



## ➤ Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art

Hélène CARRERE

Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement

Narbonne

# > Programme

## Présentation du LBE

### Introduction

principes de la méthanisation  
intérêts des prétraitements

### Etat des lieux des prétraitements

boues d'épuration  
déchets animaux / gras  
déchets alimentaires et fraction fermentescible des ordures ménagères  
lisiers et fumiers  
biomasse lignocellulosique  
post-traitement et recirculation du digestat  
substrats à faible BMP

### Conclusion

résultats BMP versus réacteurs continus  
conclusion



## ➤ Présentation du LBE



**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

# ➤ Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement: LBE – INRAE, Narbonne



## **Moyens humains : 80-90 ETP,**

- 37 agents Inrae
- 9 agents Inrae Transfert Environnement (IT-e)
- 4 partenaires industriels hébergés
- post-doc, doctorants, CDD, stagiaires



## **Moyens techniques : 3500 m<sup>2</sup> laboratoires et halles expérimentales**

### **Réacteurs biologiques**

- >60 méthaniseurs instrumentés (1 L à 1 m<sup>3</sup>)  
voie sèche et humide,  
effluents liquides et solides
- > 500 BMP/an (tests de potentiel méthanogène )
- réacteurs aérobie, photobioréacteurs...

## **Procédés physico-chimiques : T°C, chimie, ultrasons, moudes, broyage**

## **Moyens analytiques et analyses microbiologiques**

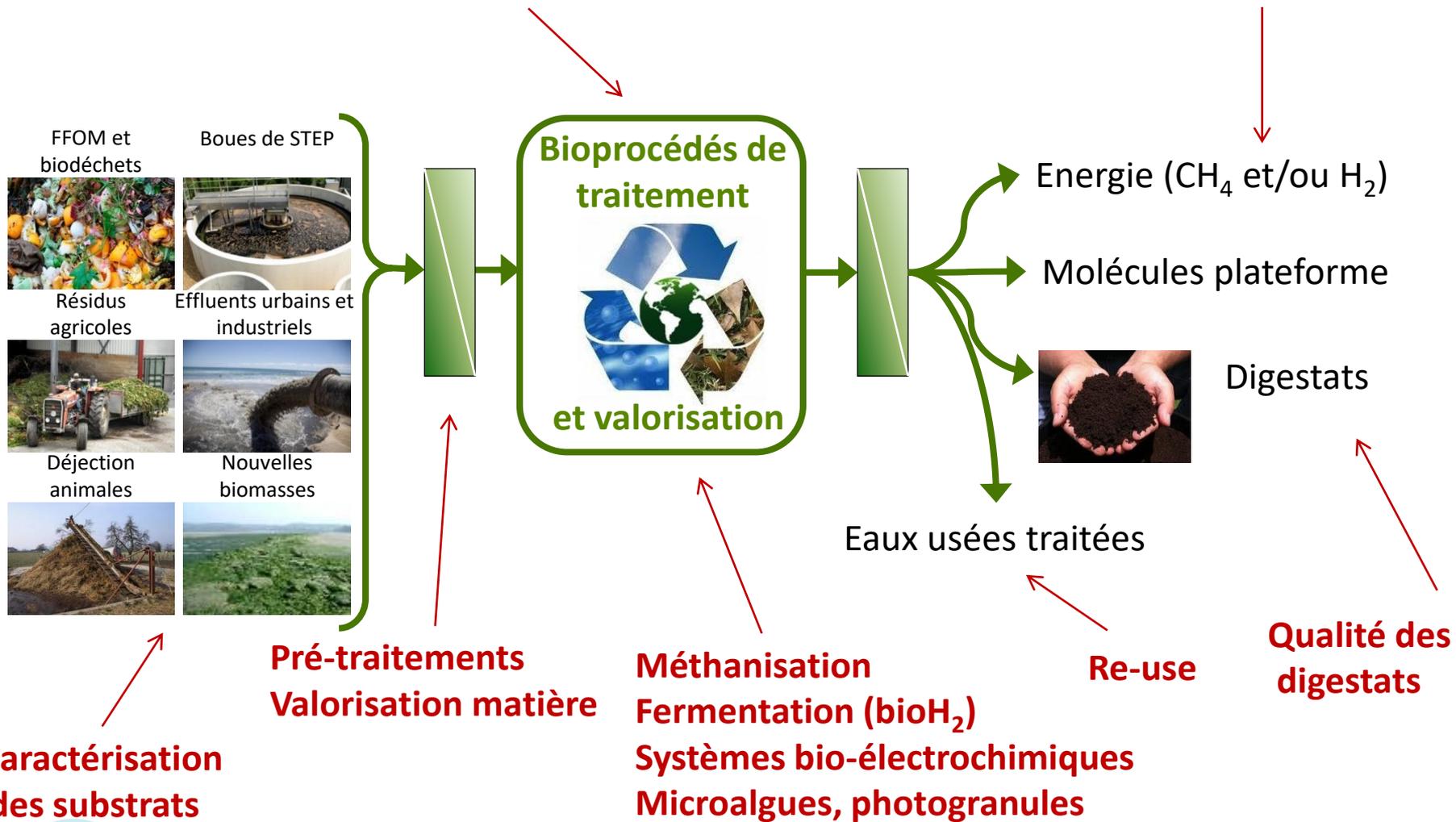


INRAE

