

Essai de valorisation de la biomasse algues (*Ulva sp.*) par co-digestion anaérobie avec du lisier de porcs

Pascal PEU (1), Jean-Francois SASSI (2), Romain GIRAULT (1), Patrick DABERT (1), Fabrice BÉLINE (1)

(1) Cémagref, UR GERE, 17 avenue de Cucillé, CS 64427, F-35044 Rennes, France.

Université Européenne de Bretagne, F-35000 Rennes, France.

(2) Centre d'Étude et de Valorisation des Algues, Presqu'île de Pen Lan, BP 3, L'Armor-Pleubian, F-22610 Pleubian, France.

pascal.peu@cemagref.fr

Avec la collaboration technique de Sylvie PICARD(1), Patricia SAINT CAST(1) et Julie BUFFET(1)

Anaerobic co-digestion of seaweed biomass (*Ulva sp.*) with pig slurry.

This study aims to investigate the feasibility of using seaweed stranded on the beaches as a co-substrate in the anaerobic digestion of pig slurry. The biochemical methane potential of *Ulva sp.* was measured and tests for co-digestion with pig slurry were carried out in a pilot laboratory project. The methanogenic potential of this seaweed was low compared to other co-substrates potentially available for use by farmers: $148 \text{ Nm}^3\text{CH}_4\cdot\text{t}^{-1}$ volatile solids or $19 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4\cdot\text{t}^{-1}$ of crude product. Used as a co-substrate, it did not appear their use caused any notable disruption in the process of digestion. The amount of hydrogen sulphide found in a biogas is an important consideration. At equilibrium, the biogas produced had a content of 3.5% H_2S for a substrate mixture of pig manure / *Ulva sp.* (48/52%), making it unsuitable for energy recovery without treatment. As a comparison, the content of biogas during digestion of pig manure alone was around 0.2%. The high concentrations of dissolved sulphide in the digesta would be problematic for its agronomic use because the dissolved sulphides would be converted to hydrogen sulphide gas during land application (spreading). Lastly, this study showed that green seaweed was rich in organic nitrogen, which was partially mineralised in ammonium, and this would impact the land application (spreading) plan implemented by the farmer.

INTRODUCTION

Le littoral breton est particulièrement concerné par le phénomène des « marées vertes » ; en Bretagne, les quantités d'algues collectées annuellement avoisinent les 70 000 m^3 . Actuellement les filières de méthanisation exploitées ou en cours de construction (Béline *et al.*, 2010) sur les territoires où sont ramassées les algues sont des digesteurs anaérobies utilisant des effluents agricoles et principalement du lisier de porcs. L'utilisation du lisier seul dans ces installations est très rare et l'ajout de co-substrats est souvent réalisé afin d'assurer la rentabilité économique de la filière. L'objectif de cette étude est de savoir si des ulves fraîches peuvent être utilisées comme co-substrat dans les digesteurs agricoles et d'évaluer le devenir du soufre contenu dans les algues, étudier sa transformation en hydrogène sulfuré (H_2S) et enfin évaluer sa maîtrise possible dans les réacteurs.

1. MATERIEL ET METHODES

1.1. Potentiel Biométhanogène (BMP)

La mesure du BMP permet de déterminer la biodégradabilité «anaérobie» de la matière organique d'un substrat et la production maximum de méthane associée.

La détermination du BMP a été réalisée sur un lisier de porcs et des algues vertes sur une période de 40 jours.

1.2. Essais en réacteurs et analyses physico-chimiques

Trois digesteurs anaérobies mésophiles infiniment mélangés avec des temps de séjour hydraulique de 30 j ont été mis en

place. Un premier digesteur (R1) a été alimenté par un mélange d'algues et de lisier en maximisant l'introduction d'algues (48% ulves / 52% lisier, base poids). Un deuxième réacteur (R2) a été mis en place avec la même charge organique que R1 mais en essayant de minimiser la production d'hydrogène sulfuré par des ajouts ponctuels d'inhibiteur de la sulfato-réduction (molybdate de potassium). Ces ajouts ont été réalisés lorsque la concentration en H_2S dans le biogaz du réacteur dépassait la consigne fixée à 2%. Un troisième réacteur (R3) a fonctionné avec du lisier seul. A l'équilibre hydraulique des réacteurs, le biogaz produit a été mesuré et analysé pour sa teneur en méthane, en dioxyde de carbone et en H_2S . Les substrats et les digestats ont été caractérisés pour leur teneur en demande chimique en oxygène (DCO) en soufre total (S), en sulfures ainsi que pour des paramètres classiques (matières sèches -MS, volatiles -MV, azote Kjeldahl et ammoniacal).

