VALORISATION DE L'AZOTE AMMONIACAL DU LISIER DE PORC PAR PRÉCIPITATION DU PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN

Évelyne BRIONNE, G. MARTIN

École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Laboratoire de Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement 263, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes Beaulieu

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'AVDA (Association pour la Valorisation des Déjections Animales) qui regroupe Coopagri-Bretagne, Saur et Timac.

La présente étude a pour objectif d'élaborer une technique de traitement physico-chimique non destructive du lisier de porcs. Il s'agit de valoriser les excédents d'azote ammoniacal par une autre voie que l'épandage qui aujourd'hui a atteint ses limites. Le principe repose sur une séparation de phases avec un conditionnement chimique du lisier suivie d'une précipitation in situ de phosphate ammoniaco-magnésien. Une étude approfondie a permis de déterminer la nature des réactifs à ajouter et d'optimiser les conditions opératoires. Les solides ainsi obtenus peuvent trouver une utilisation agronomique : celui issu de la première séparation de phases peut servir d'apport de matières humiques au sol, le composé minéral de phosphate ammoniaco-magnésien peut être réincorporé dans un engrais de synthèse. La fraction liquide peut soit être utilisée en irrigation ou rejetée dans le milieu naturel après une épuration finale. Le procédé a été validé par une expérimentation sur une exploitation agricole.

Enhancing the value of ammonia nitrogen from pig manure by ammonium magnesium phosphate precipitation

The present study proposes a new technique for non destructive physio-chemical treatment of pig manure. The principle is based on floculation-decantation followed by ammonium magnesium phosphate precipitation in situ. The precipitates obtained in this way can be used in agronomy: used as humus matter for the first precipitate or reincorporated in the mineral fraction of chemical fertilizers, for the second fraction.

INTRODUCTION

L'économie, les mentalités, la technicité ont favorisé l'intensification des élevages et leur concentration. En France, la Bretagne est la région de prédilection pour la production de volailles et de porcs. Elle produit chaque année 11 millions de porcs, soit un peu plus de la moitié de la production française sur 6% de la surface agricole nationale. Sachant qu'un porc rejette environ 1 m³ de lisier dans sa vie de 150 jours, la Bretagne doit gérer près de 12 millions de tonnes de lisier chaque année. Jusqu'à présent, le lisier était épandu mais une nouvelle législation vise à limiter les apports en azote à 170 kg/ha. Par ailleurs, les nuisances olfactives, la contamination potentielle des sols, de l'eau et de l'air par les accumulations d'azote, de phosphore, germes et métaux remettent en cause l'épandage systématique et nous incite à trouver une alternative pour les excédents.

La précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien était autrefois une technique de dosage des phosphates. En effet, les ions phosphates précipitent en présence d'ions magnésium et ammonium sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, communément appelé «guanite» ou «struvite» qui est un composé cristallisé blanc (système orthorhombique) possédant de bonnes propriétés fertilisantes (STEFANOWICZ, 1992). Après pesée du précipité sec, il est aisé de déterminer la concentration initiale en phosphate. Avec le développement de la technologie telle que la spectroscopie, cette méthode gravimétrique n'est pratiquement plus utilisée; néanmoins, il peut s'avérer intéressant d'étudier cette réaction de précipitation afin de l'exploiter ultérieurement comme procédé d'élimination des nutriants des eaux usées ou des lisiers.

