

Appel A Projets I : formulaire de candidature

Nom du correspondant : **Cristian BARCA, Maître de Conférences AMU**

Laboratoire et équipe : **Laboratoire M2P2, équipe Traitement des Eaux et Déchets (TED)**

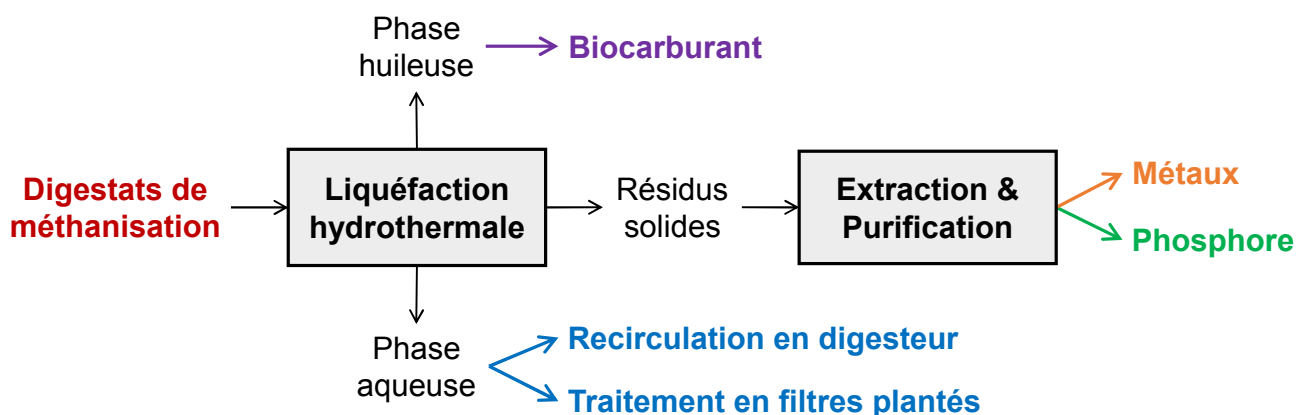
Nom du projet : Mécanismes d'interactions entre la matière organique et minérale lors de la valorisation par liquéfaction hydrothermale : application aux digestats de méthanisation

Nom du projet court (en anglais) : second life for digestate (D2LIFE)

Résumé du projet (en anglais) :

Hydrothermal liquefaction is a sub critical water condition process that can convert wet biomass to an oil phase rich in hydrophobic compounds (bio-oil), an aqueous phase rich in soluble compounds, and a solid residual phase rich in minerals. A large number of international studies has investigated bio-oil production by hydrothermal liquefaction of residual biomass to propose an alternative energy carrier to conventional fossil fuels. However, very few studies have focused on the recovery of mineral fractions (e.g. phosphorus, metals), and mechanisms of interaction between mineral and organic compounds during hydrothermal liquefaction are still unclear.

This project aims to understand the behavior of mineral compounds and to describe their distribution among the different phases resulting from hydrothermal liquefaction of residual biomass, with a particular attention to phosphorus (P). Digestate from anaerobic digestion of sewage sludge will be used as organic feedstock. The effect of various parameters, including pressure, temperature, reaction time, and addition of reagents (CaO), on the conversion pathways and mineral compositions of the effluent phases will be investigated by comparative experiments of hydrothermal liquefaction at the laboratory scale. Selective extraction and purification experiments will be performed to determine the main mineral phases and to evaluate the availability of P and metals in the solid residues of hydrothermal liquefaction. Indeed, knowledge and understanding of the behavior of mineral compounds at sub critical water conditions is indispensable to optimize the hydrothermal process and to improve the recovery efficiency of mineral compounds from the residual phases, according to the concept of "no solid waste generation".



