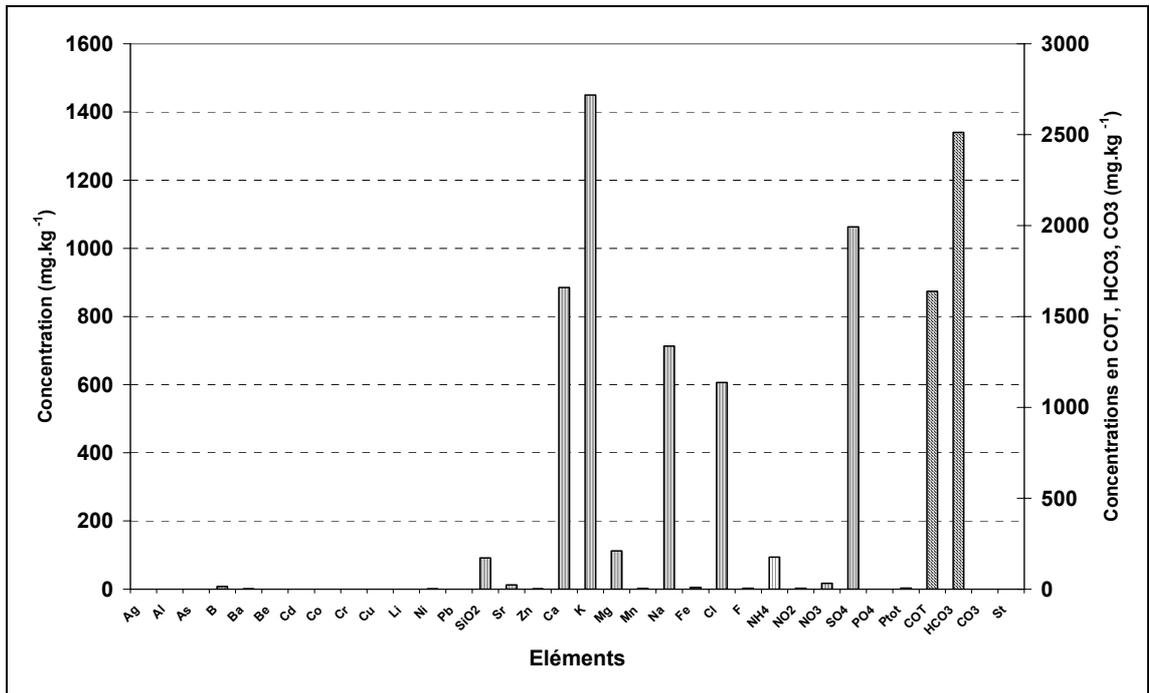


Illustration 113 - Concentrations en éléments chimiques dans le lixiviat 24 heures du déchet après traitement.

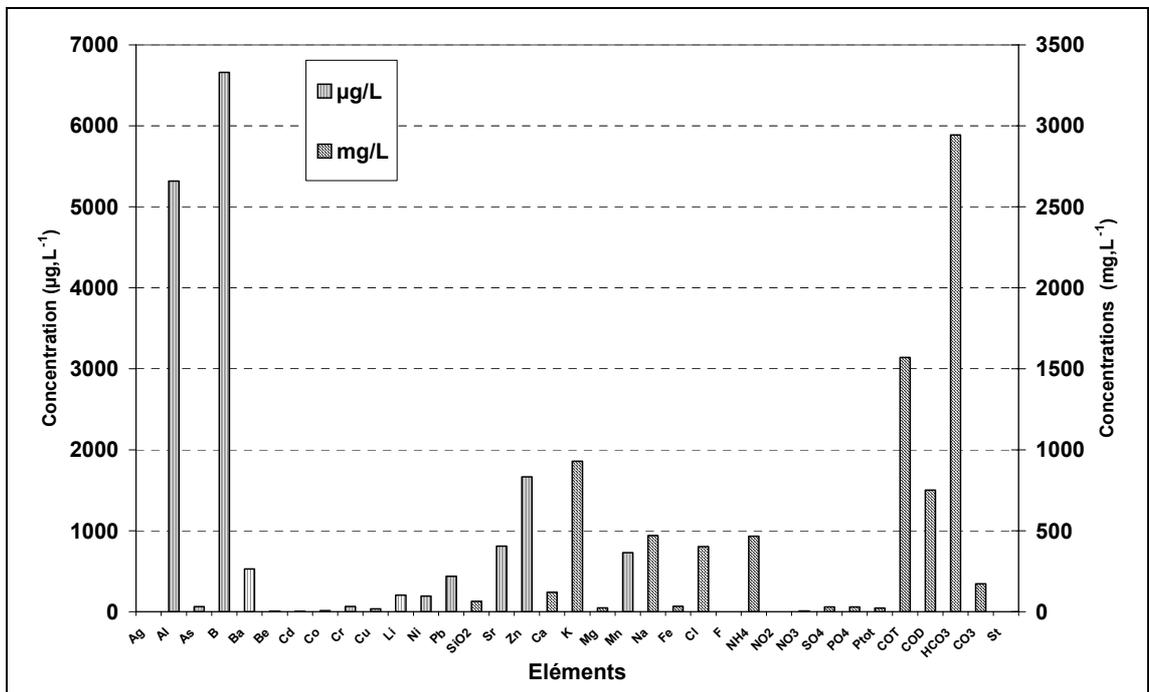


Illustration 114 - Concentrations en éléments chimiques dans la phase liquide après traitement.

Conclusions

L'électro-stimulation par modification du positionnement des électrodes cathodes et anodes met en évidence :

- une instabilité de l'intensité probablement en raison du croisement des lignes de courant + et - ;
- une faible production d'H₂ qui apparaît 6 et 9 jours après l'application de la ddp de 3 V contrairement aux essais d'électro-stimulation précédents où la production d'H₂ était immédiate dès l'application de la ddp ;
- il apparaît que l'application de la ddp dans ce cas n'est pas efficace en terme de production d'H₂. Le comportement du déchet ménager est similaire à celui du déchet placé en conditions méthanogénique (évolution des acides organiques, évolution de la composition en gaz...) ;
- la méthanogénèse apparaît être stimulée.

4.5. LES BILANS

4.5.1. Les bilans matière

• De la phase Gaz

Pour ce bilan, les quantités en carbone, hydrogène, en oxygène, en soufre et en azote ont été calculées à partir des analyses de gaz effectuées journalièrement sur la durée de l'expérience. Les résultats sont reportés dans l'illustration 115. La production de l'élément hydrogène (H) provient soit de la méthanogénèse via la formation de CH₄, soit de la production d'H₂. Ces deux voies de production ont donc été distinguées dans le calcul du bilan gazeux.

• Des phases solide et liquide

Les bilans sur les phases liquides et solides ont été effectués sur les expériences pour lesquelles le contenu du réacteur en fin de manipulation a été tamisé à 2 mm, afin de distinguer une phase solide (> 2 mm) et une phase liquide (< 2 mm). Ces deux phases ont ensuite été pesées. Les prélèvements de liquides réalisés au cours des expériences ont été quantifiés et pris en compte dans le calcul du bilan (ill. 116).