1. CARACTÉRISTIQUES DU LISIER ET LES CONSÉ-QUENCES DE L'ÉPANDAGE

Le lisier est un excellent fertilisant (Tableau 1). Mais les pertes par lessivage de l'azote sous forme de nitrates et de nitrites sont environ de 5% pour un épandage de printemps et peuvent atteindre 20 à 25 % si l'épandage a lieu en automne ou en hiver (CEMAGREF, 1981; VETTER et STEFFENS, 1981). Les pertes par volatilisation sont généralement estimées à la moitié de la valeur ammoniacale du lisier, soit environ 30% de l'azote total (MARTIN, 1979 ; LASBLEIZ 1989). Des épandages répétés de lisier engendrent une acidification des sols (JAPENGA et coll, 1992) qu'il est malgré tout possible d'amenuiser par chaulage (BARLOY et LE FLOCH, 1983). TAUREAU et coll(1987) ont retrouvé 25% de potassium excédentaire échangeable après épandage de lisier et il a été constaté une augmentation en magnésium et oligo-éléments dans les sols, tels que le cuivre, le zinc et le manganèse (CHEVERRY, 1982; BARLOY et LE FLOCH, 1983; TAUREAU, 1987). JAPENGA et coll(1992) ont mesuré que 15% du cuivre et 3% du cadmium étaient en solution et donc affectaient directement la qualité des eaux. En outre, le lisier possède de nombreux composés odorants, source de nuisances. SPOELSTRA (1980) déclare qu'environ 150 composés volatiles ont été identifiés dans le lisier de porc dont la plupart sont présumés être des produits de la dégradation microbienne anaérobie. En effet, 1 g de lisier frais renferme 108 germes aérobies et 107 germes anaérobies (RIVIÈRE et coll, 1974). De plus, on y retrouve des germes pathogènes en cas de maladies des animaux.

L'objet de notre étude est de contribuer à résoudre les

excédents de lisier en Bretagne en élaborant une filière de valorisation des éléments fertilisants. Comme malgré tout, c'est l'azote qui représente le danger potentiel le plus élevé (WISTINGHAUSEN, 1989), nous nous sommes intéressés à l'azote ammoniacal.

Tableau 1 - Caractéristiques des lisiers de porc (d'après BERTRAND, 1991)

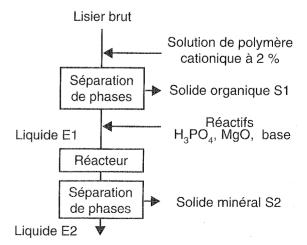
Paramètres en g/kg	Teneur minimale	Teneur moyenne	Teneur maximale
Matières sèches totales	30	52	80
MES	24	40	65
DCO	30	52	80
DBO5	15	25	40
N	3	5	8
N-NH ₄ ⁺	2,1	3,5	5,6
Р	1	1,7	2,8
K	1,5	2,5	4

Tableau 2 - Composition moyenne en oligo-éléments (d'après DESCHAMPS, 1984)

Paramètres mg/kg	Teneur moyenne
Ca	2 400
Mg	750
Na	550
Mn	25 - 30
Cu	40 - 50
Fe	120 - 140
Zn	50 - 60

NH₃ et NH₄+ en solution peuvent former des entités chimiques : complexes, précipités... Notre projet concerne la mise au point d'un procédé extractif. Le choix est limité à l'échange d'ions, l'osmose inverse, le stripping ou la précipitation. Une étude bibliographique de ces possibilités nous a conduit vers la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien dont le protocole est présenté en figure 1.

Figure 1 - Procédé AVDA



2. CONDITIONS DE PRÉCIPITATION DU PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN NH, PO, Mg, 6H, O

2.1. Réaction de précipitation

La réaction de précipitation s'écrit :

$$NH_4^++PO_4^{3-}+Mg^{2+}\iff NH_4PO_4Mg, 6H_2O$$

La constante d'équilibre est définie par Ks=(NH₄+)(Mg²⁺)(PO₄³), elle a fait l'objet de nombreux travaux, le tableau 3 rassemble différentes valeurs de pKs en fonction de la température.

Tableau 3 - Valeurs de pKs en fonction de la température

pKs	т∘с	
12,6 12,33 13,15 12,6 12,84 13,12 12,97 12,94	38 38 25 25 45 25 35 38	ELLIOT et Cool, 159 JOHNSON, 1959 TAYLOR et Coll, 1963 BUBE, 1964; STUMM et MORGAN, 1970 BURNS et Coll, 1982 WEBB et Coll, 1982 WEBB et Coll, 1982 WEBB et Coll, 1982

Par ailleurs, la réaction de précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien nécessite la coexistence des ions $PO_4^{\ 3}$, $NH_4^{\ +}$ et Mg^{2+} qui est régie en outre par les réactions acido-basiques telles que :