Volet(s) complémentaires demandé(s) :

Collaboration internationale

Pédagogie

Contenu scientifique

1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE

La valorisation des biomasses résiduelles par liquéfaction hydrothermale

La liquéfaction hydrothermale est la conversion en eau sous pression des biomasses ou déchets organiques. La gamme de température et de pression est relativement large, tout en restant dans le domaine de l'eau sous critique. Cette large gamme permet de moduler la famille des produits de réaction. Cette modulation est en particulier due aux fortes variations des propriétés de l'eau chaude sous pression (e.g. constante diélectrique, masse volumique, viscosité). 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 des biomasses humides peut conduire à la production de trois phases distinctes :

- 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 ont porté sur l'application de la liquéfaction hydrothermale au traitement des biomasses résiduelles (e.g. agro-déchets, lisiers, boues organiques, digestats, micro-algues), dans le but de produire un bio-carburant (phases huileuses) comme alternative à l'épuisement des combustibles fossiles conventionnels (Doassans-Carrère *et al.*, 2014 ; 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).

Le défi actuel : *no solid waste generation*, récupérer et valoriser les résidus solides

La récupération et valorisation des composés minéraux issus du traitement thermique des biomasses résiduelles 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). En particulier, l'intégration de la récupération du phosphore (P) à la conversion hydrothermale 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 prospectives, les biomasses résiduelles pourraient répondre au 25% de la demande mondial en P en 2100 (Cordell *et al.*, 2011). Par conséquent, la récupération du P apparaît être aujourd'hui un paramètre essentiel à prendre en compte dans l'analyse économique / environnementale d'un procédé thermique de traitement des biomasses (Ciešlik and Konieczka, 2017). Dans notre cas, nous visons la précipitation et la récupération de phosphates de Ca qui seront valorisés comme engrais (source de P)

Les voies de conversion des constituants minéraux en eau sous critique sont peu connues

Aujourd'hui, il y a un manque de données théoriques et expérimentales sur le comportement et sur les voies de conversion des constituants minéraux lors du traitement hydrothermal des biomasses résiduelles. La précipitation des sels en eau chaude sous pression est un sujet traité pour des solutions minérales pures (Voisin *et al.* 2017) avec pour principales applications les centrales électriques. Mais très peu d'études portent sur la précipitation et la répartition des phases minérales en présence de composés organiques. Des études récentes suggèrent que l'ajout de chaux (CaO) favorise la précipitation de phosphates de Ca dans le réacteur hydrothermal (Xu *et al.*, 2018), mais les mécanismes et les conditions optimales pour cette conversion n'ont pas été élucidés. L'hypothèse est que l'ajout de CaO favorise la minéralisation du P organique et la précipitation du P sous forme de phosphates de Ca en milieu basique. Le principal verrou scientifique est de parvenir à une description de l'effet des variations des propriétés de l'eau sous critique (e.g. constante diélectrique, masse volumique, viscosité) sur les voies de conversion et de précipitation des différents composés minéraux en présence de composés organiques.

Objectifs du projet : comprendre et décrire le comportement des composés minéraux

L'objectif de notre étude est de comprendre et décrire le comportement des composés minéraux constitutifs des biomasses résiduelles et leur répartition parmi les phases issues de la liquéfaction, avec une attention pour le P. Les digestats de méthanisation des boues de station d'épuration seront utilisés comme substrat 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 (caractérisation physico-chimique, Akkache *et al.*, 2016). Les digestats ont des teneurs élevées en P (1 - 5 % sur masse sèche) et deux formes de P : P organique (e.g. acides nucléiques, phospholipides, ATP) et P

inorganique ou minéral (e.g. phosphates de Ca, Mg, Fe et Al, polyphosphates et phosphates). L'effet de plusieurs paramètres du procédé hydrothermal, notamment la température, la pression, le temps de réaction, et l'ajout de réactifs (e.g. CaO), sur les voies de conversion du P sera étudié expérimentalement. Une comparaison des phases obtenues sera faite avec les modèles d'équilibre disponibles pour les phases en absence de matière organique.

Des extractions séquentielles permettront de quantifier les principales phases solides porteuses du P (Barca *et al.*, 2014) : P échangeable, P lié au Fe et Al, phosphates de Ca en forme amorphe et/ou facilement lixiviable, P résiduel difficilement lixiviable par attaque acide (P organique et/ou P cristallin). L'extraction sélective par attaque acide et la précipitation séquentielle par paliers de pH seront considérées pour séparer et purifier les phosphates de Ca à partir des résidus solides, selon l'approche développée dans l'équipe (Barca *et al.*, 2014 et 2019).

