

Sujet de doctorat proposé : Mécanismes d'interactions entre la matière organique et minérale lors de la valorisation par liquéfaction hydrothermale suivi de purification : application aux digestats de méthanisation.

Encadrants :

Ferrasse Jean-Henry (jean-henry.ferrasse@univ-amu.fr);

Barca Cristian (cristian.barca@univ-amu.fr)

Laboratoire *: M2P2, UMR 7340

Équipe Traitement des Eaux et des Déchets

Descriptif de la thèse

La liquéfaction hydrothermale est l'application de la synthèse hydrothermale à la conversion en eau sous pression de biomasses ou déchets organiques. La gamme de température et de pression est relativement large et permet de moduler la famille de produits. L'avantage de cette conversion est de pouvoir s'adresser à un intrant humide et d'assurer une conversion de l'ensemble des biomasses comparativement aux procédés biologiques.

La liquéfaction hydrothermale de biomasses humide peut conduire à la production de trois phases différentes :

- i. Une phase huileuse hydrophobe, composée essentiellement d'organiques faiblement oxygénés ;
- ii. Une phase aqueuse, contenant des organiques solubles du type acide carboxylique ;
- iii. Une phase solide, riche en minéraux.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs études internationales se sont penchées sur l'application de la liquéfaction hydrothermale au traitement des biomasses résiduelles (*e.g.* microalgues, déchets de l'industrie agroalimentaire, lisiers, boues organiques, digestats), dans le but de produire un bio-carburant (phases huileuses) comme alternative à l'épuisement des combustibles fossiles conventionnels (Elliott et al., 2015; Hu et al., 2019; Kruse and Dahmen, 2018). L'effet de différents paramètres opératoires, notamment la température et le temps de réaction, sur les voies et sur les cinétiques de conversion de différents substrats organiques modèles (*e.g.* carbohydrates, lipides, protéines, lignine), a été largement étudié dans la littérature (Obeid et al., 2019). Cependant, il y a un manque de données expérimentales et d'études systémiques sur la compréhension et sur la modélisation des voies de conversion des constituants minéraux lors du traitement hydrothermal des biomasses résiduelles. La récupération et valorisation des composés minéraux issus du traitement thermique représente aujourd'hui un des verrous scientifiques et techniques majeurs pour répondre au concept "*no solid waste generation*" dans le cadre d'une économie circulaire (Ciešlik and Konieczka, 2017; Hernandez et al., 2011).

L'intégration de la récupération du phosphore (P) à la conversion hydrothermale des biomasses représenterait une avancée technologique majeure dans le contexte actuel de l'épuisement des ressources non renouvelables de P (*e.g.* roches apatitiques). Selon des études perspectives, les biomasses résiduelles pourraient répondre au 25% de la demande mondiale en P en 2100 (Cordell et al., 2011). Par conséquent, la récupération du P apparaît être aujourd'hui un paramètre essentiel pour une analyse économique/environnementale favorable des coûts-bénéfices d'un procédé thermique (Ciešlik and Konieczka, 2017).

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement des composés minéraux constitutifs des biomasses résiduelles et leur répartition parmi les différentes phases en sortie du réacteur hydrothermal, avec une attention particulière pour le P. Les digestats issus de la méthanisation des boues de station d'épuration seront utilisés comme substrat organique modèle : le choix du substrat étant guidé par sa disponibilité sur le site, par

sa teneur en P, et par les connaissances antérieures de l'équipe (Akkache et al., 2016). Les digestats présentent des teneurs élevées en P (1 - 5 % sur masse sèche) et deux formes de P : P organique (*e.g.* acides nucléiques, phospholipides membranaires, ATP) et P inorganique (*e.g.* phosphates de Ca, Mg, Fe et/ou Al, polyphosphates et phosphates). L'effet de plusieurs paramètres du procédé hydrothermal, notamment la température, le temps de réaction, et l'ajout de réactifs chimiques (*e.g.* CaO), sur les cinétiques et sur les voies de conversion du P sera étudié grâce à une série d'expériences comparatives qui seront menées en laboratoire.

L'hypothèse est que l'ajout de CaO dans le réacteur hydrothermal a un rôle catalytique et favorise la minéralisation du P organique et la précipitation de phosphates de Ca en milieu basique. Ces derniers seront ensuite séparés des résidus solides et valorisés comme engrais (source de P). Parmi les technologies séparatives disponibles, l'extraction sélective par attaque acide et la précipitation séquentielle par paliers de pH seront considérées pour séparer et purifier les phosphates de Ca, comme décrits en Barca et al. (2019).

