

Journées Recherche et Industrie biogaz méthanisation

16-17-18 octobre 2013

Palais des Archevêques de Narbonne

Etat des lieux: quels prétraitements pour quels substrats ?

Hélène Carrère, Audrey Battimelli, Claire Dumas
INRA- LBE Narbonne

◆ Quand appliquer un prétraitement ?

Lorsque les composés biodégradables du substrat sont difficilement accessibles par les micro-organismes

Matériel intracellulaire des boues
sucres de la biomasse lignocellulosique
résidus graisseux...

Pour pasteuriser des déchets

Pour transformer des composés réfractaires

Pour éliminer des composés inhibiteurs

Pour concentrer des résidus à faible pouvoir méthanogène

◆ Conséquences des prétraitements

- 😊😊 Augmentation du potentiel méthanogène ou rendement en méthane
(L CH₄ /kg MO)
- 😊 Amélioration des cinétiques de conversion
réduction du temps de séjour dans le digesteur
- 😞 Perte de composés biodégradables
- 😞😞 Production de composés réfractaires/inhibiteurs

Les boues d'épuration

Les algues : micro- et macro-algues

La biomasse lignocellulosique

Les lisiers

Les résidus gras

Les substrats à faible BMP

◆ Objectif des prétraitements

Déstructuration des flocs : solubilisation des exopolymères (EPS)

Lyse des cellules : solubilisation des composés intracellulaires

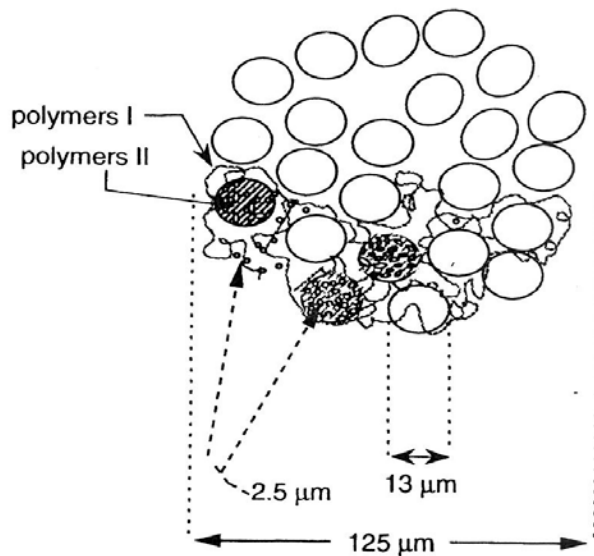


Schéma d'un floc de boues secondaire,

d'après Jorand et al., 1995, Water Research, 29:1339-1345

◆ De nombreuses techniques de prétraitement disponibles

- Traitement thermique
- Ultrasons
- Homogénéisateur haute pression : plusieurs centaines de bars
(avec ajout de soude)
- Pressions moyennes: quelques dizaines de bars
- Champs électriques pulsés
- Centrifugeuse lyseuse
- Traitement chimique (oxydation, base, acide)
- Traitement biologique

Carrère et al, 2010, J. Hazardous Materials, 183:1-15

Traitement thermique

150-170°C, 1 à 60 min
produits réfractaires
si $T > 190^{\circ}\text{C}$

Ultrasons

20-40 kHz
6 kJ/g MS

Ozone

0,1gO₃/gTS

Mécanismes	Forte solubilisation	Faible solubilisation ↗ dégradabilité particules	Oxydation
Production CH ₄	↗↗	↗↗	↗
Viscosité	↘↘	↘	↘
Déshydratabilité	↗↗	↘↘	↘
Hygiénisation	+	-	-
Implémentation industrielle	+	+	-
Besoins en énergie	Chaleur	Electrique	
Investissement	Elevé		