• Des phases solide, liquide et gaz

L'illustration 117 reprend les calculs précédents. La lecture du tableau met en évidence des pertes non expliquées qui varient de 71 à 764 g. Dans ce dernier cas, la perte importante enregistrée lors de l'expérience « ajout d'un inhibiteur chimique » serait due à une fuite d'eau au niveau du réacteur.

Réacteur	Âge du déchet (h)	Temps de fonctionnement (h)	Vol tot (ml)	Masse (mg)							Masse (g) (C+H+O+S)
				C	H (CH ₄)	H (H ₂)	H (total)	O	S	N	
Méthanisation	0	2 150	59 808	33 131	6 066	2	6 131	40 124	1 008	3 211	86,46
Méthanisation bis	2 150	1 320	10 979	4 696	112	0	153	11 826	644	3 352	17,43
Limaille de fer	0	1 240	38 686	21 166	4 286	1	4 311	38 694	389	2 899	68,85
Inhibiteur chimique	1 240	2 136	10 031	4 395	135	0	146	18 927	179	3 255	23,78
Électro-stimulation constante et continue	0	3 496	58 846	14 835	712	2 190	2 906	35 768	55	4 342	56,47
Électro-stimulation progressive	0	2 080	84 625	35 682	5 189	1 669	6 895	54 118	602	4 359	104,15
Électro-stimulation (alternance marche-arrêt)	2 080	1 320	24 834	8 466	504	805	1 338	18 890	463	2 645	30,47
Électro-stimulation et ajout de limaille de fer	1 336	816	8 071	4 015	898	10	919	3 574	174	1 488	9,59
Électro-stimulation (position des électrodes)	2 150	1 320	42 053	21 160	3 377	23	3 466	29 765	1 056	2 056	58,85

Illustration 115 - Détermination des pertes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de soufre dans la phase gazeuse durant les différents essais de maturation de déchets ménagers.

Réacteur	Temps de fonctionnement (h)	Prélèvements	Pertes en fin d'expérience		
		Liquide (g)	Solide (g)	Liquide (g)	Liquide + Solide (g)
Méthanisation	2 150	51,2			
Méthanisation bis	1 320	31,4	171,7	5,2	176,9
Limaille de fer	1 240	29,5			
Inhibiteur chimique	2 136	50,9	142,5	696,1	838,6
Électro-stimulation constante et continue	3 496	83,2	116,7	94,3	211,0
Électro-stimulation progressive	2 080	49,5			
Électro-stimulation (alternance marche-arrêt)	1 320	31,4	108,0	37,0	145,0
Électro-stimulation + ajout de limaille de fer	816	19,4			
Electro-stimulation (position des électrodes)	1 320	31,4	169,0	97,6	266,6

Illustration 116 - Pertes de solide et de liquide lors des expériences dans les différents réacteurs.

Réacteur	Âge du déchet (h)	Temps de fonctionnement (h)	Perte de masse en sortie de réacteur			Perte de masse dans le réacteur		Différence (perte réacteur-sortie réacteur)
			Liquide Masse (g)	Gaz Masse (g)	Total Masse (g)	Liquide + Solide Masse (g)		
Méthanisation	0	2 150	51,2	86,46	137,65			
Méthanisation bis	2 150	1 320	31,4	17,43	48,86	176,9	128,04	
Limaile de fer	0	1 240	29,5	68,85	98,37			
Inhibiteur chimique	1 240	2 136	50,9	23,78	74,64	838,6	763,96	
Électro-stimulation constante et continue	0	3 496	83,2	56,47	139,70	211	71,30	
Électro-stimulation progressive	0	2 080	49,5	104,15	153,68			
Électro-stimulation (alternance marche-arrêt)	2 080	1 320	31,4	30,47	61,89	145	83,11	
Électro-stimulation + ajout de limaile de fer	1 336	816	19,4	9,59	29,02			
Électro-stimulation (position des électrodes)	2 150	1 320	31,4	58,85	90,28	266,6	176,32	

Illustration 117 - Détermination des pertes de masse de gaz, de liquide et de solide pour chaque essai de maturation de déchets ménagers.

4.5.2. Le bilan énergétique

Le bilan énergétique a été calculé à partir des données obtenues lors des essais d'électro-stimulation de la maturation des déchets ménagers. Les valeurs obtenues sont comparées par rapport au procédé d'électrolyse de l'eau.

Le bilan énergétique tel que calculé ne prend pas en compte l'énergie consommée par le bain thermostaté. La valorisation du procédé étudié se fait au moyen d'une Pile à combustible (PAC) avec une efficacité de 60 %.

• L'énergie consommée

L'énergie électrique consommée **E** est décrite par la loi suivante :

$$E = t \times P \quad \text{avec} \quad P = U \times I \quad (1)$$

avec : **E** : énergie électrique (Watt heure), **t** : temps (heure), **P** : puissance (Watt),
U : tension (Volt), **I** : intensité (Ampère).

• L'énergie potentiellement produite

Le travail non mécanique maximum par unité de matière, que l'on peut obtenir dans un système à température et pression constantes, est égal à l'enthalpie libre de la réaction (ΔG). Ce travail optimal est possible lorsque tous les phénomènes qui se passent au sein de la réaction sont réversibles. Dans la réalité, des phénomènes d'irréversibilité perturbent le système et abaissent la valeur du travail. L'enthalpie libre de la dissociation de l'eau à 25 °C est $\Delta G = - 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

De manière arbitraire, nous considérerons que la production électrique réelle représente 60 % de la production théorique :

$$\eta = \frac{\text{production d'électricité réelle}}{\text{production théorique}} = 60\% \quad (2)$$

• Les résultats

Réacteur	Énergie consommée Wh	Énergie potentiellement produite Wh	Énergie consommée / litre H ₂ Wh/L
Électro-stimulation	532,06	43,25	21,7
Électro-stimulation progressive	520,88	32,94	27,9
Électro-stimulation par alternance	195,73	15,88	21,7
Électro-stimulation + limaille de fer	97,83	0,18	873,5
Électro-stimulation (position des électrodes)	91,45	0,43	358,6
Production d'H ₂ par électrolyse industrielle de 1,8 à 2,2 V			5

Illustration 118 - Bilan énergétique des différents essais d'électro-stimulation.

L'électrolyse de l'eau consomme 4,5 à 5 kWh.Nm⁻³ sous des tensions comprises entre 1,8 et 2,2 V (Gilles Lefebvre et Claude Rimbault ; Technique de l'Ingénieur).

Les données de consommation d'électricité et de production d'H₂ sont celles de la période comprise entre le 18 et le 29 juillet 2004. Sur cette période, un volume d'H₂ de 23 l est produit (le volume d'H₂ produit par électrolyse de l'eau dans le réacteur a été enlevé). Ceci correspond à une énergie consommée de 0,09 kWh.