Les objectifs spécifiques de cette thèse répondent aux principaux verrous scientifiques qui ont été identifiés aux points précédents, comme résumé ci-dessous :

- Caractériser les sous-produits liquides et solides issus du procédé hydrothermal, en particulier la répartition des composés non organiques et des phosphates ;
- Identifier et décrire l'effet des paramètres opératoires du procédé sur les mécanismes réactionnels et sur les cinétiques de conversion du phosphore contenu dans les digestats ;
- Déterminer les paramètres opératoires optimaux d'un procédé de purification du P basé sur l'extraction sélective et la précipitation séquentielle.

Approche méthodologique

L'approche suivie au cours de la thèse sera de type couplé expérimental / modélisation. Le travail sera ainsi structuré en 2 étapes principales, chacune organisée en 3 sous étapes distinctes, comme décrit dans les points suivants.

- **Étape 1 : Travail expérimental.** Cette étape portera principalement sur l'étude expérimentale de la liquéfaction hydrothermale et sur la caractérisation des sous-produits obtenus. Les digestats utilisés dans cette étude seront prélevés sur un digesteur réel implanté à proximité d'Aix-en-Provence.

Sous étape 1.1 : Caractérisation des intrants. Résultats attendus : caractérisation physico-chimique des digestats (matières en suspension (MES), matières volatiles en suspension (MVS), carbone organique total (COT), pH, alcalinité, composition élémentaire et ionique). Méthodologie : analyses courantes des eaux (EN ISO 872, 6878, 9963-1, etc.), extractions à l'eau régale (EN ISO 13346 et 13657), tests de lixiviation et extractions séquentielles.

Sous étape 1.2 : Expériences de liquéfaction hydrothermale. Résultats attendus : détermination de l'effet des paramètres opératoires sur les cinétiques et les voies de conversion. Méthodologie : expériences comparatives dans un réacteur pilote continu dans un environnement représentatif et à pression autogène (Doassans-Carrère et al., 2014). Le nombre d'expériences sera déterminé grâce à un plan d'expérience sur 4 paramètres (réalisé avec un logiciel type « *R* ») : température (100-400 °C), temps de réaction (5-30 min), dose de CaO ($0 \leq \text{rapport molaire Ca/P} \leq 2$), concentration en MES (10-100 g/L).

Sous étape 1.3 : Caractérisation des sous-produits liquides. Résultats attendus : caractérisation physico-chimique des sous-produits liquides (phases aqueuse et huileuse) issus de la liquéfaction hydrothermale. Méthodologie : analyses courantes des eaux (MES, MVS, COT, pH, alcalinité, analyses moléculaires, élémentaires et ioniques).

Sous étape 1.4 : Caractérisation des sous-produits solides. Résultats attendus : caractérisation physico-chimique, minéralogique et morphologique des résidus solides issus de la liquéfaction hydrothermale (COT, pH, composition élémentaire, formes minérales principales). Méthodologie : observations au microscope électronique à balayage (MEB), analyses chimiques et minéralogiques aux rayons X (EDX, XRD), extractions à l'eau régale (EN ISO 13346 et 13657), extractions séquentielles, tests de lixiviation acide et/ou basique, tests cinétiques d'extraction du P, précipitations séquentielles, selon les protocoles décrits en Barca et al. (2019, 2014).

- **Étape 2 : Modélisation des résultats.** Cette étape portera principalement sur la modélisation des résultats expérimentaux afin de parvenir au développement de modèles mécanistiques de conversion hydrothermale, de traitement, et de valorisation des sous-produits solides.

Sous-étape 2.1 : Développement d'un modèle de conversion hydrothermale. Résultats attendus : description des mécanismes réactionnels, détermination des constantes cinétiques de conversion, intégration des paramètres opératoires dans les modèles cinétiques et mécanistiques, développement d'un modèle dynamique global qui décrit la répartition du P dans les phases liquides et solides issues de la liquéfaction. Méthodologie : exploitation de modèles thermocinétiques, développement et validation par bilans de matière (Goffé and Ferrasse, 2019).

Sous-étape 2.2 : Développement d'un modèle décrivant l'extraction sélective du P. Résultats attendus : description des mécanismes réactionnels, détermination des constantes cinétiques et des capacités d'extraction à l'équilibre, intégration des paramètres opératoires dans les modèles cinétiques et mécanistiques. Méthodologie : exploitation des modèles cinétiques proposées en littérature, développement et validation par bilans de matière, par observations microscopiques et par analyses chimiques et minéralogiques, selon l'approche et la méthodologie décrites en Barca et al. (2019).