Traitement thermique $T \geq 90^{\circ}\text{C}$

Biomasse microalgale-bactérienne
 95°C pendant 10 h : augmentation du BMP * 1.6



Passos et al., 2013, Bioresource Technology 138:79-86

Scenedesmus
 90°C pendant 3 h : augmentation du BMP * 2



Gonzalez-Fernandez et al., 2012, Biomass Bioenergy 40:105-111

Prétraitements efficaces ou non selon les espèces

Palmaria palmata

4% NaOH, 25°C, 24 h: augmentation du BMP * 1.18

Si T>100°C: diminution du BMP



Jard et al., 2013, *Biochemical Engineering Journal* 79:253-258

Traitement thermo acide

0.2 MH₂SO₄ 120°C :

pas d'effet significatif sur *Laminaria digitata*

BMP * 1.6 pour *Ascophyllum nodosum*



Obata et al., 2011, *Anaerobic Digestion of Solid Waste and Energy Crops*, Vienna

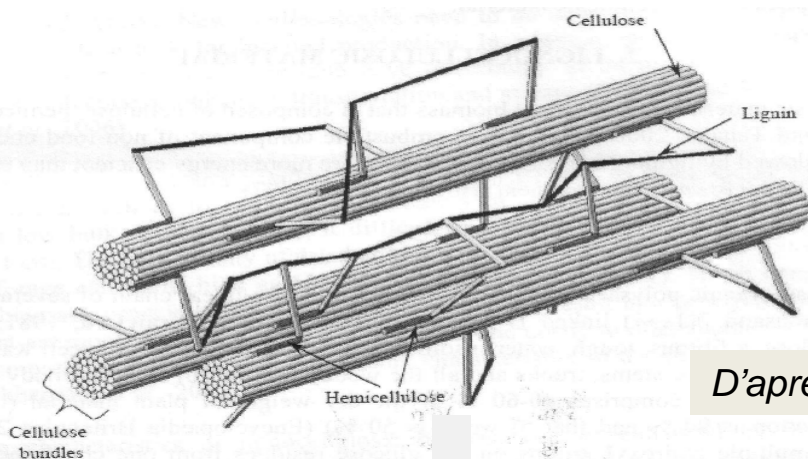
◆ Objectif des prétraitements

Solubiliser et/ou déstructurer la lignine, casser les liaisons lignine-carbohydrate

Réduire la cristallinité de la cellulose

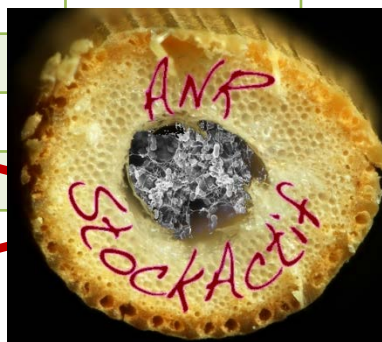
Solubiliser la cellulose et les hémicelluloses

Monlau et al, 2012 *Environmental Sciences and Technology*: 46: 12217-12225



D'après Murphy et Mc Carthy, 2005, *Applied Energy*, 82:148-166

	Solubilisation lignine	Altération structure lignine	Réduction cristallinité	Solubilisation hémicelluloses/cellulose	Augmentation surface spécifique	Formation coproduits
Thermo-alcalin	++	++		+	++	phénols
AFEX	++	++	++	+	++	phénols
Explosion vapeur		+		++	++	HMF furfural
Thermo-acide		++		++/+	++	HMF furfural
Broyage				+/+	++	
Oxydation	++	++		+	+	
Fongique	+	++		+	+	