# ➤ La bioraffinerie environnementale

**Ingénierie des écosystèmes microbiens (diversité, interactions)**

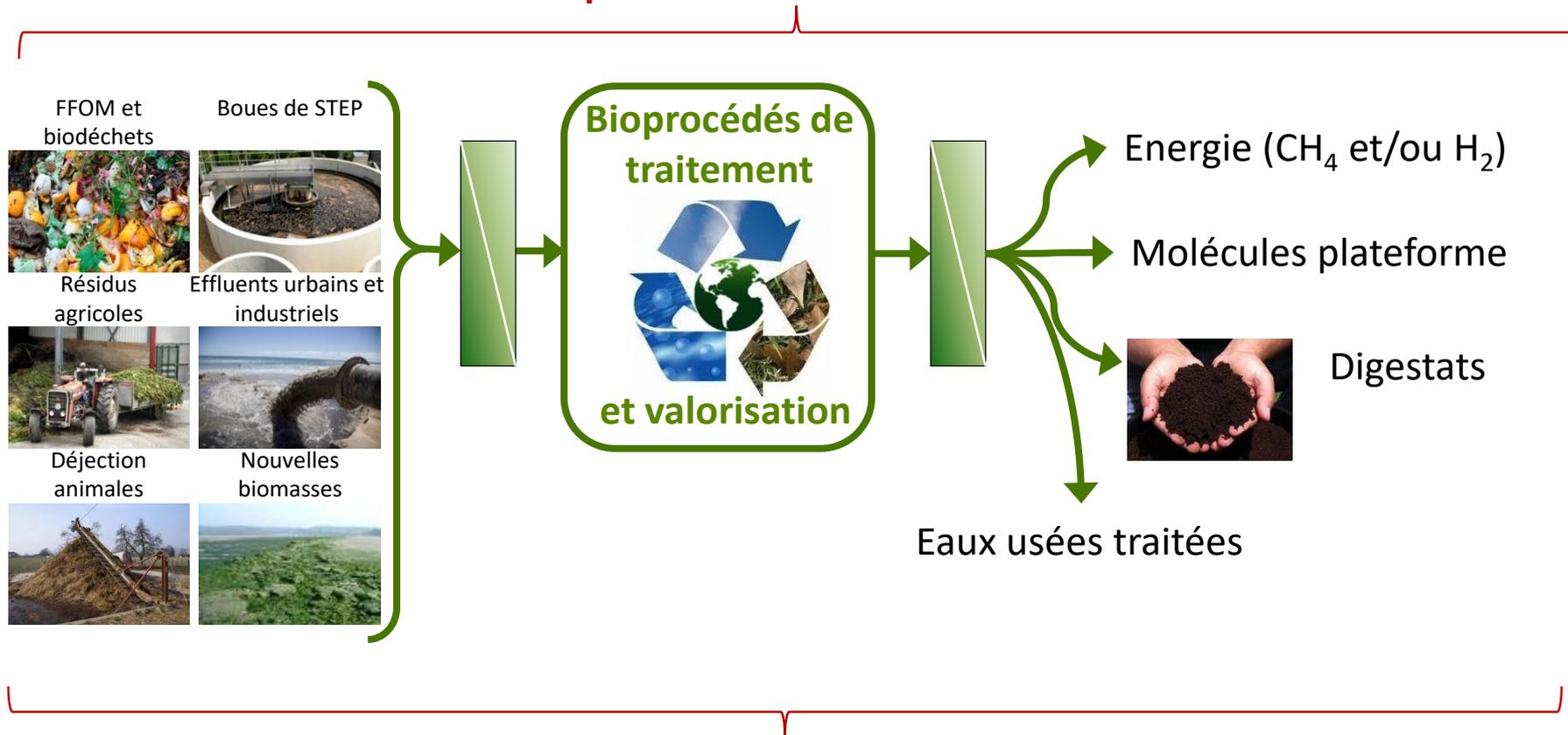
**Biométhanation**



**INRAE**

# ➤ La bioraffinerie environnementale

**Instrumentation, modélisation, commande, systèmes d'information  
ACV et éco-conception**

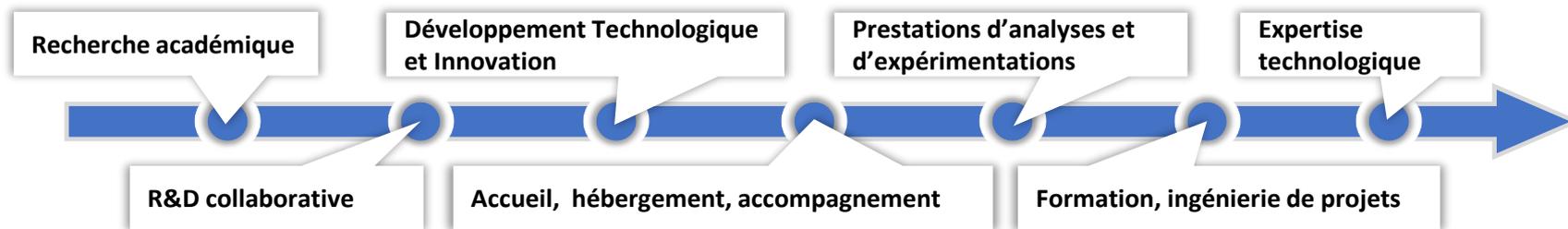


**Micropolluant organiques, pathogènes, aérosols**

# ➤ Transfert de technologie

## Plateforme Bio<sup>2</sup>E : Biotechnologie et Bioraffinerie Environnementale

Regroupe le LBE et IT-e



INRAE

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

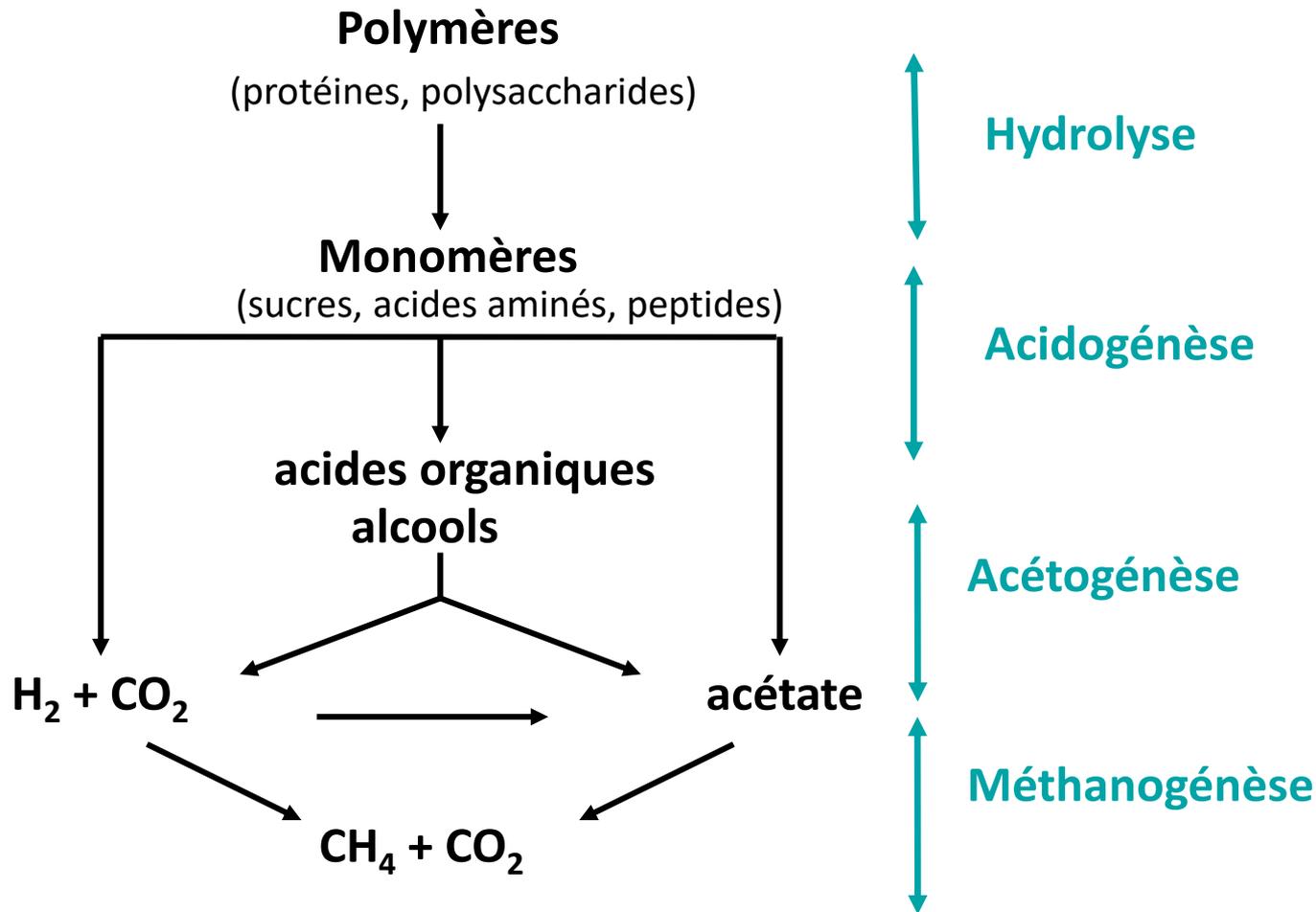
# > Introduction



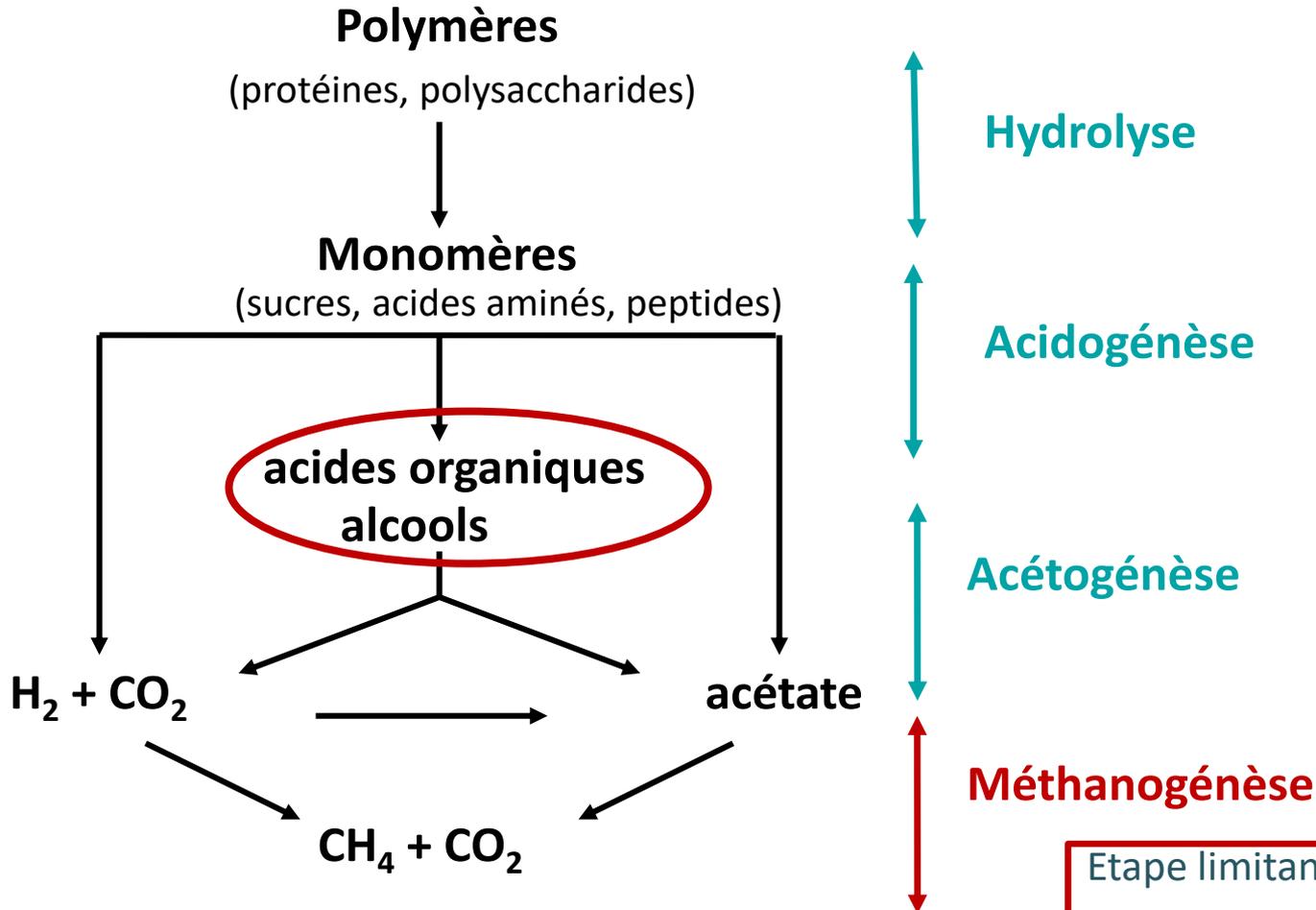
**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