La concentration des espèces ioniques, $\mathrm{Mg^{2+}}$, $\mathrm{NH_4^+}$, $\mathrm{PO_4^{3-}}$, dépend du pH du milieu et de ce fait, la solubilité en dépend également. La forme $\mathrm{PO_4^{3-}}$ serait donc majoritaire à pH=12 et ne représenterait que 0,039% du phosphore à pH9. Selon STUMM et MORGAN (1970), la solubilité atteint son minimum à pH = 10,7. SCHULZE-RETTNER (1989) a également étudié l'influence du pH sur la solubilité du phosphate ammoniacomagnésien. Ils ont constaté qu'avec des solutions de réactifs purs dont les rapports millimolaires sont $\mathrm{Mg/N/P} = 4,8/4/4$ à $20^{\circ}\mathrm{C}$, la solubilité atteint un minimum à pH 9,2.

2.2. Recherche expérimentale sur les conditions de formation du phosphate ammoniaco-magnésien dans du lisier centrifugé

Le lisier subit d'abord un conditionnement chimique avec une solution de polymère puis une centrifugation pour séparer les matières sèches en suspension. La teneur excessive des lisiers en ammonium (3 à 4 g l⁻¹ dans des lisiers bruts, 1 à 2 g l⁻¹ dans des lisiers prétraités) impose un apport de magnésium, un complément de phosphore et éventuellement une base supplémentaire. Dans un premier temps, la réaction a été testée avec des réactifs de pureté analytique au laboratoire sur quelques litres de lisier. Le choix de la nature des réactifs, l'optimisation de la cinétique sont autant de critères déterminants pour un transfert à l'échelle industrielle. Dans un deuxième temps, le procédé a été testé avec des réactifs industriels sur un pilote semi-industriel d'une capacité de traitement de 10 m³ par jour.

2.2.1. Prétraitement

L'influence des matières sèches (en moyenne 50 à 60 gl-1) sur la faisabilité de la précipitation de phosphate ammoniacomagnésien dans du lisier a été mise en évidence et montre une inhibition de la précipitation par adsorption des éléments et en particulier des phosphates. Or l'azote ammoniacal est soluble. Une première séparation de phases par centrifugation couplée à une floculation affecte peu l'azote ammoniacal(25%) et élimine 90% des matières sèches. Certes, les performances de la séparation dépendent de la qualité du lisier et des conditions opératoires, néanmoins, on peut retenir les abattements moyens et les caractéristiques de l'effluent prétraité présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 - Performances d'une séparation de phases par centrifugation et caractéristiques moyennes d'un lisier prétraité

Paramètres	Rendement avec floculant (%)	Caractéristiques lisier prétraité (g/kg)
DCO	60	10 - 20
DBO5	50	6 - 12
MES	90	5 - 8
MST	70	6 - 12
NTK	35	1,8 - 3,0
NH ₄ +	25	1,5 - 2,5
P	80	0,2 - 1

2.2.2. Étude du pH

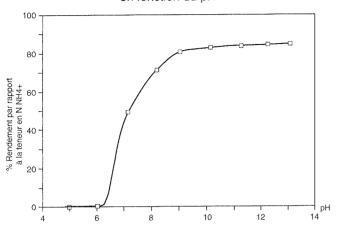
L'objectif est d'obtenir, d'une part un solide fertilisant et, d'autre part un liquide suffisamment épuré pour être rejeté dans le milieu naturel. Les teneurs en azotze ammoniacal, DCO, phosphore et matières sèches du lisier prétraité sont déterminées selon les normes Afnor. Après réaction, celles du liquide sont également mesurées et les performances de l'abattement en azote ammoniacal conditionnent la poursuite des travaux.

Pour tous les essais, le complément de phosphore puis le magnésium et une base sont apportés dans cet ordre. Le mélange est agité vivement puis le précipité nouvellement formé décante. La phase liquide surnageante est analysée.

Dans du lisier centrifugé contenant initialement 1 000 mg N NH₄+l-1, de l'acide phosphorique et de la magnésie (MgO) sont ajoutés de telle façon que N-NH₄+, P et Mg soient équimolaires et de la soude 4,5 N pour basifier le milieu, l'abattement en azote ammoniacal dans le liquide dépend du pH et est de 80% dès que le pH est supérieur à 9 (Figure 2). Nous retiendrons donc cette valeur comme un bon compromis entre le rendement d'élimination et le coût engendré par l'ajout d'une base.