Les **objectifs spécifiques** de l'étude répondent aux principaux verrous scientifiques et technologiques :

- 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 de liquéfaction sur les mécanismes de répartition et les phases porteuses du P contenu initialement dans les digestats ;
- Déterminer les paramètres optimaux d'un procédé d'extraction et de purification du P suivant la liquéfaction.

Intégration du sujet dans les activités de l'équipe et développement d'un nouvel axe de recherche

L'équipe TED du laboratoire M2P2 possède des solides connaissances théoriques et compétences expérimentales sur le traitement des biomasses par procédés thermiques (e.g. liquéfaction hydrothermale, synthèse hydrothermale et gazéification, thèses de Nicolas Doassans-Carrère (2009-2012), Belen Hernandez (2009-2012), Camille Crouzet (2013-2016) et Salah Akkache (2012-2016)). Ces travaux se sont intéressés principalement à la valorisation énergétique (production de biocarburants). La valorisation des résidus solides a été très peu abordée pour les procédés thermiques mais au sein de l'équipe les compétences sont portées sur la captation et la récupération du P à différentes étapes du traitement des eaux (Barca *et al.*, 2012, 2014 et 2019). Ce projet permettra d'élargir les connaissances de l'équipe sur le comportement des constituants minéraux en eau sous critique et d'ouvrir un nouvel axe de recherche sur la valorisation des sous-produits solides.

2 PROGRAMME

L'approche suivie est de type **systémique expérimental / modélisation**. Le programme de recherche est structuré en 3 étapes principales, chacune organisée en tâches distinctes (Fig. 1).

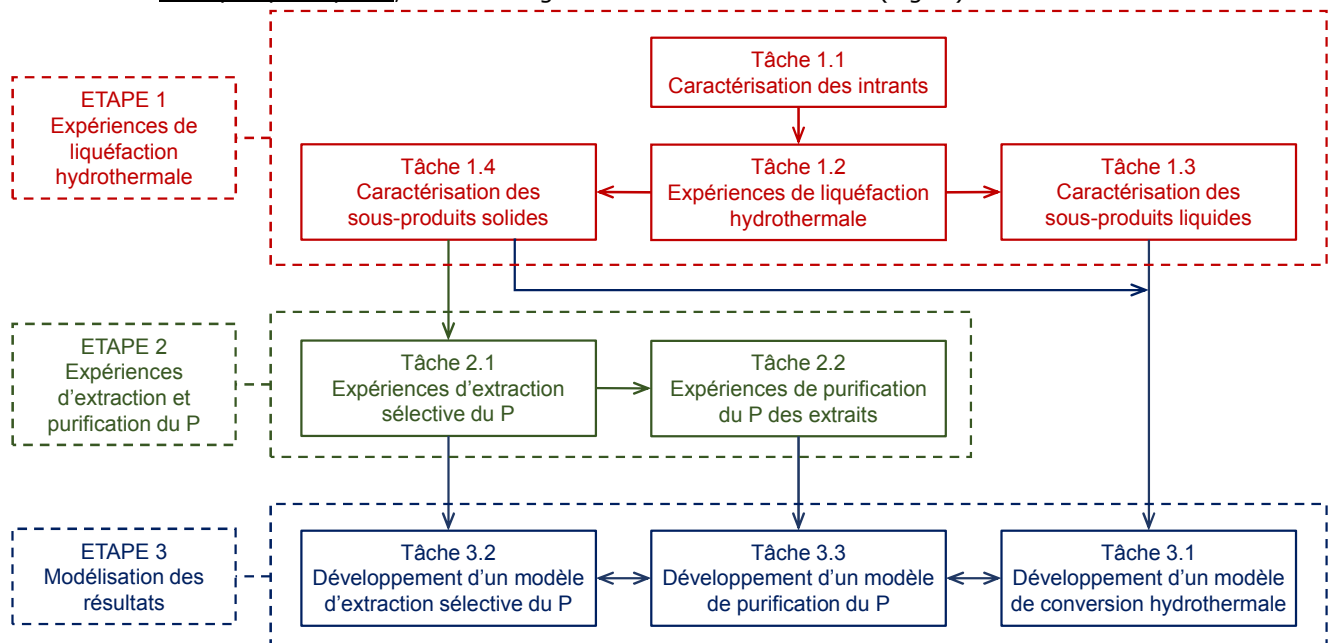


Fig. 1. Programme du projet : étapes principales et tâches de travail.