# ➤ Les quatre étapes de la méthanisation

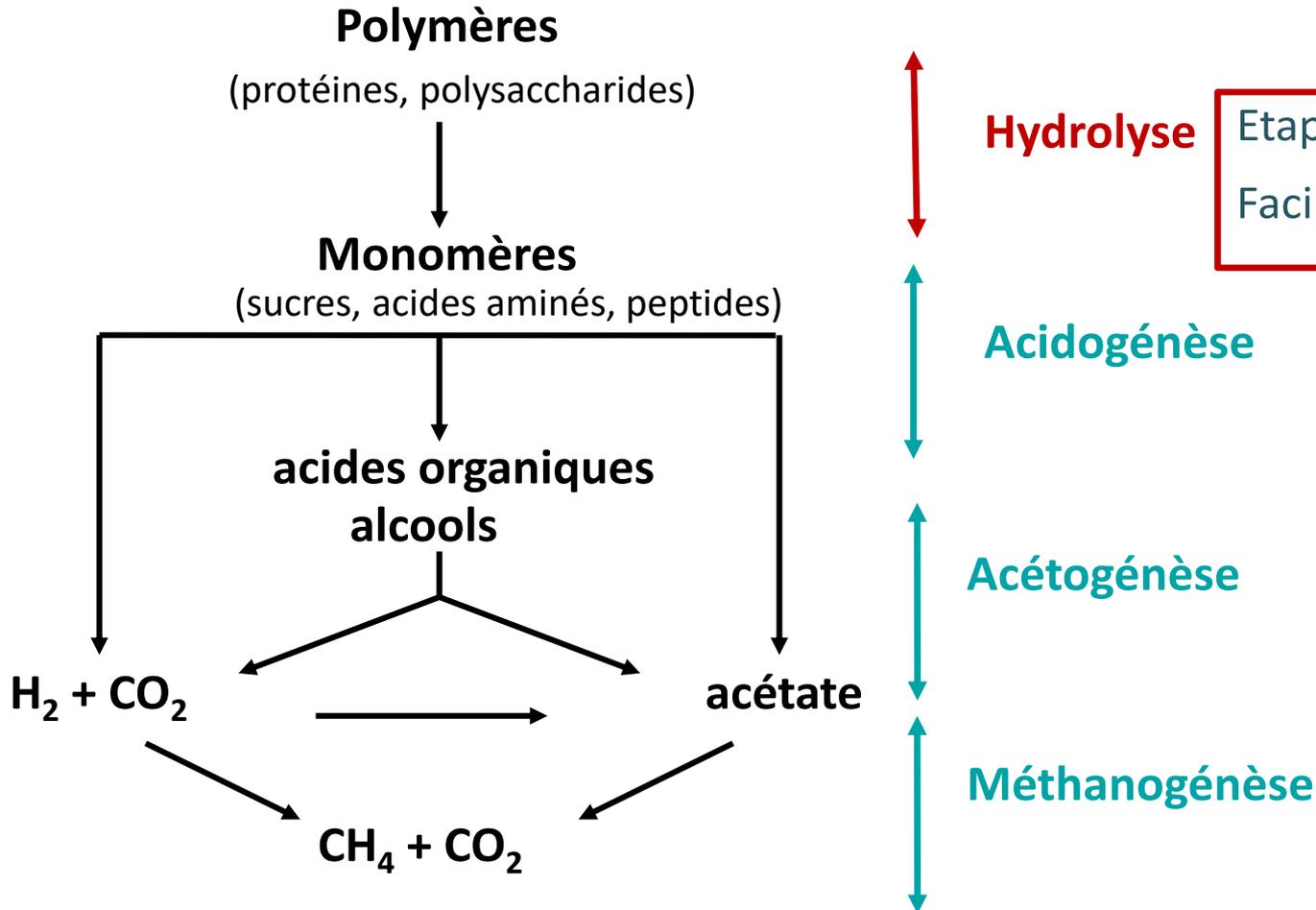


# ➤ Effluents liquides et matière facilement biodégradable



Etape limitante:  
Eviter surcharge réacteur:  
risque d'acidification

# ➤ Résidus solides



## ➤ Quand appliquer un prétraitement ?

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

ex matériel intracellulaire des boues  
sucres de la biomasse lignocellulosique  
résidus gras...

Pour pasteuriser des déchets

ex déchets animaux, de cantine

Pour concentrer des résidus à faible pouvoir méthanogène

ex centrifugation des lisiers

Pour éliminer des composés inhibiteurs

ex  $\text{NH}_3$  dans lisiers

Pour transformer des composés réfractaires



## ➤ Conséquences des prétraitements

😊 Augmentation du potentiel méthanogène ou rendement en méthane  
(L CH<sub>4</sub> /kg MO)

😊 Augmentation des cinétiques de conversion  
réduction du temps de séjour dans le digesteur

😊 Réduction de la viscosité, du substrat et dans le digesteur  
augmentation des [MS] dans le digesteur  
augmentation de la charge

😞 Perte de composés biodégradables

😞 Production de composés réfractaires/inhibiteurs

😞 Coûts additionnels

Augmentation des performances d'élimination et réduction de la matière organique dans le digestat