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Caractérisation des substrats

2.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

La charge organique présente dans les algues sous forme de DCO s'élève à $130 \text{ gO}_2\cdot\text{l}^{-1}$, les teneurs en matières sèches et minérales se situent à respectivement 22,2% et 12,8%, en relation avec la présence de sable. La charge en soufre des ulves seules et du lisier est respectivement de 6,4, et de 0,4 $\text{gS}\cdot\text{kg}^{-1}$ de produit brut. La charge en soufre contenue dans les algues est aussi importante que sa charge en azote puisqu'elle représente 2,8% de la MS contre 2,3% de la MS pour l'azote. Cette forte teneur en soufre est liée à la

présence en grande quantité d'un polysaccharide fortement chargé en soufre, l'ulvane (Lahaye *et al.*, 1999).

2.1.2. Potentiels méthanogène (BMP)

Le BMP moyen des algues broyées s'élève à $19 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{t}^{-1}$, soit ramené à la matière volatile de l'ordre de $148 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{t}^{-1}$ MV ou ramené à la DCO de l'ordre de $146 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{t}^{-1}\text{DCO}$. Pour le lisier le BMP mesuré est plus faible, il a été mesuré à $7 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{t}^{-1}$ soit $175 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{t}^{-1}\text{DCO}$. En se basant sur la stœchiométrie, la quantité de DCO biodégradable a été déterminée à respectivement 54 et 20 kgDCO.t^{-1} de produit brut pour les algues et le lisier. Par comparaison, la DCO biodégradable représente respectivement 40% et 50% de la DCO totale des deux produits.

2.2. Performances en réacteurs

La charge organique totale appliquée pour les réacteurs R1 et R2 s'établit en moyenne autour de $2,5 \text{ gDCO.l}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ($1,6 \text{ gMV.l}^{-1}.\text{j}^{-1}$) et pour le réacteur R3 autour de $1,2 \text{ gDCO.l}^{-1}$. Les performances des digesteurs ont été évaluées après trois mois de stabilisation hydraulique. Les rendements de méthanisation permettent d'évaluer la conversion de la matière organique dégradée en méthane, soit respectivement 82%, 75% et 80% pour R1, R2 et R3.

Ces rendements mesurés semblent corrects, puisque en moyenne 80% du BMP des substrats est retrouvé lors de ces essais en pilote. Ces résultats mettent en exergue qu'aucune inhibition n'a pu être caractérisée malgré la présence en forte concentration de sel (6 g.l^{-1} en chlorure), de sulfures ($0,5 \text{ g S.l}^{-1}$) et d'ammonium ($2,8 \text{ g N.l}^{-1}$)

Les concentrations en H_2S des différents biogaz et notamment celles des réacteurs R1, R2 sont présentées sur les Figures 1 et 2. L'ajout d'ulves est responsable des fortes productions d'hydrogène sulfuré retrouvées dans le biogaz. Après 50 jours de suivi, les concentrations moyennes dans le biogaz s'échelonnent entre 34500, 16300 et 2100 ppmv respectivement pour R1, R2 et R3.

Les fortes concentrations retrouvées dans le biogaz issues de R1, sont problématiques quant à son utilisation. En effet, le biogaz est majoritairement valorisé à l'aide de moteurs de cogénération, et l'hydrogène sulfuré est problématique de par son action corrosive (Cirne *et al.*, 2008).

