

# Evaluation technique et économique de l'utilisation de l'acide formique pour recycler le phosphore du lisier par un procédé combinant acidification et précipitation

Marie-Line DAUMER, Sylvie PICARD, Patricia SAINT-CAST

Cemagref, UR GERE, 17 avenue de Cucillé, CS 64427, F-35044 Rennes

## Technical and economic assessment of formic acid to recycle phosphorus from pig slurry by a combined acidification-precipitation process

The recycling of phosphorus from livestock effluents as mineral fertilizer could reduce surface water eutrophication and preserve a limited ore resource. This requires to separate the mineral solid phosphorus, which is the main form in these effluents, from the organic matter. The dissolution by acidification before a liquid/solid separation and the precipitation of phosphorus from the liquid phase is a possibility. However, when this acidification is performed with mineral acids, the salinity of the final effluent is increased by chloride or sulphate added. In this study, we have compared the efficiency of two organic acids, namely formic and acetic acid, to dissolve the mineral phosphorus from biologically treated piggery wastewater. The formic acid being a strong acid, the amount needed to dissolve the phosphorus was reduced by three, compared to acetic acid. Because of its low buffer effect, the amount of reactant for the precipitation was decreased by two. Another advantage was the low carbon input. However, even after optimisation, the acidification step remains expensive. Economic assessment from mined phosphorus cost prospective showed that unless the recycled product has specific agronomic properties justifying a higher selling price, it could be competitive with mineral fertilizer as superphosphate in ten years.

## INTRODUCTION

Quatre facteurs favorisent le développement de procédés de recyclage du phosphore (P) :

Deux sont liés à la lutte contre l'eutrophisation des eaux douces :

- La pression réglementaire croissante sur la concentration dans les effluents rejetés en rivière.
- La pression sur les doses épandues qui doivent respecter les principes de la fertilisation raisonnée pour éviter l'accumulation dans le sol et les transferts vers l'eau.

Deux sont liés au caractère non renouvelable de la ressource en phosphore :

- La volonté de préserver la ressource
- Les coûts croissants d'extraction du minerai et de transport qui augmentent le prix des engrais minéraux.

Les phosphates calciques ou magnésiques dont la struvite, utilisables en agriculture, sont les produits de recyclage les plus courants. Ils sont obtenus par la précipitation du P dissous des effluents urbains ou industriels par ajout de sels de calcium ou de magnésium.

Or dans les effluents d'élevage (lisier de porcs ou fientes de poules) le P est sous forme minérale particulière, inclus dans la phase solide principalement composée de matière organique. Ses applications sont limitées à celles du compost obtenu à partir de la matière organique ou du produit séché. Sous cette forme, le P est difficilement substituable aux engrais minéraux, notamment à cause du coût de transport de la matière organique associée à l'unité de P. La dissolution du P suivie de la séparation du surnageant enrichi et du solide permet de séparer le P de la matière organique. Il est alors possible de le précipiter sous forme de phosphate calcique ou magnésique

comme cité précédemment. Plusieurs possibilités de dissoudre le P ont été testées sur le lisier de porc (Daumer, 2007; Daumer *et al.* 2007 ; 2009), sur des fientes de poules (Szögi *et al.* 2008) ou dans un contexte différent par Niewersch *et al.* (2009) sur des cendres. Dans cette étude, nous avons comparé l'efficacité de l'acide formique (AF) et de l'acide acétique (AC) pour dissoudre le P minéral contenu dans le lisier traité biologiquement avant de le recycler par précipitation sous forme d'engrais phosphaté. Nous avons également effectué une première estimation de l'intérêt économique de ce procédé décrit sur la figure 1

## 1. MATERIEL ET METHODES

Le lisier utilisé est issu d'un pilote combinant méthanisation et traitement biologique de l'azote installé au Cemagref de Rennes.

Des quantités croissantes d'acide acétique ou d'acide formique ont été ajoutées pour atteindre un pH d'environ 4,5 requis pour dissoudre plus de 80% du P total des lisiers. Après 72 heures de décantation, le surnageant est séparé et de l'oxyde de magnésium (MgO) de qualité laboratoire est ajouté pour obtenir un pH compris entre 8,5 et 9 permettant de précipiter l'intégralité du P dissous. Après 3 heures d'agitation, le produit est filtré sur des sacs filtrants (100 µm) et séché à température ambiante.

## 2. RESULTATS ET DISCUSSION

Les performances obtenues avec l'acide acétique et l'acide formique sont équivalentes mais la quantité d'acide nécessaire pour dissoudre le phosphore est de 20 kg/m<sup>3</sup> pour l'acide acétique et de 8 kg/m<sup>3</sup> pour l'acide formique. La quantité de

MgO est de 2 kg/m<sup>3</sup> de lisier traité avec l'acide acétique et de 1 kg/m<sup>3</sup> avec l'acide formique. Environ 98% du P dissous de la phase liquide sont précipités par l'ajout de MgO.

La répartition des différents éléments dans les produits finaux est donnée figure 2 et la composition de l'engrais minéral obtenu dans le tableau 1. Ces concentrations sont conformes à celles requises pour les engrais PK de classe II suivant la norme NF U42-001/A8.