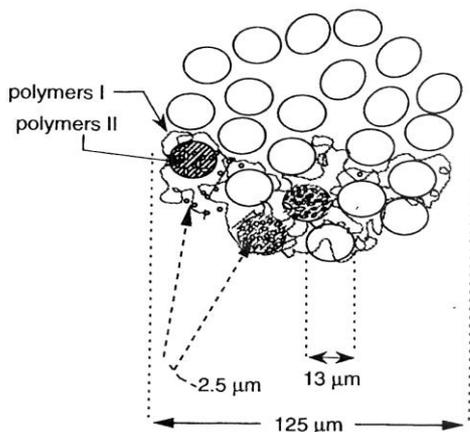
# ➤ Etat des lieux des prétraitements



## ➤ Les boues d'épuration

Substrat le plus étudié et présentant le plus d'applications industrielles  
Réduction du coût d'élimination des boues  
Augmentation de la production de biogaz

### *Floc de boues secondaires*



*Jorand et al., 1995, Water Research, 29:1339-1345*

### Limites pour la méthanisation

Faible accessibilité des composés intracellulaires

### Objectifs des prétraitements

Lyse des cellules : solubilisation matériel intracellulaire

Déstructuration des floccs : solubilisation exopolymères

## ➤ Les boues d'épuration : procédés commerciaux

- Hydrolyse thermique
- Ultrasons
- Homogénéisateur haute pression : plusieurs centaines de bars  
(avec ajout de soude)
- Pressions moyennes: quelques dizaines de bars
- Champs électriques pulsés
- Centrifugeuse lyseuse
- Ajout d'enzymes

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



**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

## ➤ Les boues d'épuration : ultrasons

Faible fréquence : 20 kHz

Energie fournie 5 kWh/m<sup>3</sup> (échelle industrielle)

Application sur la totalité ou une partie du flux de boues

*Perez-Elvira et al, 2009, Water Science and Technology,60(6):1525*

Amélioration cinétique méthanisation

rendement élimination des boues et production de biogaz

déshydratabilité (?)

Réduction du foisonnement dans le méthaniseur



Sonico  
INRAE



Heilscher



Ultrawaves (Saur)  
Saint Nazaire



Ultrawaves  
Cherbourg

# ➤ Les boues d'épuration: hydrolyse thermique

Conditions: 150-170°C, quelques bars de pression, 30 min

Système flash ou non

Batch ou discontinu

*Devos et al, Waste et biomass valorization sous presse*

Amélioration cinétique méthanisation  
rendement élimination des boues et production de biogaz  
déshydratabilité  
viscosité

Hygiénisation



Cambi (Suez) *Bruxelles*

Biothelys™ (Veolia)  
*Saumur, Château-Gontier*

Exelys™ (Veolia)  
*Marquette-Lez-Lille,  
Versailles*



**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

## ➤ Les déchets animaux / grassex



### Limites pour la méthanisation

Insolubles en phase aqueuse

Flottent en surface du méthaniseur

Moussage



### Objectifs des prétraitements

Augmenter les contacts avec les microorganismes

Solubilisation

Hygiénisation (législation)

*Carrère et al. 2016. Bioresource Technology, 199: 386-397*

# ➤ Les déchets animaux / graisseux : prétraitements

## Législation

Réduction de taille

Et traitement thermique:

70°C, 1 heure

ou 133 °C, 20 min, 3 bars



HoSt

## Prétraitements

**Hydrolyse enzymatique** (lipases)

**Saponification** NaOH/KOH, pH=9, 70°C ou 120°C

Permet d'augmenter la charge lipidique des réacteurs

*Battimelli et al. 2010. Bioresource Technology, 101:3388-3393*

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



**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

## ➤ Les déchets alimentaires et FFOM



### Limites pour la méthanisation

- Pertes matière facilement biodégradable pendant le stockage
- Risques d'acidification dans le méthaniseur
- Faible accessibilité de certains composés



### Objectif des prétraitements

- Préserver le potentiel méthane
- Limiter la formation des AGV
- Faciliter le tri des FFOM
- Augmenter l'accessibilité des composés dégradables  
(cf biomasse lignocellulosique)

Karthikeyan et al. 2018. *Bioresource Technology*, 249:1025-1039



INRAE

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

# ➤ Les déchets alimentaires et FFOM : prétraitements

## Séchage domestique des déchets préserver le potentiel méthane

*Valta et al., 2013 IWA Regional Conference on Waste and Wastewater Management, Science and Technology. Cyprus*

## Prétraitement aérobie limiter la production d'AGV, mais pertes de matière organique

*Fisgativa et al., 2020 Waste and Biomass Valorization, 11, 483-494*

## Hydrolyse thermique ordures ménagères facilite le tri solubilisation matière organique réduction viscosité



Cambi



INRAE

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

## ➤ Lisiers et fumiers



### Limites pour la méthanisation

Fortes teneurs en azote

Faible accessibilité de certains composés

(cf biomasse lignocellulosique)

Faible potentiel biogaz/volume lisier



### Objectifs des prétraitements

Réduire la teneur en azote

Augmenter l'accessibilité des composés dégradables

Augmenter la température du massif de déchet

Concentrer la matière organique

# ➤ Lisiers et fumiers: prétraitements

## Broyage/défibrage

## Pré hydrolyse

méthanisation 2 étapes



Boost™ Evalor

## Traitement thermo-alcalin

stripping de l'ammoniac  
solubilisation matière peu accessible

**NiX**<sup>®</sup>  
Nitrogen Extraction



## Préaération

montée en température, réduire les coûts de chauffage  
digestion voie solide discontinue

## Prétraitement biologique

ex consortia Bactériométhas™ (Sobac)

## Concentration du lisier: centrifugation, presse vis

Moller et al., 2002, *Bioresource Technology*, 85:189-196; 2004, *Biomass and Bioenergy*, 26:485-495

## ➤ La biomasse lignocellulosique

### Limites pour la méthanisation

Faible accessibilité des polysaccharides ensachés dans la matrice lignocellulosique