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

Tâche 1.1 : Caractérisation des intrants. Résultats attendus : caractérisation rhéologique, calorimétrique et physico-chimique des intrants (viscosité, pouvoir calorifique, matières en suspension (MES), matières volatiles en suspension (MVS), carbone organique total (COT), pH, alcalinité, phosphore totale (P tot), phosphore organique (P org), (poly)-phosphates (PO₄), composition élémentaire, composition organique). Méthodologie : mesures rhéologiques et calorimétriques, analyses courantes des eaux (EN ISO 872, 6878, 9963-1), digestion à l'eau régale (EN ISO 13657), analyses élémentaires et organiques (ICP-OES, RMN liquide et solide).

Tâche 1.2 : Expériences de liquéfaction hydrothermale. Résultats attendus : détermination des rendements de conversion à différentes conditions opératoires. Méthodologie : expériences comparatives en réacteur pilote discontinu (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 ($0 \leq$ rapport molaire Ca/P ≤ 2), concentration en MES (10-100 g/L).

Tâche 1.3 : Caractérisation des sous-produits liquides. Résultats attendus : caractérisation rhéologique, calorimétrique et physico-chimique des phases aqueuse et huileuse (viscosité, pouvoir calorifique, MES, MVS, COT, pH, alcalinité, P tot, P org, PO₄, composition élémentaire et organique). Méthodologie : mesures rhéologiques et calorimétriques, analyses courantes des eaux (EN ISO 872, 6878, 9963-1), digestion à l'eau régale (EN ISO 13657), analyses élémentaires et organiques (ICP-OES, RMN liquide).

Tâche 1.4 : Caractérisation des sous-produits solides. Résultats attendus : caractérisation physico-chimique, minéralogique et morphologique des résidus solides (composition élémentaire, formes minérales et organiques principales, COT, pH). Méthodologie : observations microscopiques (MEB), analyses chimiques et minéralogiques aux rayons X (EDX, XRD), digestion à l'eau régale (EN ISO 13657), tests de lixiviation (EN ISO 12457-1/2), extractions séquentielles (Barca *et al.*, 2014), analyses élémentaires et organiques (ICP-OES, RMN solide).

• **Étape 2 : Expériences d'extraction et purification du P.** Cette étape porte sur l'étude expérimentale de l'extraction et de la purification du P à partir des sous-produits solides.

Tâche 2.1 : Expériences d'extraction sélective du P. Résultats attendus : détermination des capacités d'extraction à différentes conditions opératoires. Méthodologie : expériences comparatives d'extraction liquide / solide en réacteur discontinu avec différents solvants (acides organiques et inorganiques) (Barca *et al.*, 2019). Pour chaque solvant, le nombre d'expériences sera déterminé grâce à un plan d'expérience sur 3 paramètres : concentration du solvant (0.1-2 M), rapport liquide/solide (2-20 L/kg), temps de contact (5-120 min).

Tâche 2.2 : Expériences de purification du P des extraits. Résultats attendus : détermination des rendements de précipitation de phosphates de Ca à différentes conditions opératoires. Méthodologie : expériences comparatives de précipitation séquentielle par paliers de pH avec l'ajout de réactifs différents (*e.g.* NaOH, CaO).

• **Étape 3 : Modélisation des résultats.** Cette étape portera principalement sur la modélisation des résultats et le développement de modèles mécanistiques de conversion hydrothermale et valorisation des sous-produits.

Tâche 3.1 : Développement d'un modèle de conversion hydrothermale. Résultats attendus : description des mécanismes réactionnels, intégration des paramètres opératoires dans les modèles mécanistiques, développement d'un modèle dynamique global qui décrit la répartition du P dans les différentes phases issues de la liquéfaction. Méthodologie : exploitation de modèles thermodynamiques et stœchiométriques, développement et validation par bilans de matière (Goffé *and* Ferrasse, 2019).