L'étape limitante pour améliorer les performances du procédé est la séparation par décantation après l'acidification puisque près de 50% du phosphore initial reste dans le liquide interstitiel des boues. La mise en place d'un équipement de séparation mécanique de type table d'égouttage à la place de la décantation permettrait de recycler 80% du P, taux souvent requis aujourd'hui dans le cadre de la réglementation sur le traitement des lisiers de porcs.

**Tableau 1** - Composition du solide (g/kg MS)

	Acétique + MgO	Formique + MgO
N	8	5
P	99	115
K	36	60
Ca	141	169
Mg	70	84

En se plaçant dans l'optique traitement, dans les conditions actuelles (décantation), le coût pour traiter 1 m<sup>3</sup> de lisier est estimé à 12 €, soit environ 2 à 4 fois supérieur au coût d'une centrifugation (technique de traitement actuelle) pour un rendement inférieur. L'essentiel du coût est lié à l'étape d'acidification (66 %). En considérant que le prix de vente du produit est proportionnel à sa concentration en phosphore et en intégrant le coût de transport de l'unité de phosphore de chacun des produits, le procédé de recyclage deviendrait compétitif avec la centrifugation pour une distance d'utilisation du produit supérieure à 400 km. Avec l'introduction d'un système de séparation mécanique le coût du traitement serait légèrement augmenté du fait de la quantité plus importante de MgO nécessaire pour la précipitation (+2,70 €/m<sup>3</sup>) mais la distance pour que le procédé soit compétitif avec la centrifugation serait réduite à 250 km.

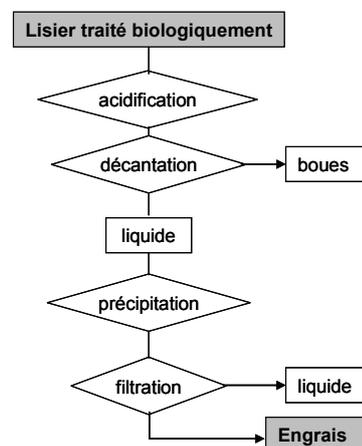
En se plaçant dans une optique de préservation de la ressource, l'ajout d'une séparation mécanique au procédé de recyclage permettrait de réduire le coût de production de la tonne de phosphore utilisable en fertilisation de 25 à 15 €/tP. A titre indicatif, le prix public de la tonne de phosphore vendue sous forme de superphosphate en sac de 50kg est de 8-10€/tP.

D'après les prévisions d'évolution des coûts d'extraction du minerai de phosphate, l'engrais issu du recyclage serait compétitif avec les engrais miniers à l'échéance de dix ans ; sauf si, comme certains résultats récents le laissent entrevoir, le produit présente un intérêt agronomique particulier, ce qui permettrait d'augmenter son prix de vente (Gonzales-Ponce *et al.*, 2009).

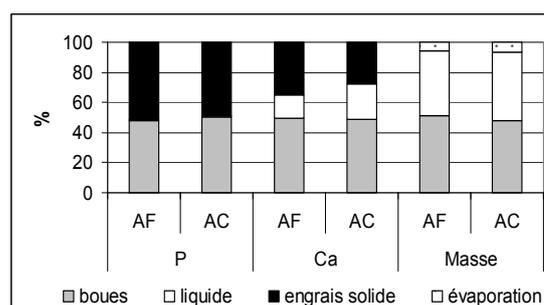
## CONCLUSION

Parmi tous les acides testés pour dissoudre le phosphore et le séparer de la matière organique particulaire, l'acide formique se révèle le plus intéressant du fait de la réduction des quantités de réactifs nécessaires à la dissolution et à la précipitation.

Si la précipitation à l'oxyde de magnésium reste une alternative envisageable pour recycler le P dissous d'un effluent sous une forme valorisable, l'étape de dissolution devra être optimisée pour que le procédé dans son ensemble devienne compétitif avec les systèmes actuels de traitement et que le coût de production du produit de recyclage soit comparable à celui des engrais miniers.



**Figure 1** - Schéma de principe du procédé de recyclage



**Figure 2** - Répartition des éléments dans les produits

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Daumer M. L., 2007. Analyse des transformations du phosphore lors du stockage et du traitement biologique et physico-chimique des lisiers de porcs en vue d'un recyclage. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse
- Daumer M. L.; Beline F., Parsons S. A., 2009. Chemical recycling of phosphorus from piggery wastewater. International conference on nutrient recovery from wastewater streams, 339-350
- Gonzalez-Ponce R.; Lopez-de-Sa E. G.Plaza C., 2009. Lettuce response to phosphorus fertilization with struvite recovered from municipal wastewater. Hortscience, 44(2), 426-430
- Niewersch C.; Koh C. N.; Wintgens T.; Melin T.; Schaum C.Cornel P., 2008. Potentials of using nanofiltration to recover phosphorus from sewage sludge. Water Science and Technology, 57(5), 707-714
- Szogi A. A.; Vanotti M. B.Hunt P. G., 2008. Phosphorus Recovery from Poultry Litter. Transactions of the Asabe, 51(5), 1727-1734