### Objectifs des prétraitements

Solubiliser ou déstructurer la lignine

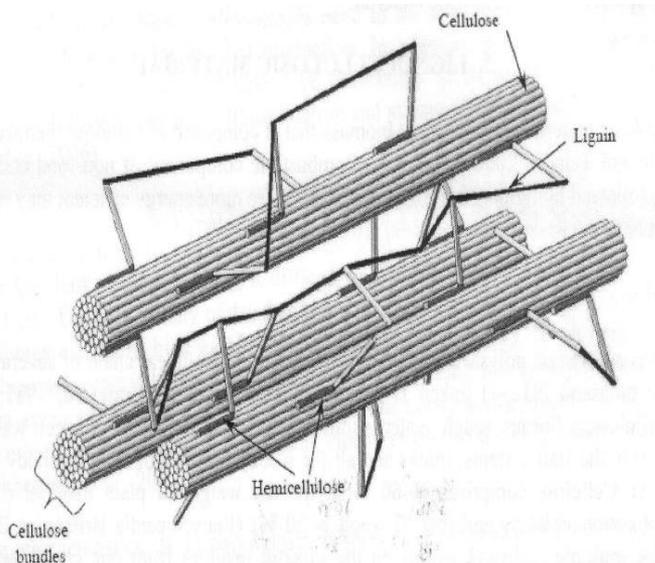
Casser les liaisons lignine / polysaccharides

Augmenter la surface spécifique

Réduction de la cristallinité de la cellulose

Solubiliser la cellulose et les hémicelluloses

Rendre possible l'introduction des substrats dans le méthaniseur



*Murphy and Mc Carthy, 2005, Applied Energy, 82:148-166*

*Monlau et al., 2013 Critical Reviews in Environmental Science and Technology 43:260-322*

INRAE

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

# ➤ La biomasse lignocellulosique: prétraitements

## Les procédés commerciaux

- Broyage
- Défibrage
- Broyage et mélange
- Désintégration électrocinétique (BioCrak™, Vogelsang)
- Extrudeuse
- Ultrasons
- Ajout d'enzymes

## Les études en recherche

- Basées sur les prétraitements développés pour le bioéthanol 2<sup>e</sup> génération
- Traitements alcalins
- Traitements biologiques (champignons ligninolytiques)



## ➤ Impacts sur bioéthanol 2G et méthanisation

	Bioéthanol	Potentiel méthane	Cinétique méthanisation
Solubilisation lignine	++	++	++
Altération structure lignine	++	++	++
Augmentation surface	++	+ / ++	++
Solubilisation hémicelluloses	++	o / +	++
Réduction cristallinité	++	o / +	++
<b>Solubilisation cellulose</b>	<b>--</b>	<b>o / +</b>	<b>++</b>
<b>Formation furfural, HMF</b>	<b>--</b>	<b>o</b>	<b>-</b>

++ *impact positif majeur*  
 -- *impact négatif majeur*

+ *impact positif mineur*  
 - *impact négatif mineur*

o *pas d'impact*



## ➤ La biomasse lignocellulosique: prétraitements

	Solubili- sation lignine	Altéra- tion lignine	↘ cris- tallini- té	Solubilisa- tion héli- cellulose	Solubili- sation cellulose	↗ surface spécifique	Co-produits
Explosion vapeur		+		++		++	HMF
Thermo-acide		++		++	+	++	HMF furfural
Explosion NH <sub>4</sub> OH	++	++	++	+		++	phénols
Percolation NH <sub>4</sub> OH	++	++	++	+		++	
Oxydation	++	++	+	+		+	
Broyage			+	+	+	++	
Thermo-alkalin	++	++		+		++	phénols
Fongique	+	++		+		+	

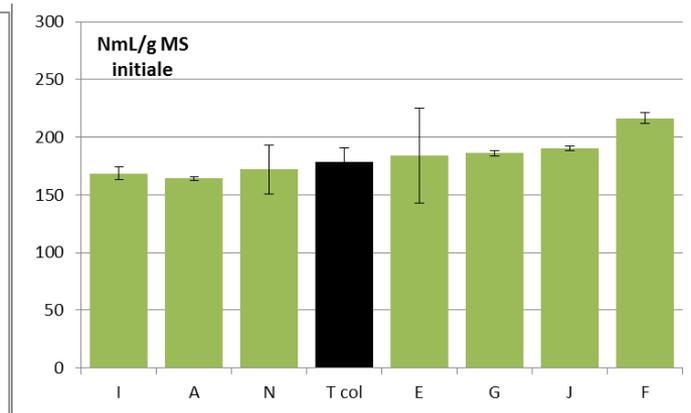
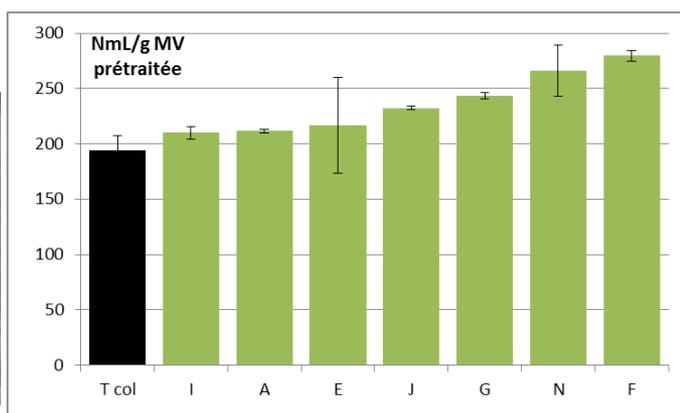
*++ impact positif majeur*

*+ impact positif mineur*

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

# ➤ Prétraitement par champignons filamenteux

## Paille de blé



Jusqu'à + 43% biodégradabilité selon la souche fongique

mais pertes de matière → jusqu'à + 21 % de production de méthane

**Mais nécessité de travailler en milieu stérile**

*Rouches et al., 2016, Biochemistry, 51:1784-1792*

*Gimbert I et al; Prétraitement de biomasses lignocellulosiques par des champignons pour la production de bioénergies. Brevet FR 1460472*