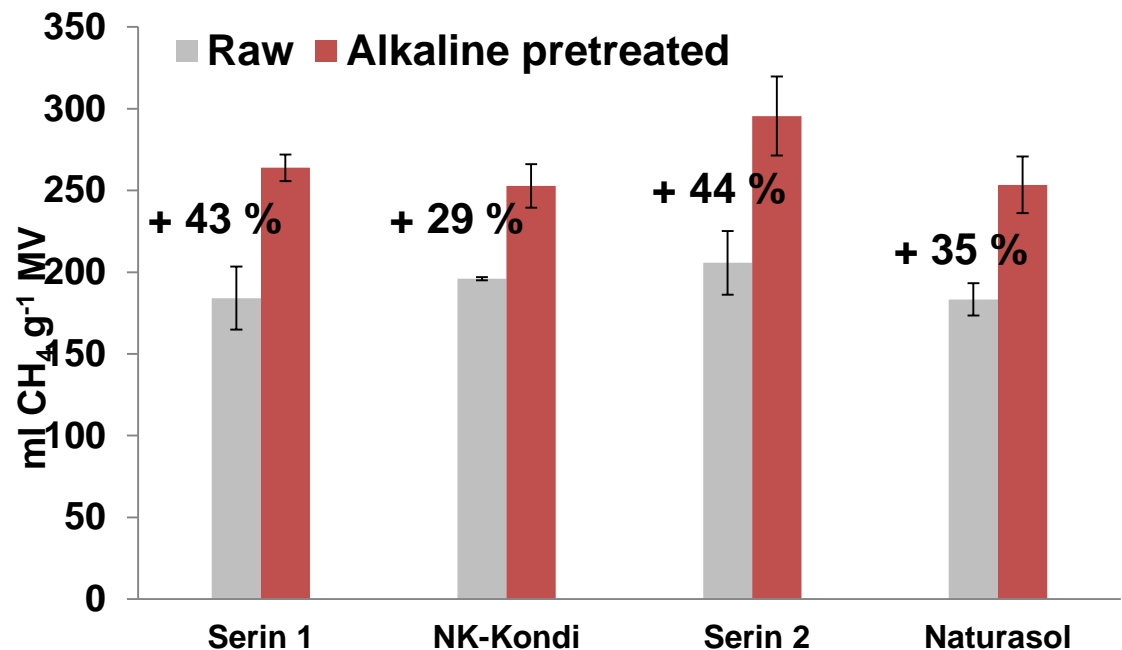


Adapté de Mosier et al. 2005 *Bioresource Technology* 96:673-686
et Monlau et al., 2013 *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43:260-322

Traitement thermo-alcalin de tiges de tournesol

4g NaOH/100 g MS, 55°C, 24h

Impact sur le BMP



Monlau et al., 2013, *Environmental technology*, sous presse

Traitement thermo-alcalin de tiges de tournesol

Prétraitement

4g NaOH/100 g MS,
55°C, 24h
35 gMS/L



Réacteurs continus

T = 35°C
TSH = 21 j
Charge = 1.49 gMV/ L. j



Après stabilisation (3^e TSH)