Énergie consommée	0,09 kWh
Énergie potentielle (PAC, efficacité 60%)	0,0371 kWh
Rapport	2,42

Pour que l'énergie potentielle pour une PAC (efficacité de 60 %) soit égale à la consommation d'énergie, il faudrait produire sur la période donnée (11 jours) un volume d'H₂ de **55,75 litres**.

5. Conclusions

5.1. LES CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Différentes expérimentations ont été mises en œuvre, afin de permettre la production d'H₂ par inhibition de la méthanogénèse à partir de déchets ménagers.

Les expériences ont été mises en route à partir d'un prélèvement unique effectué en juin au CET de Mézières-les-Cléry. La totalité du déchet a été broyée puis conservée à 4 °C. Il apparaît que le stockage du déchet ménager à 4 °C pendant trois mois a une influence négative sur sa maturation par méthanisation. Il est mis en évidence un arrêt de la production de gaz dans le réacteur qui pourrait être du à l'absence d'une des populations bactériennes intervenant dans l'une des étapes de maturation de ces déchets.

L'inventaire des bactéries par l'analyse CE-SSCP a mis en évidence la présence de bactéries de la famille des Firmicutes. Cette famille regroupe *Clostridium*, *Bacillus* dont certaines espèces sont thermophiles et capables de produire de l'hydrogène, du CO₂ et des acides gras volatils à partir de substrats carbonés. Des bactéries méthanogènes *Methanosarcina thermophila* et *Methanoculleus thermophilus* sont aussi présentes dans le déchet.

L'instauration des conditions méthanogéniques dans le réacteur entraîne une accumulation temporaire d'acides carboxyliques en solution. Le CH₄ et le CO₂ sont produits en volume équivalent. Lors de la maturation des déchets ménagers, aucune production d'hydrogène n'est mise en évidence. La production quasi-totale du volume de gaz est réalisée lors d'une très courte période et est corrélée à la consommation rapide des acides carboxyliques présents. En phase d'acétogénèse, la population fermentaire de *Clostridium* est dominante. Lors de la phase de sulfuro-réduction, les bactéries affiliées aux Thermotogales sont caractérisées et sont responsables de la production d'H₂S observée. Lors de la phase de méthanogénèse, *Methanoculleus thermophilus* est responsable de la production de méthane.

L'application d'une **différence de potentiel** (ddp) de 3 volts entraîne la production immédiate d'H₂ corrélée à une chute de la production de CH₄. La production de CO₂ ne semble pas être affectée par l'application d'une ddp. La production d'H₂ est liée à l'intensité générée par l'application de la ddp. Il apparaît qu'une intensité minimale de 70 mA soit nécessaire pour la production d'H₂ et que l'application d'une ddp efficace en termes de génération d'intensité inhibe la production de CH₄. De plus, l'application d'une ddp entraîne une augmentation du potentiel redox et la présence d'une quantité importante d'acides carboxyliques (12 à 13 g.L⁻¹) due à leur non-consommation et leur conversion en méthane.

La comparaison entre la maturation des déchets ménagers par **méthanisation** et par **électro-stimulation** montre :

- que les productions de gaz CH₄ et de CO₂ sont plus faibles par électro-stimulation ;
- que la production d'H₂ n'est visible qu'en présence d'une application de ddp efficace ;
- que les volumes cumulés de production de gaz sur la même durée de l'expérience sont plus faibles en conditions d'électro-stimulation. Il faut cependant tenir compte du fait que l'application du courant n'a pas été efficace (intensité > 70 mA) sur la totalité de la période considérée.

En début d'expérience, la majorité des bactéries identifiées sont affiliées au genre *Clostridium* qui sont donc impliquées dans la dégradation de la matière organique. Au début de la production d'H₂, deux espèces bactériennes semblent jouer un rôle dans l'évolution du déchet en conditions d'électro-stimulation. Ces espèces bactériennes n'ont pu être identifiées, en raison des différences phylogénétiques trop importantes avec les espèces bactériennes les plus proches.

Un ajout de **limaille de fer** dans le déchet ménager ne permet pas de produire de l'H₂, mais la corrosion du fer favorise des conditions plus réductrices dans le milieu (potentiel redox plus négatif que dans les autres expériences). Cet ajout de limaille de fer, non seulement n'inhibe pas la production de méthane, mais la stimule fortement avec un pourcentage de CH₄ de l'ordre de 80 %. Par comparaison aux réacteurs en condition méthanogénique et en condition d'électro-stimulation, une faible teneur en CO₂ serait le reflet d'une séquestration du CO₂ sous forme de carbonates de fer.

L'ajout d'un **inhibiteur chimique** de la méthanisation (BES) a eu pour effet d'inhiber l'activité méthanogénique comme prévu, mais aussi d'inhiber toute autre activité bactérienne dont notamment les bactéries productrices d'H₂.

L'ajout de limaille fer, couplée à l'application d'une ddp de 3 V, a mis en évidence :

- que la ddp avait été peu efficace dans cet essai, car la production d'H₂ est faible mais qu'elle est corrélée à la faible intensité générée (< 70 mA) ;
- que la production d'H₂ est liée à la génération d'une intensité ;
- que la limaille de fer ne prend pas le relais lors de l'arrêt de la ddp en termes de production d'H₂,

De plus, comme cela a été observé précédemment, la présence de limaille de fer couplée à l'application d'une ddp efficace entraîne la disparition du CO₂ qui serait séquestré sous forme de carbonates de fer.

L'**électro-stimulation progressive** (0,5 à 7,5 V) a permis de déterminer le seuil à partir duquel une inhibition de la méthanogénèse était observée. Ainsi, une ddp inférieure à 3 V, appliquée à travers une surface d'environ 70 cm² d'anode ou de cathode, n'inhibe pas l'activité des bactéries méthanogènes. De plus, une ddp de 3 V n'est pas génératrice d'H₂, contrairement aux expériences précédentes (bien que l'intensité soit de 150 mA), probablement à cause de l'absence d'acides carboxyliques

dans le milieu. L'absence d'H₂ et d'O₂ dans la phase gazeuse montre qu'il n'y a pas d'électrolyse de l'eau dans les conditions d'application de tension et d'intensité.

Une ddp supérieure à 3 V est nécessaire pour la production d'H₂ dans la phase gazeuse. Cette production est corrélée à la réapparition des acides carboxyliques dans le milieu, leur consommation par production de CH₄ étant stoppée.

L'électro-stimulation par alternance (marche-arrêt) a permis de montrer une inhibition progressive de la méthanogénèse, une production d'H₂ immédiate dès la première application de la ddp, mais celle-ci s'arrête en période d'arrêt de la ddp, puis redémarre dès la mise en marche de la ddp. La composition des acides organiques varie au cours de l'expérience, avec une diminution progressive de la concentration en acides carboxyliques à longue chaîne carbonée (C7, C6...) et une augmentation, puis une stabilisation de la concentration en acides organiques à courte chaîne carbonée (C3 à C2). Ces résultats sont prometteurs, dans le sens où il est possible de produire conjointement de l'H₂ et du CH₄. Cela permettrait aussi d'augmenter la durée de vie des électrodes.