## Branches de noisetier

*Ceriporiopsis subvermispora*, 28°C, 28 j : BMP ↗ de 110 à 220mL/gVS

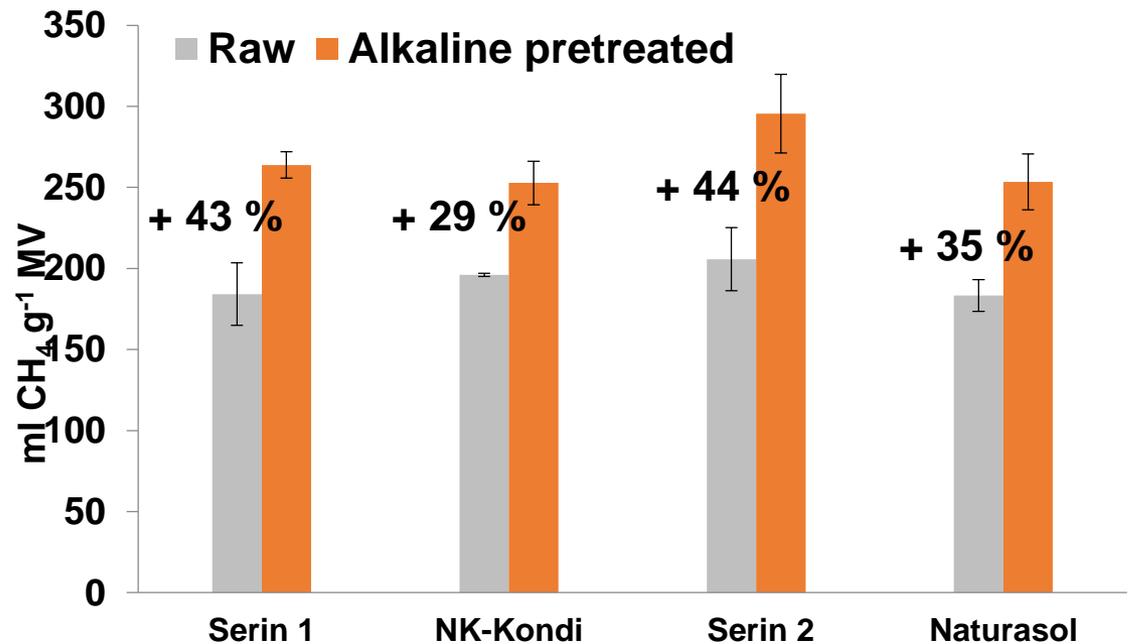
mais pas d'impact positif sur d'autres biomasses (acacia, bagasse de sucre, paille d'orge)

*Liu et al., 2017, Journal of Environmental Management, 193: 154-162*

# ➤ Prétraitement thermo-alkalin de tiges de tournesol

## Tests BMP

4 g NaOH/ g MS, 55°C, 24 h, 35 g MS /L



Monlau et al., 2013, *Environmental technology*, 34 : 2155-2162

# ➤ Prétraitements thermo-alcalin de tiges de tournesol

## Prétraitements

4 g NaOH/ g MS, 55°C, 24 h,  
35 g MS /L

## Réacteurs continus

T = 35°C

TSH = 21 j

Charge = 1.49 gMV/ L. j



Après stabilisation (3<sup>e</sup> TSH )

Méthanisation seule: 152 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/t MV

Avec prétraitement : 191 Nm<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/t MV

➤ + 26 %

Monlau et al., 2015, *Chemical Engineering Journal*, 260: 377-385

INRAE

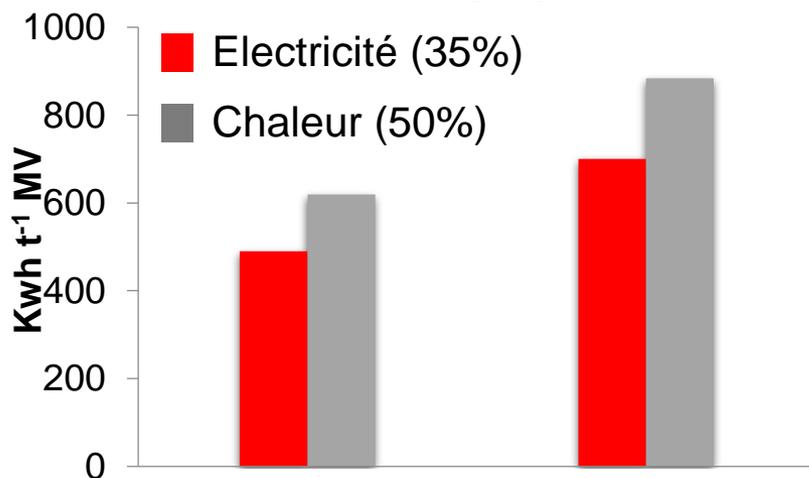
Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