La nature des réactifs et en particulier de la source de phosphore a un effet pertinent sur l'évolution du pH du milieu réactionnel. Un essai a été conduit avec un lisier centrifugé et trois sources de phosphore distinctes : H₃PO₄, KH₂PO₄, K₂HPO₄ de qualité rectapur. Dans 1 litre de lisier centrifugé à 3,6 g NH₄+l⁻¹ et à pH 7,6 on a ajouté une source de phosphore de telle façon que N et P soient équimolaires. À partir de cette

Figure 2 - Rendement d'élimination de l'ammoniac en fonction du pH



introduction, le pH du milieu est suivi régulièrement. Le mélange est agité à 500 tr min. 1. Au bout d'environ 10 minutes, on ajoute du magnésium sous forme de magnésie afin que N-NH4+, P et Mg soient équimolaires. La source de phosphore acidifie plus ou moins le lisier (pH 4,2; 5; 6,5) en fonction de son pouvoir acide tandis que la magnésie provoque une augmentation du pH. Dans tous les cas, aux erreurs de mesure près, le pH atteint de nouveau la valeur 6 au bout de 50 minutes, ensuite son évolution est sensiblement la même quelque soit la nature du phosphore ajouté. En fait, la durée de passage du mélange en milieu acide est la même pour les trois sources de phosphore mais par contre, la valeur du pH le plus acide dépend du caractère acide de la source phosphorée. Ceci se traduit par une hydrolyse plus ou moins accentuée des protéines du lisier.

2.2.3. Choix des réactifs (source de phosphore et magnésium)

Deux sources de phosphore et quatre sources de magnésium ont été testées selon le même protocole. Le phosphore et le magnésium ont été ajoutés à du lisier centrifugé dans des quantités telles que NH₄+/Mg/P soit 1/1/1. Le pH a été ajusté au voisinage de 9,2-9,5 avec de la soude 3 N. Le mélange a alors été agité à 350 tr min. 1 pendant 10 heures. La composition de la phase liquide surnageante a été déterminée. Les tableaux 5 et 6 rassemblent les pourcentages d'abattement en azote ammoniacal et DCO qui sont des paramètres importants pour la poursuite du procédé.

Tableau 5 - Pourcentage d'élimination de l'azote ammoniacal

	MgCl ₂	MgSO ₄	MgCO ₃	MgO
H ₃ PO ₄	77,3	77,6	77,9	75,3
KH ₂ PO ₄	-	77,0	77,9	72,3
K ₂ HPO ₄	70,9	75,9	75,7	69,1

Tableau 6 - Pourcentage d'élimination de la DCO

	MgCl ₂	MgSO ₄	MgCO ₃	MgO
H ₃ PO ₄	51,5	46	64	66
KH ₂ PO ₄	-	60	66,5	69
K ₂ HPO ₄	70	66	68	77

Il en découle que la nature du phosphore ou du magnésium influe peu sur l'élimination de l'azote ammoniacal. En revanche. l'abattement de la DCO est plus sensible à la nature des espèces chimiques mises en solution (phénomène d'hydrolyse). Par ailleurs, la quantité de soude nécessaire pour obtenir un pH proche de 9,2-9,5 dépend pour sa part du caractère acido-basique des sources de phosphore et de magnésium. Ce point a un caractère déterminant dans le choix de la nature des réactifs car il conditionne nettement l'aspect financier. Pour toutes ces raisons et également pour des raisons agronomiques, l'acide phosphorique et la magnésie ont été retenus pour la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien dans du lisier de porc floculé puis centrifugé. Parmi les réactifs industriels, l'acide phosphorique utilisé est décadmié et contient 23,26% de P. Le traitement d'extraction du cadmium constitue une purification du produit. Le développement de mousse habituellement obtenu lors de l'introduction de l'acide dans le lisier prétraité est alors nettement réduit grâce à la décarbonatation de l'acide. La comparaison du coefficient d'ionisation du magnésium des magnésies ou dolomies industrielles dans du lisier prétraité, amené à pH 5 par l'acide phosphorique, nous conduit à choisir une magnésie comme source de magnésium.