méthanisation seule: 152 Nm³ CH₄/t MV

Avec prétraitement : 191 Nm³CH₄/t MV

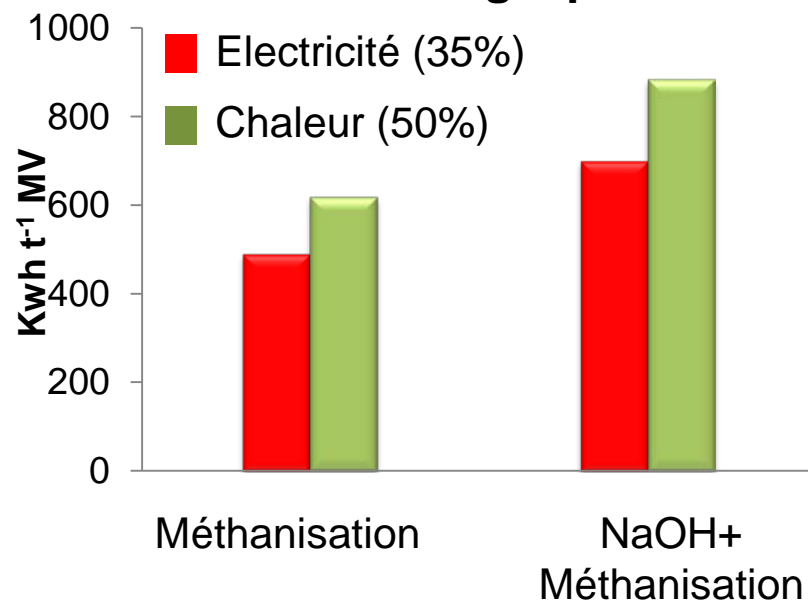
 **+ 26 %**

Traitement thermo-alkalin de tiges de tournesol

Cogénération

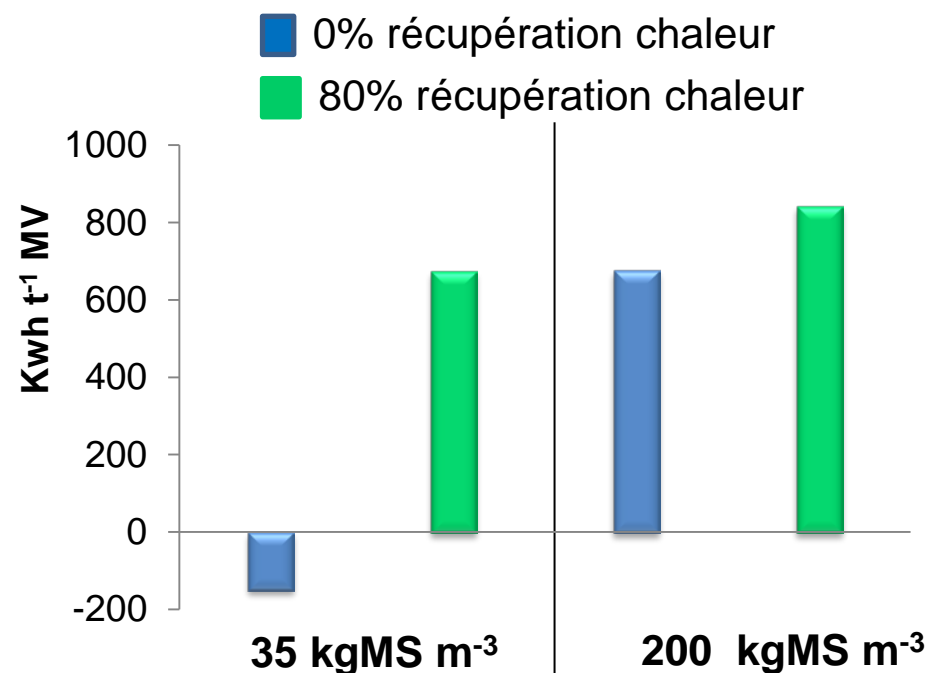


Energie produite



Bilan chaleur

Surplus produit – consommé prétraitement



Traitement thermo-alkalin de sorghos

Impact sur le BMP

	BMP (mL/gMV)	k (j ⁻¹)	4%NaOH, 55°C, 12 h		10%NaOH, 55°C, 12 h	
			Δ BMP	Δ k	Δ BMP	Δ k
Biomasse	270	0,12	-5%	+36%	+7%	+40%
Fourrage	335	0,10	-2%	+48%	0%	+61%
Sucrier 1	294	0,11	-10%	+37%	+1%	+64%
Sucrier 2	327	0,10	-8%	+40%	0%	+54%
Sucrier 3	303	0,11	+3%	+23%	+7%	+40%
Fourrage ensilé	274	0,10	+7%	+16%	+15%	+41%