L'électro-stimulation par modification du **positionnement des électrodes** cathodes et anodes semble générer une instabilité de l'intensité probablement due au croisement des lignes de courant + et -. Cette instabilité serait la cause de la faible production d'H₂ qui apparaît 6 et 9 jours après l'application de la ddp de 3 V contrairement aux essais d'électro-stimulation précédents où la production d'H₂ était immédiate dès l'application de la ddp.

Les bilans énergétiques ont été calculés par rapport à une valorisation PAC avec une efficacité de 60 %. Il apparaît que le rapport entre l'énergie consommée et l'énergie potentiellement produite est de 2,4, ce qui signifie que la production d'H₂ telle que réalisée dans nos expériences n'est pas suffisante pour diminuer le rapport énergie consommée sur énergie produite.

5.2. LES PERSPECTIVES DE RECHERCHES

Ces résultats permettent d'avancer quant à la compréhension des processus de production de méthane, de CO₂ et d'H₂ à partir des déchets ménagers. Néanmoins, il est nécessaire de poursuivre cet effort de compréhension avec notamment des expériences complémentaires décrites comme suit :

- la teneur en eau : le maintien de conditions saturantes en eau améliorerait l'efficacité du procédé ;
- la nature des électrodes : les électrodes en carbone graphite sont fragiles et ont une durée de vie courte (30 jours dans nos conditions expérimentales). Il est nécessaire de réfléchir aux caractéristiques des électrodes (composition, surface) ;
- le pH : le maintien d'un pH inférieur à 6 au sein du déchet en solution favoriserait l'activité des bactéries acidogènes, inhiberait l'activité des bactéries méthanogènes. Mais il favoriserait la production du CO₂ gazeux parce qu'il empêcherait la dissolution du CO₂ en bicarbonates ;

- l'utilisation d'une source de production d'énergie autre que nucléaire nécessaire pour l'alimentation électrique nécessaire au chauffage à 55 °C des réacteurs, à la marche des paramètres d'enregistrement permettrait de rendre le procédé économiquement viable. Cette source d'électricité pourrait être fournie par une cellule photovoltaïque ;
- il pourrait être envisagé de sélectionner un consortium bactérien plus efficace en terme de production d'H₂ en chauffant une partie du déchet ménager partiellement mûré (100 °C pendant 45 mn), afin de tuer les bactéries méthanogènes.

La production d'hydrogène pourrait également être accrue en réalisant la dégradation accélérée de déchets contenant un pourcentage de matière organique plus important que celui contenu dans les déchets ménagers.

6. Bibliographie

Angenent L.T., Karim K., Al-Dahhan M.H. et al. (2004) – Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, 22. p. 477-485.

Chidthaisong A. et Conrad R. (2000) – Specificity of chloroform, 2-bromoethane-sulfonate and fluoroacetate to inhibit methanogenesis and other anaerobic processes in anoxic rice field soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 32. p. 977-988.

Chidthaisong A. et Conrad R. (2000) – Specificity of chloroform, 2-bromoethane-sulfonate and fluoroacetate to inhibit methanogenesis and other anaerobic processes in anoxic rice field soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 32. p. 977-988.

De Vrije T. et Claassen P.A.M. (2004) – Dark hydrogen fermentations. *In Bio-methane and bio-hydrogen*. EDS by J.H. Reith, R.H. Wijffels and H. Barten., p. 103-123.

Fleury S. (2004) – Contribution à la compréhension des processus de production d'hydrogène à partir des déchets ménagers. Rapport de stage de fin d'étude. Maîtrise de Chimie, Option environnement, Université d'Orléans, juillet 2004.

Hussy I., Hawkes F.R., Dinsdale R., Hawkes D.L. (2005) – Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugarbeet. *International Journal of hydrogen energy*, 30. p. 471-483.

Kanai T., Imanaka H., Nakajima A., et al. (2005) – Continuous hydrogen production by the hyperthermophilic archeon, *Thermococcus kodakaraensis* KOD1. *Journal of Biotechnology*, 116. p. 271-282.

Kim I.S., Hwang M.H., Jang N.J. et al. (2004) – Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29. p. 1133-1140.

Kim M., Ahn Y.H., Speece R.E. (2002) – Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion : mesophilic vs. thermophilic. *Water Research*, 36. p. 4369-4385.

Kim S.H., Han S.K., Shin H.S. (2004) – Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge. *International Journal of hydrogen energy*, 29. p. 1607-1616.

Levin D.B., Pitt L., Love M. (2004) – Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of hydrogen energy*, 29. p. 173-185.

Lin C.Y. et Lay C.H. (2004) – Carbon/nitrogen ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *International Journal of hydrogen energy*, 29. p. 41-45.

Lin C.Y. et Lay C.H. (2005) – A nutrient formulation for fermentative hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. *International Journal of hydrogen energy*, 30. p. 285-292.

Liu H., Grot S., Logan B.E. (2005) – Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environ. Sci. Technol.*, 39. p. 4317-4320.

Logan B.E. (2004) – Extracting hydrogen and electricity from renewable resources. *Environmental Science & Technology*, May, 1. p. 161A-167A.

Logan B.E., Oh S-E., Kim I.S. et al. (2002) – Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. *Environ. Sci. Technol.*, 36. p. 2530-2535.

Minnan L., Jinli H., Xiaobin W. et al. (2005) – Isolation and characterization of a high H₂-producing strain *Klebsiella oxytoca* HP1 from a hot spring. *Reserach in Microbiology*, 156. p. 76-81.

Mizuno O., Dinsdale R., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Noike T. (2000) – Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. *Bioresource Technology*, 73. p. 59-65.

Rabaey K., Lissens G., Siciliano S.D. et al. (2003) – A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology Letters*, 25. p. 1531-1535.

Touzé S., Nowak C., Dictor M.C. et al. (2003) – Production et valorisation d'hydrogène sur les sites de stockage de déchets ménagers. Etude exploratoire. BRGM/RP-52525-FR, 145 p., 12 fig., 8 tabl., 3 pl., 2 ann.

Van Bodegom P.M., Scholten J.C.M., Stams A.J.M. (2004) – Direct inhibition of methanogenesis by ferric iron. *FEMS Microbiology Ecology*, 49. p. 261-268.

Vijayaraghavan K. et Amin Mohd Soom M. (2005) – Trends in biological hydrogen production – a review. *International Journal of Hydrogen Energy (in press)*.