2.2.4. Sélection d'une base

Le lisier est un milieu tamponné: son pH se situe entre 7,0 et 8,0; il n'est pas affecté par la séparation de phases. L'addition de l'acide phosphorique entraîne une baisse de sa valeur que l'ajout de magnésie ne parvient pas à compenser rapidement. À titre d'exemple, dans un lisier centrifugé contenant 2,89 g N-NH₄+kg⁻¹ et de pH initial 7,4 on ajoute de l'acide phosphorique et de la magnésie tels que N-NH₄+, P et Mg soient équimolaires. Au bout de 3 heures de brassage à 400 tr min. ¹ le pH est mesuré puis différentes bases (soude, chaux, magnésie) sont ajoutées sous forme de poudre pour que le pH atteigne 9,2. Le mélange est alors de nouveau brassé puis le précipité décante. Après analyse de la phase liquide surnageante, il est possible d'en déduire les pourcentages d'élimination de l'azote ammoniacal et des phosphates. (Tableau 7)

La soude est la base la plus forte des trois bases testées, elle permet d'ailleurs la cinétique la plus rapide et l'abattement le plus élevé de l'azote. Mais d'une part, les quantités d'ammoniac dégagé dans l'atmosphère n'ont pas été quantifiées dans cette expérimentation, on peut cependant penser qu'elles sont d'autant plus importantes que le pH s'élève rapidement et d'autre part, l'emploi de soude peut présenter des problèmes pour l'écoulement ultérieur du phosphate ammoniaco-magnésien en tant que fertilisant à cause de l'accumulation du sodium. Pour ce qui est de l'emploi de la chaux, l'élimination des phosphates est légèrement meilleure qu'avec la magnésie et la soude mais celle des ions ammonium est moins bonne en raison de la coprécipitation de CaNH₄PO₄, Ca₃(PO₄)₂ et NH₄MgPO₄. La magnésie permet d'épurer le liquide, à la fois en ammoniaque et en phosphates grâce à un déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation du précipité.

2.2.5. Cinétique de réaction

La vitesse de réaction conditionne les performances du traitement, le dimensionnement des installations, le coût et donc le développement du procédé. Elle a été suivie à la fois par l'évolution du taux d'abattement des nutriants de la phase

Tableau 7 - Effet de la nature de la base

Base	pKa	Quantité E1 g/l	Quantité E1 mol/l	Élimination N NH ₄ +	Élimination PO ₄ %
Soude	14,8	12	0,3	75-80	30-45
Chaux	12,7	10	0,18	60-68	72-78
Magnésie	11,4	10	0,25	75-78	70-75

liquide et par la quantité de phosphate ammoniaco-magnésien formé.

L'étude a été réalisée sur des prises d'essai de 1 m³ de lisier centrifugé après conditionnement chimique. De l'acide phosphorique et de la magnésie ont été ajoutés afin que N-NH₄⁺, P et Mg²+ soient équimolaires. Puis des quantités variables de chaux ou de magnésie sous forme solide sont ajoutées. Le lisier centrifugé avait les caractéristiques suivantes :

pH :
$$7,4$$
 N NH₄+ : $1,8 \text{ g kg}^{-1}$ MS : $4,6 \text{ g kg}^{-1}$ P : $0,15 \text{ g kg}^{-1}$ N NTK : $2,1 \text{ g kg}^{-1}$ D C O: $6,4 \text{ g kg}^{-1}$

La chaux basifie plus rapidement le milieu réactionnel que MgO. Nous avons construit les courbes représentant le temps nécessaire pour atteindre un pH de 9,5. Elles ont un point d'inflexion correspondant à l'introduction de 2 kg de base, et cette quantité constitue un compromis entre le coût des réactifs et le dimensionnement. Par ailleurs, la qualité du solide S2 dépend de la nature de la base. Ainsi, le pourcentage de phosphate ammoniaco-magnésien dans le solide S2 décroît au fur et à mesure que la quantité de chaux introduite augmente. Par contre, compte-tenu des erreurs d'échantillonnage et de mesure, on peut considérer que le pourcentage de phosphate ammoniaco-magnésien dans S2 avec l'emploi de magnésie est constant et vaut 75%. Il en découle qu'il est préférable de basifier le milieu avec de la magnésie à raison de 2 kg par m³ de E1 traité.