# ➤ Prétraitement thermo-alkalin de tiges de tournesol

Cogénération

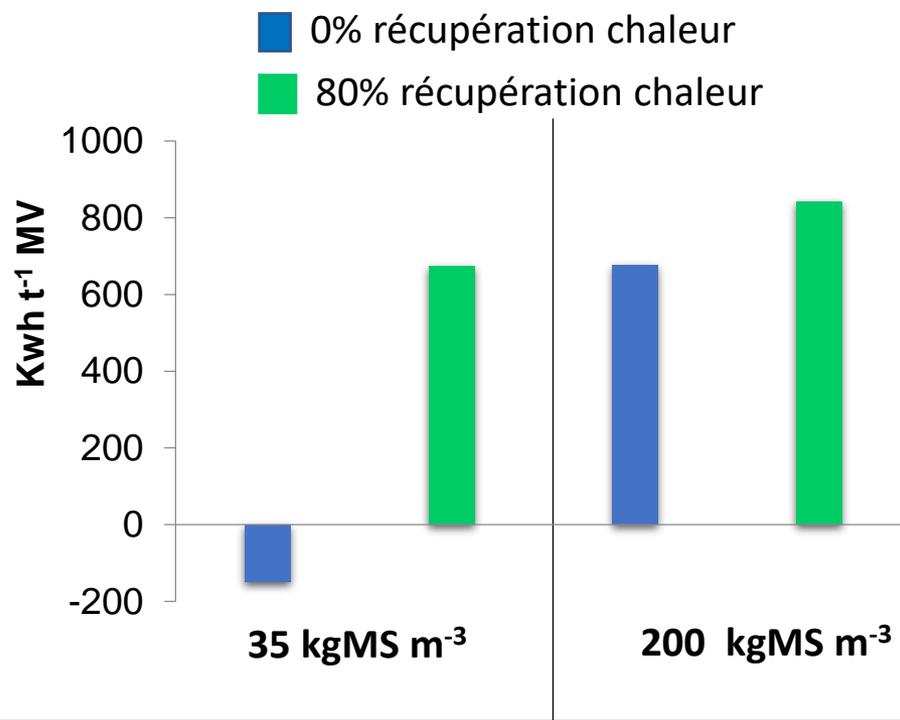


Energie produite



Bilan chaleur

Surplus produit – consommé prétraitement



Monlau et al., 2015, Chemical Engineering Journal, 260: 377-385

# ➤ Prétraitements alcalins : sorgho

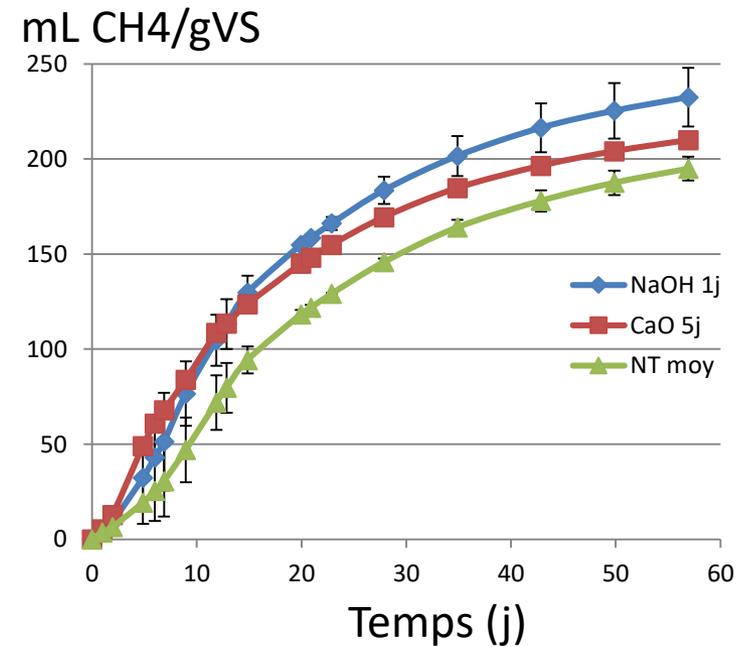


Prétraitement 13%TS  
NaOH ou CaO 10g/100gTS, 20°C,  
1 j ou 5 j



Codigestion avec fumier  
15% sorgho (base humide)  
39% sorgho (base VS)

Réacteur batch, voie sèche  
recirculation de lixiviat



➔ Cinétique améliorée par CaO, NaOH  
Production CH<sub>4</sub> : NaOH > CaO

## > Prétraitements alcalins

### **Favoriser des conditions sobres**

Température ambiante,

Un à quelques jours

Faible teneur en eau,

pas d'agitation

CaO ou KOH versus NaOH si épandage du digestat

### **Impact du prétraitement sur la qualité du digestat**

Essais en cours avec Apesa

Codigestion boues/grignons d'olives et boues / résidus de macroalgues

+ prétraitement KOH

*Thèse Doha El Alami 2020, Projet Atlass*

### **Prétraitement alcalin versus ensilage pour le stockage des CIVE**

Thèse en cours

*Thèse Clément VAN VLIERBERGHE, CIFRE GRDF*



**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

# ➤ Post traitements et recirculation du digestat

Digestats solides après séparation de phase



Site A 

NaOH 2%  
55°C – 3 jours

**BMPs**

**+35%**

Site B 

120 rpm

**+30%**

Site C 

**+46%**

---

Site A 

CaO 2%  
121°C – 30 min

**+13%**

➤ production CH<sub>4</sub> mais coût & impact environnemental : **possibilité de recirculation directe du digestat**

*Thèse Ulysse Brémond, 2019, CIFRE Air Liquide*

## Ruminator (HoSt)

broyage et recirculation du digestat dans le digesteur  
en construction à Noyals Chatillon

# ➤ Prétraitements de substrats à faible BMP

## Chips de bambou

Explosion à la vapeur 243°C, 10 min, 35 bar

BMP: <5 ➔ 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 ➔ 0,4 L/gMS

Réacteur de co-digestion stable avec plumes prétraitées



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

## > Conclusion



## ➤ BMP versus réacteur continu

	<b>BMP</b>	<b>CSTR</b> TRH=21 j
Tiges tournesol 4% NaOH, 55°C, 24 h	+43%	+26%
Sorgho fourrager 10% NaOH, 40°C, 24 h	+15%	+25%

réacteur plus stable (alcalinité)

**Ne pas extrapoler les performances du prétraitement sur le BMP à l'échelle industrielle**

Monlau et al., *Chemical Engineering Journal*, 260(2015) 377-385

Sambusiti et al. *Bioresource Technology*, 144 (2013) 149-155



**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère

## > Conclusion

### **A chaque substrat son prétraitement**

Codigestion : 1 prétraitement par type de substrat  
prétraitement sur le substrat le plus récalcitrant

### **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, ...



➤ **Merci pour votre attention**

Hélène CARRERE

Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, Narbonne

helene.carrere@inrae.fr



<http://www.montpellier.inrae.fr/narbonne>

**INRAE**

Prétraitements pour la méthanisation: état de l'art  
18/06/2020 / Webinaire ATEE/ Hélène Carrère