Annexe 1

Étude bibliographique de l'inhibition de la méthanogénèse par électrolyse

ACCUMULATION DE CO₂, H₂ ET D'ACIDE ACÉTIQUE

La littérature indique que les processus naturels (sans électrolyse) de formation du méthane sont généralement (Appelo et Postma, 1999) :

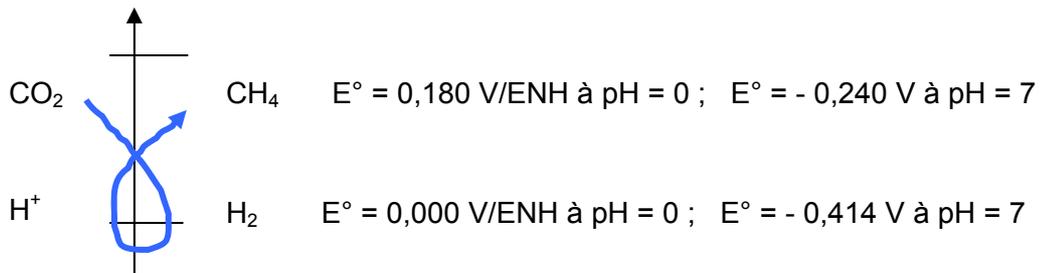
La réaction globale de réduction du CO₂ par l'hydrogène moléculaire, qui s'écrit :



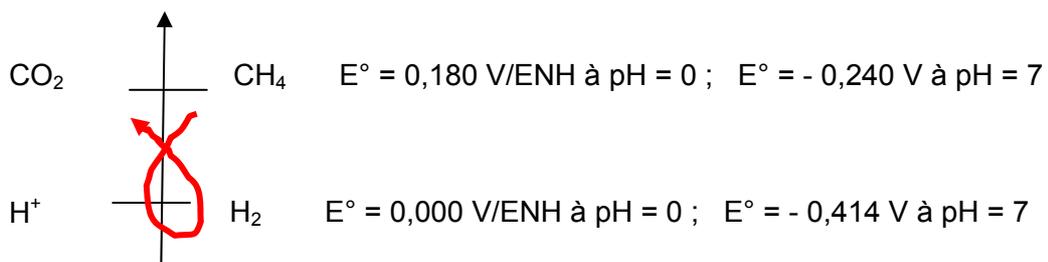
La fermentation d'acides carboxyliques, comme l'acide acétique par exemple, selon :



La réaction globale (1) est la somme de deux demi-réactions électrochimiques, l'une étant la réduction de CO₂ (C en +IV) en CH₄ (C en -IV), l'autre étant l'oxydation de H₂. Cette réaction est possible sans électrolyse, du fait des potentiels standards de chacun des couples redox (couple CO₂/CH₄ : E°=0,18 V à pH 0, et -0,24 V à pH 7 et couple H⁺/H₂ : E°=0,00 V à pH 0, et -0,414 V à pH 7).



Sous électrolyse, cette même réaction (1) devient thermodynamiquement impossible et la réaction inverse n'a lieu que s'il y a du méthane à oxyder, selon la règle de l'électrolyse (gamma inverse) :



Par conséquent, il est normal que cette voie de méthanogénèse soit bloquée lors de l'application d'une différence de potentiel au milieu. Cela signifie que sous électrolyse, il y a accumulation de CO₂ et de H₂ (par inhibition de la réaction 1).

L'inhibition de la réaction de fermentation (2) aurait comme conséquence l'accumulation d'acide acétique et d'autres acides organiques (propionique, butanoïque...).

Ainsi, lorsque la méthanogénèse est bloquée, les espèces dominantes présentes dans le milieu sont : CO_2 , H_2 et CH_3COOH , comme l'illustre la figure 1.

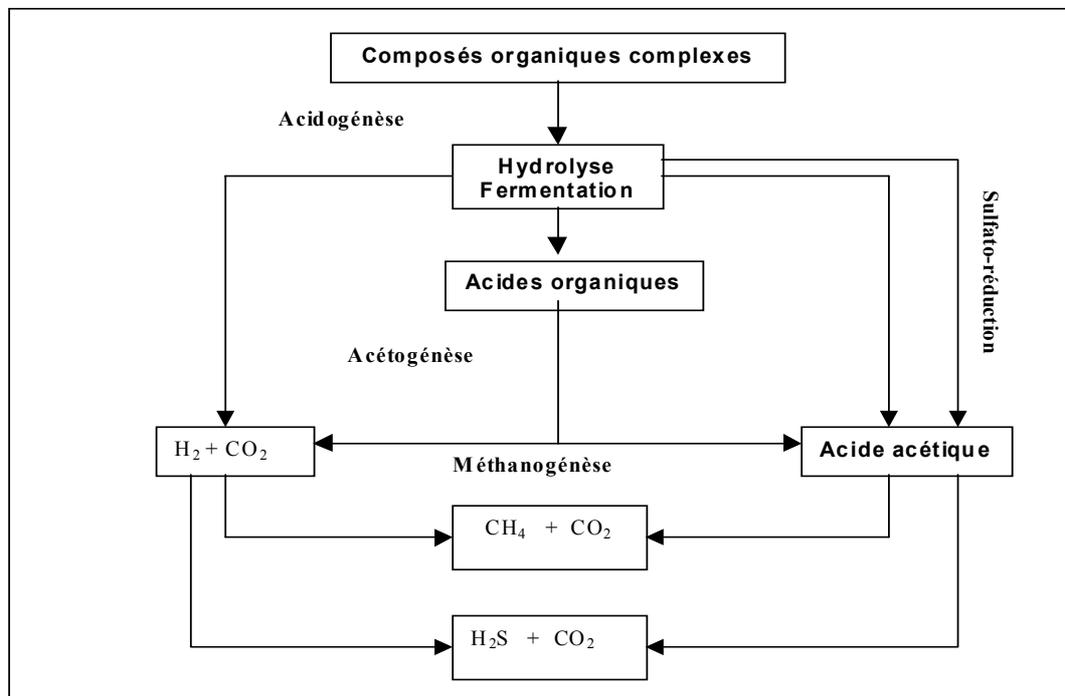
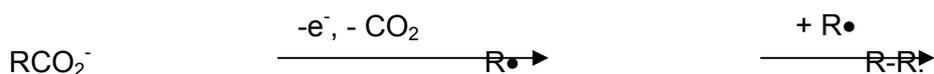


Figure 1 - Schéma de la dégradation de la matière organique (Lens et al., 2002)

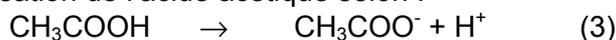
RÉACTION D'ÉLECTROLYSE DE L'ACÉTATE (RÉACTION DE KOLBE)

En 1849, Kolbe a décrit un mécanisme de l'électrolyse de l'acide acétique (Hicks et Fedkiw 1998). Il procède de la décarboxylation et de l'oxydation de l'ion carboxylate, selon le mécanisme suivant :



En appliquant ce mécanisme à notre étude, on a :

- en solution, l'ionisation de l'acide acétique selon :



- à l'anode, l'oxydation de l'acétate :



- en solution, la dimérisation du radical méthyle en molécule d'éthane selon :



- à la cathode, la réduction du proton ou de l'eau selon :



- le bilan de l'électrolyse de l'acide acétique selon Kolbe est donc :



Par électrolyse, l'acétate (anion) est oxydé à l'anode : le nombre d'oxydation du carbone lié aux atomes d'oxygène de l'acétate passe de +III à +IV. Par ce mécanisme, il y a production de deux fois plus de CO₂ que de H₂.