Dans le cas où la base est de la magnésie, comme préconisé

ci-dessus, 50% de l'azote ammoniacal est éliminé au bout de 4 heures et 80% au bout de 9 heures. Au-delà de 9 heures, l'abattement est très lent (élimination supplémentaire de 6% de l'azote ammoniacal au bout de 15 heures de réaction). 9 heures est donc la durée de réaction que nous retiendrons.

3. BILAN DU PROCÉDÉ

La filière AVDA d'extraction de l'azote ammoniacal par précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien dans du lisier centrifugé permet d'obtenir un solide minéral contenant 1,5 g N kg⁻¹ et 4 g P kg⁻¹ et un liquide ayant les caractéristiques suivantes :

Le passage du mélange réactionnel successivement en pH acide puis basique permet une épuration microbiologique des coproduits. Le solide organique S1 peut être composté ou utilisé en l'état pour des cultures maraîchères de tubercules non consommés directement. Le solide minéral S2 fait actuellement l'objet d'une étude de fertilisation en champs pour apprécier toutes ses propriétés. Quant au liquide E2, il peut être mis en lagunage et utilisé pour l'irrigation au moment opportun, sinon une étude au laboratoire a montré la faisabilité d'une ultime épuration biologique pour son rejet dans le milieu naturel.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARLOY J., LE FLOCH,1983. Production laitière moderne, 113, 7-17.
- BERTRAND M., 1991. Concours d'idées pour le traitement des déjections animales. Bretagne Eau Pure
- BUBE K.,1964. In: Stability constants of metal-ion complexes.
 Sillen L.G. (Ed) Chemical Society, London, 182-187
- BURNS J.R., FINLAYSON B., 1982. J. Urol, 128, (2), 426-428
- CHEVERRY C.,1982. Une conséquence des épandages de lisier de porc sur les sols bretons: enrichissement en nitrates et en calcium des solutions du sol. Société Hydrotechnique de France. XVIIe journée de l'hydraulique. Nantes. Septembre 1982. Question II, rapport 11, 1-7.
- DESCHAMPS V., HÉDUIT M., GRIPERAY G., BESSEMOULIN J., 1984. L'élevage porcin et son environnement, 100p. ITP. éd. Paris
- ELLIOT J.S., SHARP R.F., LEWIS L. 1959. J. Urol, 84,(3),366-368
- JAPENGA J.; DALENBERG J.W., WIERSMA D., SCHELTENS S.D., HESTERBERG D. et SALOMONS W., 1992. International journal of environmental analytical chemistry, 46,(1-3), 25-39.
- JOHNSON R.G., 1959. J. Urol, 81,681-690
- LASBLEIZ M., 1989. Etude de procédés physico-chimiques d'épuration di lisier de porc. Thèse de Docteur de l'Université de Rennes I.

- MARTIN G., 1979. Le problème de l'azote dans les eaux. Édition Technique et documentation Lavoisier.
- RIVIERE J., SUBIL J.C., CATROUX G., 1974. Annales agronomiques, 25,(2-3), 383-401.
- SPOELSTRA S.F. (1980). Agriculture and environment, 5, 241-260
- STEFANOWICZT., NAPIERALSKA-ZAGOZDAS., OSINSKA M.et SAMSONOWSKA K.,1992) . Resources, conservation and recycling, 6, 339-345
- STUMM W., MORGAN J.J., 1970. Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, Ed. Wiley Interscience. New-York, 583 p.
- TAUREAU J.C., DE POUS M., COUTARD J.P., 1987. Perspectives Agricoles, 110, 23-29.
- TAYLOR A.W., FRAZIER A.W., GURNEY E.L.,1963. Trans.Faraday Soc., **59**,1580-1584.
- VETTER H., STEFFENS G., 1981. Élimination du lisier en utilisant sa valeur fertilisante et en limitant ses effets sur l'atmosphère et les eaux. Séminaire sur la pollution des eaux par les productions animales. Conférence Genèvre 15-18 Sept. 1981.
- WISTINGHAUSEN E.v., 1989. Informationen für die Landwirtschaftsberatung in Baden-Württemberg, 8, 3-40.