En conséquence, le réacteur R2 a été mis en place avec comme objectif principal de limiter la production d'hydrogène sulfuré à 2% par l'ajout d'inhibiteur (molybdate) spécifique des bactéries sulfato-réductrices. Après le premier ajout ($t=10$ jours) (Figure 2), la concentration en H_2S dans le biogaz diminue très fortement, puis reprend, nécessitant un nouvel ajout (jour 40). Ensuite, le temps écoulé entre chaque ajout se réduit passant de 30 j à 2 j en fin de suivi.

L'adaptation des biomasses est bien caractérisable dans cet essai et le molybdate ne semble pas être un outil permettant le contrôle de la production du sulfure d'hydrogène sur de longues périodes (Ranade *et al.*, 1999).

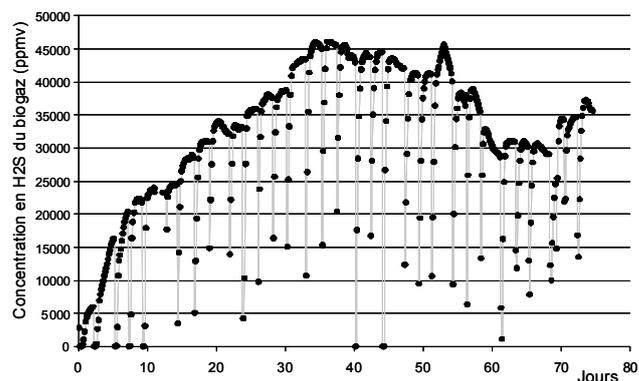


Figure 1 - Evolution de la teneur en H_2S du biogaz (R1)

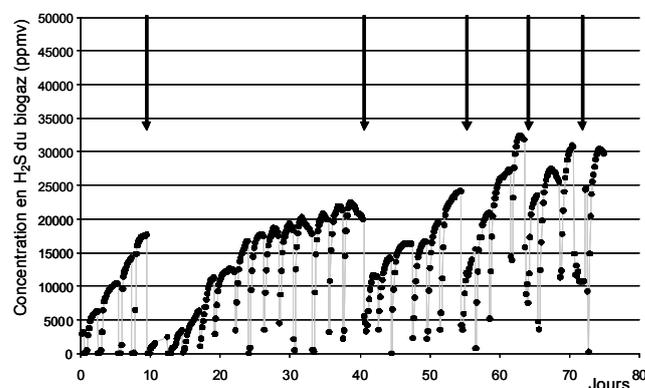


Figure 2 - Evolution de la teneur en H_2S du biogaz (R2) (les flèches indiquent les ajouts de molybdate)

CONCLUSION

Le BMP des ulves est faible : $148 \text{ NiCH}_4.\text{kgMV}^{-1}$. L' H_2S produit par l'utilisation de ce type de substrat est très important et incontrôlable, rendant inutilisable le biogaz pour une valorisation énergétique. Enfin, les algues vertes sont riches en azote organique, pour partie minéralisé sous sa forme ammoniacale dans le méthaniseur. L'introduction d'azote dans la filière est problématique car les agriculteurs doivent respecter des plans d'épandage qui sont parfois très restrictifs surtout dans les zones en excédent structurel. En conclusion, les algues vertes collectées sur les plages ne semblent pas être un substrat adéquat.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Béline F., Dabert P., Peu P., Girault R., 2010. La méthanisation des effluents d'élevage en France et en Europe : principe, état des lieux et perspectives. Fourrages, (accepté).
- Cirne D.G., van der Zee F.P., Fernandez-Polanco M., Fernandez-Polanco F., 2008. Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. Rev. Environ. Sci. Biotechnol., 7, 93-105.
- Lahaye M., Cimadevilla E.A.C., Kuhlenskamp R., Quemener B., Lognone V., Dion P., 1999. Chemical composition and C-13 NMR spectroscopic characterisation of ulvans from Ulva (Ulvales, Chlorophyta). J. Applied Phycology, 11, 1-7.
- Ranade D.R., Dighe A.S., Bhirangi S.S., Panhalkar V.S., Yeole T.Y., 1999. Evaluation of the use of sodium molybdate to inhibit sulphate reduction during anaerobic digestion of distillery waste. Bioresource Tech., 68, 287-291.