C'est également ce mécanisme qu'ont utilisé des chercheurs pour produire des radicaux CH₃• nécessaires à la synthèse du diamant (Aublanc *et al.*, 2001). Par électrolyse d'une solution d'acétate d'ammonium sous une différence de potentiel élevée, ils créent un mélange de radicaux CH₃• et H•, qui permettent d'aboutir au carbone diamant du fait de la vitesse élevée de production des radicaux méthyles par rapport à celle de leur dimérisation en éthane.

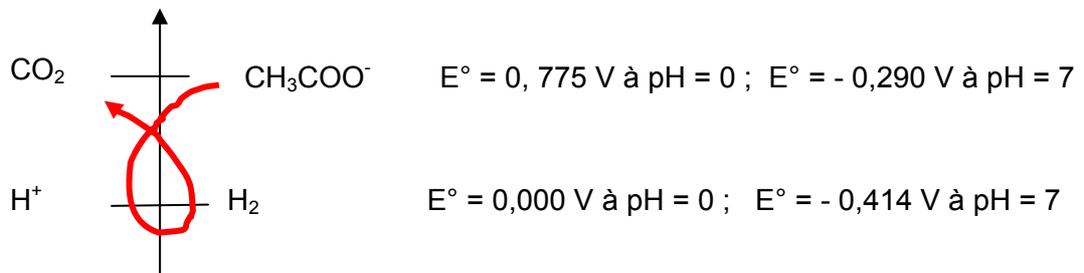
D'autres études récentes donnent un mécanisme un peu différent de la version de Kolbe, en considérant l'oxydation sans réaction radicalaire de l'acide acétique.

OXYDATION COMPLÈTE DE L'ACIDE ACÉTIQUE SOUS ÉLECTROLYSE

Un autre brevet américain (McAlister, 2001) fait état de la production de H₂ et de CH₄ à des fins de carburants, à partir de matière organique. Le procédé de production d'hydrogène est l'électrolyse de l'acide acétique provenant d'une solution de composés organiques. La première réaction est l'ionisation de l'acide :

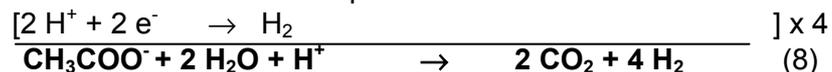


D'après les potentiels d'oxydo-réduction des couples CO₂/CH₃COO⁻ (+0,0775V à pH 0 et -0,290V à pH=7) et H⁺/ H₂ (0,000V à pH 0 et -0,414V à pH=7), l'oxydation de l'acétate en CO₂ peut se produire en respectant les règles de l'électrolyse : en effet CH₃COO⁻, le réducteur le plus fort (c'est-à-dire appartenant au couple de plus faible potentiel) est oxydé en CO₂.



Ainsi, les réactions aux électrodes sont :

- à l'anode une oxydation anodique : $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 7 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$;
- à la cathode une réduction cathodique :



À l'inverse de la réaction de Kolbe, ici l'oxydation de l'acétate est complète avec production de deux fois plus de H₂ que de CO₂. Ce mécanisme est valable pour les autres acides carboxyliques produits par l'acétogénèse (acide propionique, acide butanoïque).

Dans les deux cas, le CO₂ est accumulé, mais aussi et surtout il est dissous dans le milieu (solubilité de 0,145 g de CO₂/100 g d'eau à 25 °C) selon les équilibres dépendant du pH :



Cette dissolution du CO₂ dans l'eau (selon (9) et (10)) provoque une légère acidification de l'anode, et, si les H⁺ libérés sont réduits à la cathode, il y a alcalinisation de la solution et précipitation de carbonates de la forme MCO₃ (CaCO₃, MgCO₃, FeCO₃...). H₂ est aussi accumulé et, du fait de sa faible solubilité (1,5.10⁻⁴ g pour 100 g d'eau à 25 °C) et de la température élevée s'échappe de la solution.

Mise en équation de deux systèmes, sans et avec électrolyse.

Si l'on considère un bioréacteur contenant des déchets entre les phases d'acétogénèse et de méthanogénèse et sans électrolyse, à un instant t différent de t₀, le bilan de la production de H₂, serait :

$$\text{H}_2(\text{produit sans électrolyse}) = \text{H}_2(\text{par acétogénèse}) - \text{H}_2(\text{par méthanogénèse}) - \text{H}_2(\text{par sulfato-réduction})$$

Si l'on considère un bioréacteur contenant des déchets entre les phases d'acétogénèse et de méthanogénèse et sous électrolyse, à un instant t différent de t₀, le bilan de la production de H₂, serait :

$$\text{H}_2(\text{produit par électrolyse}) = \text{H}_2(\text{par acétogénèse})_e + \text{H}_2(\text{par électrolyse de l'acide acétique}) + \text{H}_2(\text{par électrolyse de l'eau}) + \text{H}_2(\text{par corrosion d'un métal}) \pm \text{H}_2(\text{par sulfato-réduction})_e.$$

En effet, dans le cas d'une électrolyse des déchets, il y a production de H₂ :

- par acétogénèse ;
- par électrolyse des acides carboxyliques produits lors de l'acétogénèse et non consommés par les bactéries méthanogènes ;
- par électrolyse de l'eau ;
- par corrosion éventuelle d'un métal constituant l'anode ou présent dans la pulpe des déchets en solution aqueuse.

La méthanogénèse et la sulfato-réduction étant des réactions très liées et proches sur le plan thermodynamique, il est très probable que cette dernière soit également partiellement inhibée par l'électrolyse. Cette hypothèse reste à vérifier.

RÉFÉRENCES DE L'ANNEXE 1

Appelo C.A.J., Postma D. (1999) – Geochemistry, groundwater and pollution – A.A.BALKEMA.

Lens P.N.L., Omil F, Lema J.M., Hulshoff-Pol LW. (2000) – Biological treatment of organic sulfate-rich wastewaters. *In Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering*, IWA Publishing, London, 2000, P.N.L. Lens, L. Hulshoff Pol (Eds.).

Hicks M.T., Fedkiw P.S. (1998) – A model for Kolbe electrolysis in a parallel plate reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, p. 1157-1166.

Aublanc P., Novikov V.P., Kuznetsova L.V., Mermoux M. (2001) – Diamond synthesis by electrolysis of acetate. *Diamond and Related Materials*, vol. 10, p. 942-946.

McAlister, Roy E. – October 2001.