Sous-étape 2.3 : Développement d'un modèle décrivant la précipitation séquentielle des phosphates de Ca. Résultats attendus : description des mécanismes réactionnels, détermination des solubilités et concentrations à l'équilibre, intégration des paramètres opératoires dans les modèles mécanistiques. Méthodologie : exploitation de modèles mécanistiques proposées en littérature, développement et validation par bilans de matière, par observations microscopiques, par analyses chimiques et minéralogiques, et par simulation sur logiciel libre (type PHREEQC).

Impact et retombées

La gestion et la valorisation des digestats issus de la méthanisation représentent aujourd'hui une question de grande actualité dans le contexte de la transition écologique en France (*e.g.* étude ADEME 100% du gaz renouvelable en 2050). Les volumes à gérer et la composition complexe de ce type de déchet (charge, réfractaire, charge minérale, pathogènes) constituent les principales limites de la filière de valorisation conventionnelle (épandage).

Les résultats de cette thèse de doctorat pourront contribuer au développement d'une filière durable de valorisation des digestats en réintégrant les sous-produits minéraux (*e.g.* phosphates) dans la chaîne naturelle. L'application d'un procédé thermique à faible temps de séjour et possédant un excellent rendement thermique, comme la liquéfaction hydrothermale, représenterait une réponse efficace et concrète à la question actuelle de la gestion et de la valorisation des digestats.

La liquéfaction hydrothermale permettrait d'obtenir plusieurs gains environnementaux :

- Destruction des pathogènes ;
- Production d'un combustible liquide issu d'une économie circulaire (bio-huile) ;
- Récupération du P dans une phase solide directement valorisable en agriculture ;
- Diminution des surfaces agricoles nécessaires à l'épandage par rapport aux digestats bruts ;
- Réduction de la dispersion (par épandage) des métaux dans l'environnement ;
- Réduction du contenu en solides des effluents liquides (ces derniers pourront plus aisément être ré-circulés en tête de digesteur, envoyés en station d'épuration, ou encore traités en filière extensive type filtres plantés).

Programme finançant la recherche :

Obtenu : aucun

Envisagé : ADEME

Moyens complémentaires : le laboratoire M2P2 dispose de trois réacteurs hydrothermaux batch (150 à 500 mL), d'une plateforme d'analyse des eaux (spectrophotomètres, sondes pH, O₂, nitrates, etc., mesure de MES, MVS, COT, etc.) et d'une plateforme d'analyses des gaz (chromatographie phase gazeuse et FT-IR).

Références

- Akkache, S., Hernández, A.-B., Teixeira, G., Gelix, F., Roche, N., Ferrasse, J.H., 2016. Co-gasification of wastewater sludge and different feedstock: Feasibility study. *Biomass and Bioenergy*, Biomass & Bioenergy special issue of the 23rd European Biomass Conference and Exhibition held in Vienna, June 2015 89, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.003>
- Barca, C., Martino, M., Hennebert, P., Roche, N., 2019. Kinetics and capacity of phosphorus extraction from solid residues obtained from wet air oxidation of sewage sludge. *Waste Management* 89, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.024>
- Barca, C., Meyer, D., Liira, M., Drissen, P., Comeau, Y., Andrès, Y., Chazarenc, F., 2014. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: Removal mechanisms and performance. *Ecological Engineering* 68, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.065>
- Cieślík, B., Konieczka, P., 2017. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production* 142, 1728–1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J., Smit, A., 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere* 84, 747–758.
- Doassans-Carrère, N., Ferrasse, J.-H., Boutin, O., Mauviel, G., Lédé, J., 2014. Comparative Study of Biomass Fast Pyrolysis and Direct Liquefaction for Bio-Oils Production: Products Yield and Characterizations. *Energy Fuels* 28, 5103–5111. <https://doi.org/10.1021/ef500641c>
- Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J., Jones, S.B., 2015. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology* 178, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.132>
- Goffé, J., Ferrasse, J.-H., 2019. Stoichiometry impact on the optimum efficiency of biomass conversion to biofuels. *Energy* 170, 438–458. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.137>
- Hernandez, A.B., Ferrasse, J.-H., Chaurand, P., Saveyn, H., Borschneck, D., Roche, N., 2011. Mineralogy and leachability of gasified sewage sludge solid residues. *Journal of Hazardous Materials* 191, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.070>
- Hu, Y., Gong, M., Feng, S., Xu, C. (Charles), Bassi, A., 2019. A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101, 476–492. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.037>
- Kruse, A., Dahmen, N., 2018. Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis? *The Journal of Supercritical Fluids* 134, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.035>
- Obeid, R., Lewis, D., Smith, N., van Eyk, P., 2019. The elucidation of reaction kinetics for hydrothermal liquefaction of model macromolecules. *Chemical Engineering Journal* 370, 637–645. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.240>