Tâche 3.2 : Développement d'un modèle d'extraction sélective du P. Résultats attendus : description des mécanismes d'extraction, détermination des constantes cinétiques et des capacités d'extraction à l'équilibre, intégration des paramètres opératoires du procédé dans les modèles cinétiques. Méthodologie : exploitation des modèles cinétiques proposées en littérature, développement et validation par bilans de matière, par observations microscopiques et par analyses chimiques et minéralogiques (Barca *et al.*, 2019).

Tâche 3.3 : Développement d'un modèle de purification du P. Résultats attendus : description des mécanismes réactionnels, détermination de solubilités et concentrations à l'équilibre, intégration des paramètres opératoires du procédé dans les modèles mécanistiques. Méthodologie : exploitation des modèles mécanistiques proposées en littérature, développement et validation par bilans de matière, par observations microscopiques, par analyses chimiques et minéralogiques, et par simulation des équilibres chimiques sur logiciel libre (type PHREEQC).

3 RETOMBÉES ATTENDUES

Description des voies de conversion des constituants minéraux en eau sous critique

Cette étude permettra de comprendre et décrire le comportement des composés minéraux constitutifs des biomasses résiduelles et leur répartition parmi les différentes phases en sortie du réacteur hydrothermal. Les résultats seront présentés dans des congrès et feront l'objet de publications scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture.

Développement d'une filière durable de valorisation des digestats

Plus spécifiquement, les résultats de cette étude pourront contribuer au développement d'une filière durable de valorisation des digestats en réintégrant les sous-produits minéraux (phosphates) dans la chaîne naturelle. La gestion des digestats issus de la méthanisation représente 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). 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 des digestats, et permettrait d'obtenir plusieurs gains environnementaux :

- Destruction des pathogènes ;
- Production d'un combustible liquide issu d'une économie circulaire (bio-huile) ;
- Récupération du P concentré dans une phase solide ;
- 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 matières solides des effluents liquides : ces derniers pourront être ré-circulés en tête de digesteur, envoyés en station d'épuration, ou encore traités en filière extensive type filtres plantés.

Collaborations académiques internationales attendues

- Université EAN de Bogotá (Colombie) : développement des collaborations en cours dans la thématique des bioraffineries (cotutelle internationale de thèse de doctorat de M.me Monica Amado, 2017-2020). Une demande complémentaire est présentée dans le cadre de cet appel à projet pour financer l'accueil de Pr. Mario Hernandez, Université EAN de Bogotá (*voir volet complémentaire collaboration internationale*).
- Université de Cagliari (Italie) : développement des collaborations en cours dans la thématique du traitement du phosphore (stages Master 2 de D. Scanu (2018) et N. Podda (2019)), accueil de nouveaux stagiaires.

Collaborations industrielles attendues

- Bamboo For Life (Aix-en-Provence) : entreprise spécialisée dans la conception, réalisation, et entretien de filières extensives et intensives de traitement des eaux, dans la production de biomasse, le rafraîchissement bioclimatique et la séquestration de carbone ; soumission de projets conjoints, *scale up* de réacteur.

Dépôts de projets prévus

- A court terme (automne 2020) : dépôt d'un projet collaboratif (type appel à projets ADEME) avec l'entreprise Bamboo For Life pour le *scale up* du réacteur discontinu à un module mobile continu de taille semi-industrielle ;
- A moyen terme (2021-2020) : dépôt d'un projet collaboratif (type ANR ou ERC) visant le développement et la mise en œuvre expérimentale de la technologie.

4 REFERENCES

- 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* 89, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.003>
- Barca, C., Gérente, C., Meyer, D., Chazarenc, F., Andrès, Y., 2012. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water Research* 46, 2376–2384. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.012>

- 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>
- Ciešlik, 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 pretreatment 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>
- Voisin T., Erriguible A., Ballenghien D., Mateos D., Kunegel A., Cansell F., Aymonier C., 2017. Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 120, 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.09.020>
- Xu, Y., Yang, F., Zhang, L., Wang, X., Sun, Y., Liu, Q., Qian, G., 2018. Migration and transformation of phosphorus in municipal sludge by the hydrothermal treatment and its directional adjustment. *Waste Management* 81, 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.011>