Pas ou peu d'intérêt du prétraitement sur le BMP

Amélioration de la cinétique

Sambusiti et al., 2013, Energy, 55: 449-446

Traitement thermo-alcalin de sorghos

Prétraitement

10 gNaOH/100 gMS, 40°C, 24 h
Sans ajustement de pH

Réacteurs continus

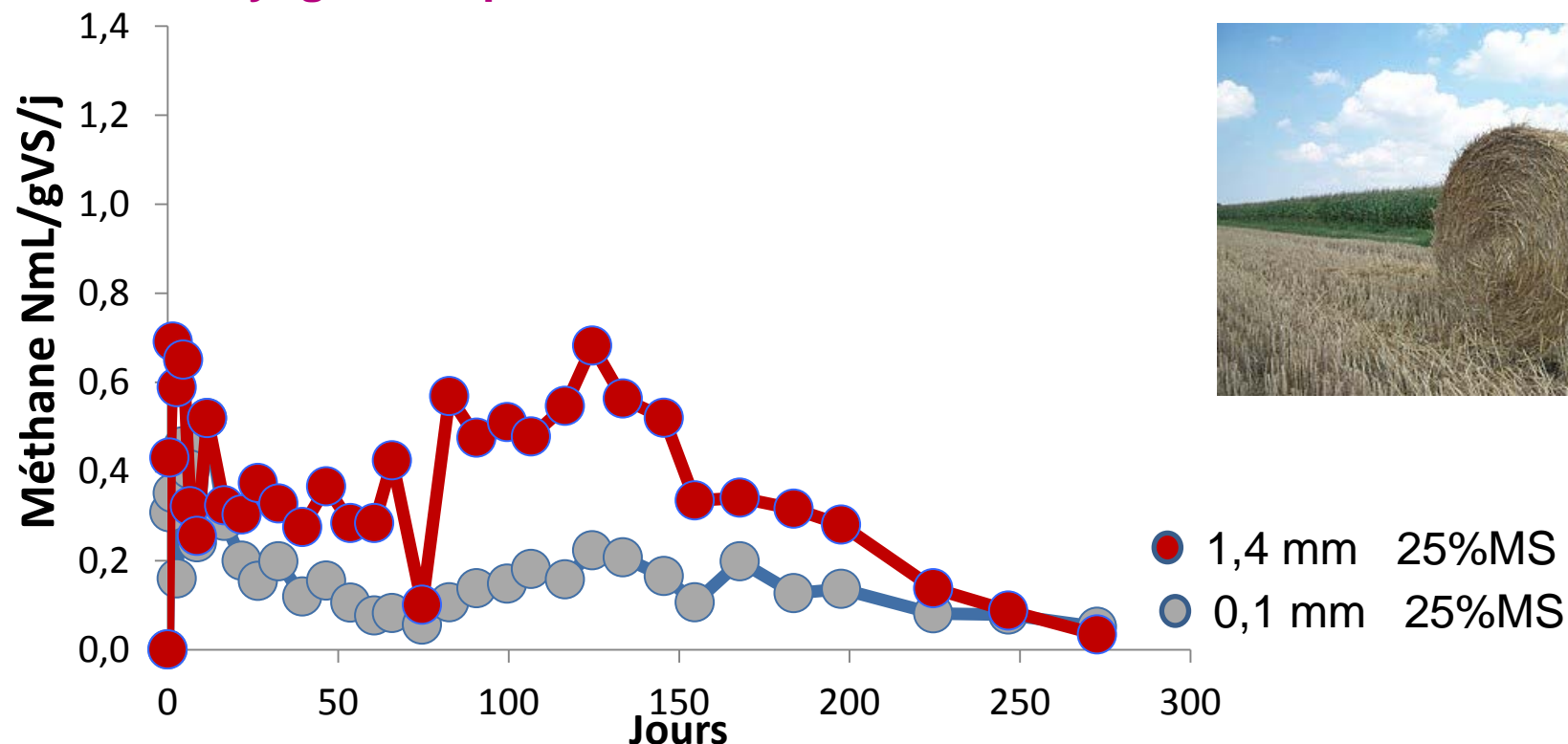
35°C, TSH=21 j, charge=1 gMV/L.j

Prétraitement :

- production de méthane +25%
- meilleure stabilité du réacteur
grâce à une alcalinité plus élevée