<http://www.bandwidthmarket.com/resources/patents/apps/2003/4/20030062270.html>

Annexe 2

Aspect du déchet ménager

- **Déchet ménager brut**



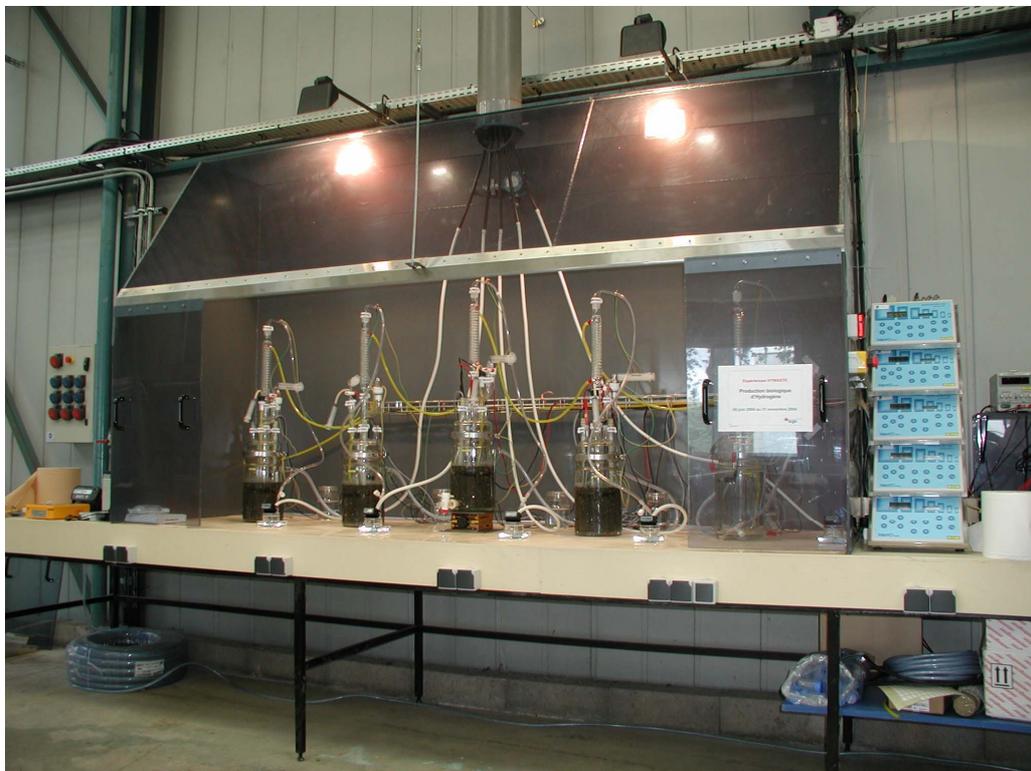
- **Déchet après broyage**



Annexe 3

Montage expérimental

- **Montage expérimental (halle G2)**



- **Électrodes en carbone graphite**



Annexe 4

Composition chimique du déchet ménager brut

Déchet brut broyé				Lixiviat				
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	mg/kg	µg/kg	Elements	mg/kg
C organique	12,9	Ag	2,3	Ag	<0,05		Ca	10270
		Al		Al	0,8			
C total	13,2	As	79	As	0,2		K	1197
PM 40	21,9	B	110	B	13,9		Mg	298
S total	0,84	Ba	685	Ba	1,37		Mn	27,73
Humidité	21,8	Be	<2	Be	<0,05		Na	1882
PF (10000°C)	45,8	Bi	12	Bi		<100	Fe	49,5
PP (450°C)	26,5	Cd	<2	Cd	<0,02		NH4	1530
CaO (%)	12,3	Ce	19				NO2	4,6
K2O (%)	0,8	Co	11	Co	0,24		NO3	<1
MgO (%)	1,1	Cr	220	Cr	0,07		SO4	381
MnO (%)	0,04	Cu	253	Cu	0,42		NKJ	1885
P2O5 (%)	2735	La	29				SiO2	122
TiO2 (%)	0,25	Li	20	Li	0,7			
Fe2O3 (%)	2,9	Mo	12	Mo		585		
SiO2 (%)	49,7	Nb	<20					
Al2O3 (%)	3,8	Ni	73	Ni	2,4			
		Pb	519	Pb	<0,2			
		Sb	74	Sb		222		
		Sn	51	Sn		<100		
		Sr	250	Sr	27,1			
		V	30	V		<100		
		W	<10	W		<200		
		Y	<20					
		Zn	669	Zn	0,96			
		Zr	195	Zr		<100		

Les résultats sont exprimés sur produit sec.

Annexe 5

Composition chimique du déchet ménager (méthanogénèse)

Solide		lixiviat			
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	mg/kg
C organique	19,5	Ag	<0,05	NH4	1861
C total	20,9	Al	3,9	NO2	<0,1
PM 40	66,2	As	<0,1	NO3	18
S total	0,71	B	13,8	SO4	243
		Ba	0,92	PO4	12
		Be	<0,05	Ptot	7,4
		Cd	<0,02	COD	1878,7
		Co	<0,02	HCO3	10059
		Cr	<0,05	CO3	<30
		Cu	0,56	St	<10
		Li	0,4		
		Ni	0,36		
		Pb	<0,02		
		SiO2	62		
		Sr	4,8		
		Zn	0,86		
		Ca	180		
		K	1787		
		Mg	50		
		Mn	0,18		
		Na	1857		
		Fe	8,6		
		Cl	585,8		
		F	6		

Les résultats sont exprimés en matière sèche à 40 °C.

Annexe 6

Composition chimique du déchet ménager (méthanogénèse bis)

Solide		lixiviât		Liquide		
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	µg/L	mg/L
C organique	8,5	Ag	<0,2	Ag	<5	
C total	10,2	Al	<1,2	Al	1898	
PM 40	1,88	As	<0,4	As	93	
S total	1	B	10	B	7320	
		Ba	0,48	Ba	186	
		Be	<0,2	Be	6	
		Cd	<0,08	Cd	<2	
		Co	<0,4	Co	12	
		Cr	<0,2	Cr	40	
		Cu	<0,08	Cu	7	
		Li	<0,4	Li	221	
		Ni	0,54	Ni	147	
		Pb	<0,8	Pb	175	
		SiO2	103	SiO2		64
		Sr	13,6	Sr	665	
		Zn	0,43	Zn	540	
		Ca	696	Ca		90,6
		K	1546	K		985
		Mg	136	Mg		40,8
		Mn	1,19	Mn	361	
		Na	741	Na		507
		Fe	2,7	Fe		16,2
		Cl	627	Cl		453
		F	2	F		0,2
		NH4	91	NH4		756
		NO2	7	NO2		<0,2
		NO3	<10	NO3		2
		SO4	972	SO4		78
		PO4	<2	PO4		41,2
		Ptot	7,64	Ptot		25,5
		COT	1422	COT		1030
		HCO3	2454	HCO3		4449
		CO3	<30	CO3		187
		St	<10	St		<3
				COD		447

Annexe 7

Composition chimique du déchet ménager (électro-stimulation)

Solide		lixiviât		Liquide		
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	µg/L	mg/L
C organique	14,1	Ag	<0,2	Ag	<5	
C total	15,2	Al	<1,2	Al	1735	
PM 40	2,16	As	<0,4	As	44	
S total	0,67	B	5,8	B	5913	
		Ba	1,56	Ba	2491	
		Be	<0,2	Be	5	
		Cd	<0,08	Cd	20	
		Co	<0,4	Co	9	
		Cr	<0,2	Cr	20	
		Cu	<0,08	Cu	62	
		Li	<0,4	Li	155	
		Ni	0,61	Ni	113	
		Pb	<0,8	Pb	252	
		SiO2	72	SiO2		98
		Sr	16,4	Sr	10250	
		Zn	0,33	Zn	755	
		Ca	3616	Ca		1878
		K	1689	K		983
		Mg	111	Mg		53,5
		Mn	1,93	Mn	6336	
		Na	745	Na		469
		Fe	1,2	Fe		282
		Cl	404	Cl		654
		F	1	F		<0,5
		NH4	116	NH4		286
		NO2	3,8	NO2		<0,2
		NO3	10	NO3		2
		SO4	254	SO4		42,1
		PO4	<2	PO4		<5
		Ptot	1,31	Ptot		1,36
		COD	8322	COD		5920
		HCO3	10565	HCO3		7909
		CO3	<30	CO3		<5
		St	<10	St		<3
				COT		6660

