

Mise au point d'un pilote de recyclage du phosphore des lisiers de porcs traités biologiquement sous forme d'un engrais minéral phosphaté

Marie-Line DAUMER, Anne-Cécile SANTELLANI, Aurélie CAPDEVIELLE, Arnaud DIARA, Patrick DABERT

CEMAGREF, 17 avenue de Cucillé, CS64427, 35044 Rennes Cedex, France

marie-line.daumer@cemagref.fr

Development of continuous phosphorus recycling pilot process to obtain mineral fertilizer from biologically treated pig slurry.

Previous studies have shown that it was feasible, at bench scale, to recycle P from pig slurry as mineral fertilizer by a simple acidification/precipitation process. In this study the influence of several parameters on the continuous pilot process designed from the bench scale results were tested. The pH, mixing and solid retention time were the main factors influencing the process. With high pH (9,5), short solid retention time (4h.) and slow mixing ($100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) the abatement rate was closed to 100% both on dissolved and total phosphorus. Between 1,5 and 9,2g. of dry product per litter of influent were collected. The agronomic properties of this mix of struvite, calcium phosphate and magnesium oxide will be tested soon.

INTRODUCTION

La faisabilité technique et économique du recyclage du phosphore des lisiers sous forme d'un engrais minéral constitué d'un mélange de struvite et de calcium phosphate ont été montrés sur des tests batch (Daumer *et al*, 2009, 2010). Cette étude présente l'influence des principaux paramètres (temps de séjour hydraulique, temps de rétention des cristaux, température, pH et agitation) sur les performances du procédé pilote en continu conçu d'après les résultats des essais en batch.

1. MATERIEL ET METHODES

1.1. Influent

Du lisier traité biologiquement a été acidifié avec de l'acide formique. La concentration initiale en ammonium n'étant que de $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, du surnageant de lisier brut riche en ammonium a été ajouté à raison de 12,5% (v/v). Le lisier est ensuite filtré sur table d'égouttage après ajout d'une solution de flocculant (polymère Zetag 8140 à 0,5%) à raison de $50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ puis réparti dans des bidons de 200 litres et stocké à $4\text{ }^\circ\text{C}$. Le lisier filtré est ajouté dans la cuve d'alimentation pour maintenir un niveau compris entre 50 et 100% du volume utile de cette dernière.

1.2. Pilote

La figure 1 présente la configuration du pilote utilisé pour cet essai. L'influent est introduit dans le pilote thermostaté par la pompe (P1) dont le débit permet d'ajuster le temps de séjour hydraulique (HRT). La régulation de la pompe de magnésie (P2) est programmée pour fonctionner 3 minutes toutes les 2 heures lorsque la valeur du pH est inférieure à la consigne. Environ 400 mL de cristaux sont soutirés après un délai de

fonctionnement du réacteur correspondant au temps de séjour des cristaux (SRT). Environ 20 mL sont conservés pour analyse morpho-granulométrique le reste est filtré sur un tamis calibré à $100\text{ }\mu\text{m}$. La surverse et le liquide issu de la filtration sont collectés.

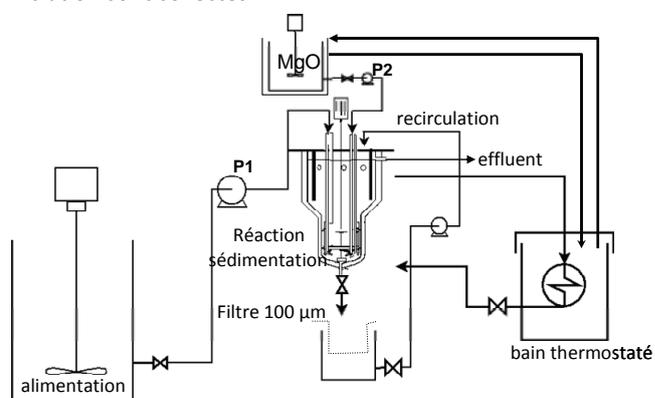


Figure 1 - Schéma du pilote de cristallisation

1.3. Plan d'expériences

Un plan de screening, conçu et traité par le logiciel Statgraphics, permet d'étudier l'influence de 5 facteurs à 2 niveaux. Le temps de séjour hydraulique (HRT) varie de 1 à 2 jours, le temps entre 2 soutirages de 4 à 72 heures, la température de $5\text{ }^\circ\text{C}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$, le pH de 7,5 à 9,5 et l'agitation de $100\text{ } \text{t}\cdot\text{min}^{-1}$ à $300\text{ } \text{t}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.4. Analyses

1.4.1. Analyses morpho-granulométriques

Le nombre, la taille et la forme des particules des différents échantillons sont mesurés à l'aide d'un morphogranulomètre (Occhio, Flowcell).

Les cristaux sont définis comme les particules dont l'élongation est supérieure à 0,6.

1.4.2. Analyses biochimiques

Les concentrations en N-NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , et P-PO_4^{3-} sont mesurées par chromatographie ionique (Dionex). Les autres paramètres sont analysés avec les méthodes standards. Le liquide issu de la filtration utilisé pour les analyses morpho granulométriques n'a pu être recyclé pendant ces essais.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Caractéristiques de l'influent

Les caractéristiques de l'influent sont présentées dans le tableau 1. Le rapport molaire des différents composants de la struvite (Mg :N :P) est de (1,2 :1 ,1 :1) et le rapport (Ca : Mg) de (1,2 :1).