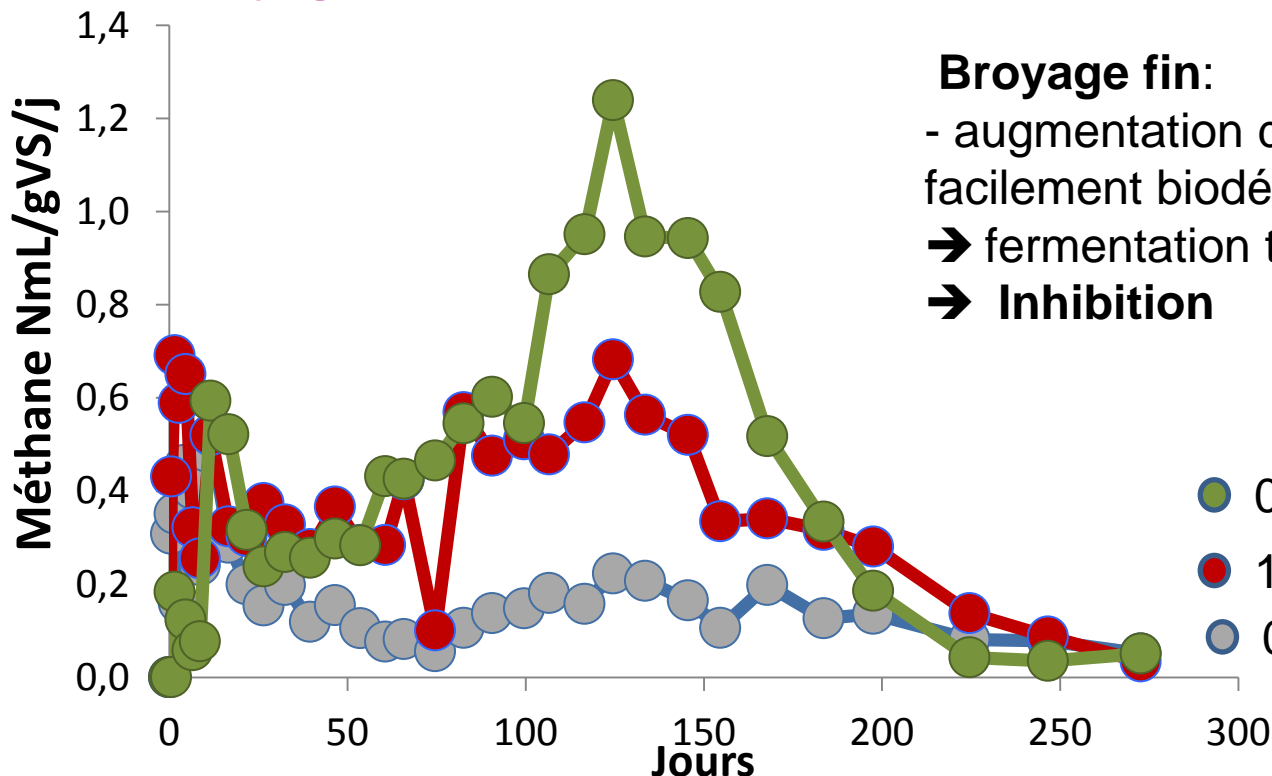
Sambusiti et al., 2013, Bioresource Technology 144:149-155

Effet du broyage de la paille Réacteur batch, ratio substrat/inoculum élevé : 37.5**Fines en conditions de faible inoculation:**

- augmentation de la probabilité d'accumulation d'AGV et de blocage du système

Motte et al., 2013, *Bioresource Technology*, 144:141-148

Effet du broyage de la paille Réacteur batch, ratio substrat/inoculum élevé : 37.5



Broyage fin:

- augmentation de la fraction soluble facilement biodégradable
- fermentation trop rapide pour les archaé
- **Inhibition**

● 0,1 mm 15%MS
 ● 1,4 mm 25%MS
 ● 0,1 mm 25%MS

Fines en conditions de faible inoculation:

- augmentation de la probabilité d'accumulation d'AGV et de blocage du système
- production méthane ↗ pour faibles teneurs en MS

Motte et al., 2013, *Bioresource Technology* 144:141-148



Présence de fibres → Traitement thermique ou thermo alcalin

T=150-190°C: augmentation du BMP*1.5-1.6

Thermo-alcalin (190°C, pH=10, 0,18 g NaOH/ gMS): augmentation du BMP*1.8

Carrere et al., 2008, Bioresource Technology, 100: 3690-3694

Faible potentiel méthane /volume → Concentrer

Vis presseuse, Centrifugeuse, évapo-concentration

Moller et al., 2002, Bioresource Technology, 85:189-196

Moller et al., 2004, Biomass and Bioenergy, 26:485-495

Forte concentration en ammoniac → Stripping

Strik et al. 2006, Process Biochemistry, 41:1235-1238

◆ Objectif des prétraitements



Solubilisation des graisses:

- éviter la formation de chapeau gras dans les méthaniseurs
- éviter la flottation de la biomasse
- améliorer le contact entre les graisses et les micro-organismes

Stérilisation de la matière organique:

- pour les Sous Produits Animaux de catégorie 2:
133°C – 20 min – 3 bars
- ajout de base: réaction de **saponification**

Traitement thermique 170°C : génération de composés réfractaires

➤ BMP

Carrere et al. (2012) Chemical Engineering Journal 210: 404-409



Prétraitement thermochimique (Projet INTERBEV-OFIVAL)

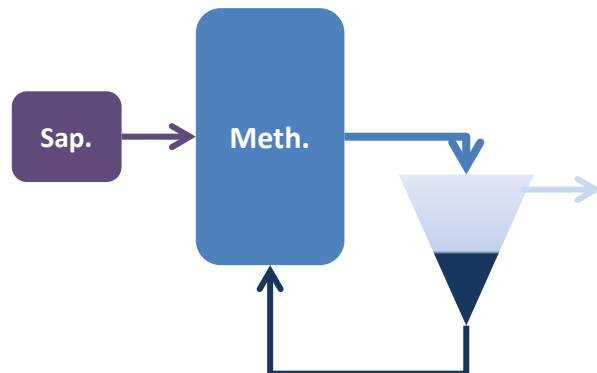
120°C + NaOH, pH9 ➔ ↗ charges appliquées



Battimelli et al. 2009. Bioresource Technology, 100:3695-3700
Battimelli et al. 2010. Bioresource Technology, 101:3388-3393



Prétraitement thermochimique et recirculation (Projet GIRO)



70° + NaOH, pH9 + dissociation HRT/SRT
➔ ↗ hydrolyse/ ➤ accumulation

Affes et al. (2013). Bioresource Technology 131: 460-467



Chips de bambou

Explosion à la vapeur 243°C, 10 min, 35 bar BMP: $<5 \rightarrow 215$ mL/gMS

Kobayashi et al., 2006, Journal of Bioscience and Bioengineering, 97:426–428

Plumes de poulets

Prétraitement enzymatique (endopeptidase alcaline) BMP: $0,18 \rightarrow 0,4$ L/gMS

Réacteur de co-digestion stable avec plumes prétraitées

Forgac et al., 2013, Applied Biochemistry and Biotechnology, 169: 2016-2028

Bagasse de canne à sucre, réacteur semi-continu

Traitement thermo-alcalin 4 g CaO/kg MV, 200°C, 2 h,

Filtre anaérobie semi-continu, 55°C, TSH=10j : $72 \rightarrow 637$ L/kgDCO

Azzam et Nasr 1993, J.Envi Scien Health, part A, 28: 1629-1649

A chaque type de substrat, son prétraitement

Les prétraitements sont efficaces pour améliorer les cinétiques et la production de méthane

Ils peuvent donner accès à de nouveaux substrats
mais peuvent être inutiles dans certains cas

L'impact du prétraitement dépend des conditions de méthanisation

BMP versus conditions réelles

Batch versus continu, temps de séjour

→ besoin d'essais en réacteurs pour évaluer les performances réelles

Les prétraitements doivent être économiquement viables et avoir de faibles impacts environnementaux: utilisation de la chaleur générée par le biogaz, fortes teneurs en matière sèche, récupération de la chaleur, ...

Si cogénération, 1kWh électrique \neq 1kWh chaleur

Etat des lieux: quels prétraitements pour quels substrats ?

Hélène Carrère, Audrey Battimelli, Claire Dumas
INRA- LBE Narbonne

helene.carrere@supagro.inra.fr