Annexe 8

Composition chimique du déchet ménager (inhibiteur chimique des méthanogènes)

Solide		lixiviât		Liquide		
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	µg/L	mg/L
C organique	9,1	Ag	<0,2	Ag	<5	
C total	10,5	Al	<1,2	Al	1938	
PM 40	1,91	As	<0,4	As	211	
S total	1,03	B	9,1	B	7675	
		Ba	2,22	Ba	1931	
		Be	<0,2	Be	6	
		Cd	<0,08	Cd	7	
		Co	<0,4	Co	8	
		Cr	<0,2	Cr	40	
		Cu	<0,08	Cu	39	
		Li	0,6	Li	500	
		Ni	0,83	Ni	47	
		Pb	<0,8	Pb	72	
		SiO2	57	SiO2		85,2
		Sr	56,5	Sr	15231	
		Zn	0,39	Zn	705	
		Ca	5880	Ca		3699
		K	2377	K		1811
		Mg	316	Mg		271
		Mn	7,75	Mn	11135	
		Na	2593	Na		1961
		Fe	0,4	Fe		125
		Cl	1115	Cl		16,3
		F	1	F		<0,5
		NH4	337	NH4		1308
		NO2	<2	NO2		<0,2
		NO3	<10	NO3		3
		SO4	382	SO4		10,4
		PO4	<2	PO4		7,4
		Ptot	2,31	Ptot		16,6
		COT	15415	COT		10900
		HCO3	15445	HCO3		14872
		CO3	<30	CO3		<5
		St	<10	St		<3
				COD		10190

Annexe 9

Composition chimique du déchet ménager (variation progressive de la ddp)

Solide		lixiviat			
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	mg/kg
C organique	12,4	Ag	<0,05	NH4	610
C total	16,4	Al	4,3	NO2	<0,1
PM 40	73,3	As	<0,1	NO3	26
S total	1,08	B	14,6	SO4	232
		Ba	0,94	PO4	7
		Be	<0,05	Ptot	5,99
		Cd	<0,02	COD	1048,69
		Co	<0,02	HCO3	6592
		Cr	<0,05	CO3	<30
		Cu	0,37	St	<10
		Li	0,4		
		Ni	<0,05		
		Pb	<0,02		
		SiO2	75		
		Sr	4,3		
		Zn	0,64		
		Ca	247		
		K	2112		
		Mg	34		
		Mn	<0,05		
		Na	1127		
		Fe	4,9		
		Cl	516,9		
		F	4		

Annexe 10

Composition chimique du déchet ménager (alternance de la ddp)

Solide		lixiviât		Liquide		
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	µg/L	mg/L
C organique	11,8	Ag	<0,2	Ag	<5	
C total	13,4	Al	<1,2	Al	3384	
PM 40	2,07	As	<0,4	As	67	
S total	1,16	B	5,7	B	5094	
		Ba	0,99	Ba	934	
		Be	<0,2	Be	5	
		Cd	<0,08	Cd	14	
		Co	<0,4	Co	5	
		Cr	<0,2	Cr	35	
		Cu	<0,08	Cu	159	
		Li	<0,4	Li	296	
		Ni	0,6	Ni	83	
		Pb	<0,8	Pb	565	
		SiO2	38	SiO2		92,6
		Sr	23,2	Sr	12997	
		Zn	0,23	Zn	1523	
		Ca	2999	Ca		1277
		K	1443	K		1520
		Mg	119	Mg		48,8
		Mn	4,58	Mn	5815	
		Na	643	Na		514
		Fe	4,8	Fe		178
		Cl	535	Cl		367
		F	2	F		<0,5
		NH4	190	NH4		501
		NO2	4	NO2		<0,2
		NO3	<10	NO3		4
		SO4	929	SO4		49,7
		PO4	<2	PO4		<5
		Ptot	1,92	Ptot		7,7
		COT	6170	COT		4950
		HCO3	7776	HCO3		6856
		CO3	<30	CO3		<5
		St	<10	St		<3
				COD		4950

Annexe 11

Composition chimique du déchet ménager (limaille de fer + électro-stimulation)

Solide		lixiviat	
Elements	%	Elements	mg/kg
C organique	25,9	Ag	<0,05
C total	39,4	Al	4,3
PM 40	67,5	As	<0,1
S total	1,09	B	33,7
		Ba	1,78
		Be	<0,05
		Cd	<0,02
		Co	0,06
		Cr	<0,05
		Cu	0,65
		Li	0,6
		Ni	1,23
		Pb	0,83
		SiO2	114
		Sr	24,4
		Zn	5,72
		Ca	1126
		K	6511
		Mg	175
		Mn	4,98
		Na	3182
		Fe	14,8
		Cl	2400
		F	3
		NH4	1400
		NO2	3,1
		NO3	31
		SO4	2548
		PO4	6
		Ptot	10,77
		COD	3070,77
		HCO3	12769
		CO3	<30
		St	<10

Annexe 12

Composition chimique du déchet ménager (position des électrodes)

Solide		lixiviât		Liquide		
Elements	%	Elements	mg/kg	Elements	mg/L	µg/L
C organique	13,4	Ag	<0,2	Ag		<5
C total	15,2	Al	<1,2	Al		5318
PM 40	2,25	As	<0,4	As		63
S total	0,65	B	7,6	B		6659
		Ba	0,69	Ba		528
		Be	<0,2	Be		6
		Cd	<0,08	Cd		5
		Co	<0,4	Co		13
		Cr	<0,2	Cr		64
		Cu	0,14	Cu		34
		Li	<0,4	Li		204
		Ni	0,64	Ni		192
		Pb	0,08	Pb		437
		SiO2	92	SiO2	63,4	
		Sr	12,4	Sr		811
		Zn	0,37	Zn		1667
		Ca	885	Ca	119,9	
		K	1450	K	929	
		Mg	112	Mg	22,7	
		Mn	1,59	Mn		729
		Na	713	Na	470	
		Fe	4,7	Fe	33,8	
		Cl	606	Cl	402	
		F	3	F	0,2	
		NH4	94	NH4	466	
		NO2	2,8	NO2	<0,2	
		NO3	17	NO3	4,2	
		SO4	1063	SO4	28,5	
		PO4	<2	PO4	28,5	
		Ptot	3,43	Ptot	22,3	
		COT	1639	COT	1570	
		HCO3	2513	HCO3	2944	
		CO3	<30	CO3	172	
		St	<10	St	<3	
				COD	751	



Centre scientifique et technique
Service environnement et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemain
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34