Un faible apport de magnésium est suffisant pour se placer dans les conditions favorables à la précipitation de struvite.

Tableau 1 - Caractéristiques de l'influent

DCO ($\text{gO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	MS ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MO ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MES ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MVS ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
5±1	15,8±0,3	4,2±0,2	2,0±0,3	1,0±0,2
N-NH ₄ ⁺	P-PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	P total
$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				
270±6	544±52	524±77	1081±705	682±10

2.2. Influence des facteurs

Tout le P dissous est précipité quelles que soient les conditions. Le tableau 2 présente les effets significatifs ($P < 0,05$) des différents facteurs.

Tableau 2 - Effet significatif ($P < 0,05$) croissant (+) ou décroissant(-) des facteurs étudiés.

Surverse	pH	Temp	Agit	HRT	SRT
[N-NH ₄ ⁺]		+			
[P total]	-				
[Ca ²⁺]		-		+	
[Mg ²⁺]	+				
[Part.]	-				
[Crist.]	-				
% crist.>100µm					+
Solide	pH	Temp	Agit	HRT	SRT
[Part.]	+		-		
[Crist.]	+		-		
[Crist>100µm]	+		-		
L crist>100		+			

2.2.1. Influence du pH

Un pH élevé réduit la concentration en P total de la surverse de $60 \pm 12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ à pH 7,5 à $8 \pm 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ à pH 9,5 faisant varier le taux d'abattement de 93 à 99% du P total initial.

Ceci est en accord avec l'effet observé sur les particules montrant que la taille des particules formées augmente avec le pH. On observe également l'effet attendu sur la concentration en magnésium dissous, le pH étant régulé par l'apport de magnésie. Cependant cet effet reste limité (814 ± 206 à pH 7,5 et 924 ± 281 à pH 9,5) du fait de la saturation du milieu.

2.2.2. Influence de la température

La température a un effet significatif croissant sur la concentration en ammonium de la surverse dont les valeurs varient de 118 ± 23 à $189 \pm 33 \text{ mg/L}$ lorsque la température passe de 6 à 25 °C. En revanche, on observe un effet décroissant sur la concentration en calcium dissous dont les valeurs passent de 736 ± 56 à 5°C à $588 \pm 54 \text{ mg/L}$ à 25°C. Pourtant la longueur moyenne des cristaux les plus longs de la suspension est supérieure à 25°C.

Deux hypothèses sont possibles :

- L'augmentation de la température favorise la formation de phosphate calcique au détriment de la struvite mais les cristaux formés sont plus longs.
- Le phénomène d'adsorption de l'ammonium à la surface des particules de magnésie décrit précédemment (Faucher *et al.*, 2011) est limité.

2.2.3. Influence du HRT et du SRT

Le HRT a un effet croissant sur la concentration en calcium de la surverse. Cependant l'effet reste limité puisque la valeur calculée passe de 620 à 654 mg/l lorsque le HRT passe de 1 à 2 jours. Un SRT long provoque le passage de quelques gros cristaux dans la surverse. En effet, le solide s'accumule au fond du réacteur jusqu'au niveau de la zone agitée ce qui provoque le maintien en suspension des cristaux. Ceci est confirmé par la réduction de la masse de solide sec récupéré après filtration qui passe de 9,2 à 1,5g par litre d'effluent traité lorsque le SRT varie de 72 à 4 heures.

Cependant la fraction de cristaux de taille supérieure à 100 µm trouvée dans la surverse reste limitée ne représentant jamais plus de 2% du volume total des particules.

2.2.4. Influence de l'agitation

L'agitation a un effet décroissant sur le nombre de particules dans la suspension soutirée quelque soit leur nature, ce qui signifie que les particules sont maintenues en suspension par une agitation rapide. L'effet de l'agitation n'étant pas observé sur la surverse, les particules sont maintenues en suspension dans la zone entre la surverse et la sédimentation.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans les conditions favorables (pH élevé, agitation faible, SRT court) le pilote permet d'obtenir un abattement de 100% du P dissous et proche de 100% du P total de la fraction liquide d'un lisier traité acidifié et permet aussi d'éviter l'accumulation de particules dans la zone intermédiaire. De nouveaux essais sont en cours pour déterminer le niveau optimal de ces facteurs et étudier l'influence de la recirculation du liquide issu de la filtration sur la consommation de réactif, la qualité et la quantité du solide obtenu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- M.-L. Daumer, S. Picard, P. Saint-Cast, P. 2010 ; Evaluation technique et économique de l'utilisation de l'acide formique pour recycler le phosphore du lisier par un procédé combinant acidification et précipitation. Journées rech.porcine, 301-302
- M.-L. Daumer, S. Picard, P. Saint-Cast, P. Dabert.2010. Technical and economical assessment of formic acid to recycle phosphorus from pig slurry by a combined acidification-precipitation process. J. Hazard. Mater., 180,361-365.
- A. Faucher, M.-L.Daumer, J.Martinez. 2011. A. Effects of crystallization reagents on phosphorus precipitation from anaerobically digested pig effluent. Nutrient recovery and management 2011 – WEFTEC. Miami.