

Université du Québec  
Institut national de la recherche scientifique  
Eau, Terre et Environnement

**RÉDUCTION DE NUTRIMENTS (P & N) DU LISIER DE  
PORC PAR PRÉCIPITATION CONTRÔLÉE ET  
RÉCUPÉRATION DE LA STRUVITE**

Par  
**Rachid LARIDI**

Thèse présentée pour l'obtention  
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

**Jury d'évaluation**

Examinateur externe	Dr Jim Nicell Université McGill
Examinateur externe	Dr Peter Jones Université de Sherbrooke
Examinateur interne	Dr Jean-François Blais INRS-ETE
Directeur de recherche	Dr Jean-Christian Auclair INRS-ETE
Co-directeur de recherche	Dr Hamel Benmoussa Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ)



## DÉDICACES

*Ce travail est le fruit d'un long cheminement de recherche de connaissances mais aussi de recherche de soi. Le parcours n'était pas de toute aisance et a permis de connaître des hauts et des bas, qui heureusement finissent par la rencontre de personnes et de lectures intéressantes qui marquent un tournant dans la vie d'une personne.*

*Pour cela, ce travail est dédié à tous les enfants doués de cette planète.*

*À mon père, ma mère, ma sœur Safae, mon frère Mourad, ma belle-sœur Jamila et mes deux neveux Otthman et Hibatoullah.*



## REMERCIEMENTS

Il est de coutume dans cette section d'une thèse de commencer par remercier son directeur de recherche. Il m'est très difficile de remercier M. Jean-Christian Auclair juste par des mots, je veux seulement remercier le bon Dieu de l'avoir mis sur mon chemin et de m'avoir permis de voir la vie et la science autrement. La personne derrière le directeur de recherche est d'une grande sensibilité et d'une grande compréhension, j'espère qu'un jour je pourrai être capable de vous montrer toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Une autre personne qui a d'abord accepté de m'impliquer dans ce projet de recherche parmi tant d'autres étudiants. À M. Hamel Benmoussa, je vous remercie du fond du cœur pour l'aide et l'encadrement que vous m'avez accordés au CRIQ durant ces années de travail. Vous avez aussi su me secouer et me motiver dans les moments difficiles du projet aussi bien de point de vue professionnel que personnel. Je vous souhaite la meilleure des chances pour l'avenir.

Un projet de doctorat implique la rencontre de nombreuses personnes, soit dans le cadre académique, soit dans le cadre de la réalisation du projet de recherche. Parmi ces personnes, je tiens à remercier le Dr Patrick Drogui (INRS-ETE) pour son aide durant mon mini-projet à Biolix. Merci pour ta compétence et ton grand esprit critique et aussi pour ton soutien moral dans les moments où ça n'allait pas trop bien.

Le dit mini-projet a été réalisé sous la supervision du Dr Jean-François Blais (INRS-ETE), je tiens à vous remercier pour votre sens de l'écoute ainsi que la rapidité et la précision des réponses. Vous faites partie des connaissances enrichissantes dans mon parcours universitaire.

Je ne pourrai oublier une personne, bien qu'elle soit loin d'ici, mais qui m'a toujours soutenu depuis le début de mes études supérieures. Dr Rachid Fadel (Université Abdelmalek Sâadi, Tetouane, Maroc), merci du fond du cœur pour tout ce que tu as fait pour moi.

Par ailleurs, au cours de ce projet, d'autres personnes sont intervenues pour le bon déroulement des travaux au CRIQ. Je tiens à remercier, le Dr Gerardo Buelna pour son soutien et son aide, M. Laurent Côté, directeur de la direction Environnement au CRIQ,

M<sup>me</sup> Marie-José Hardy, directrice adjointe de la direction Environnement et le Dr Sylvain Savard pour son aide et sa disponibilité pour mes questions en chimie.

De plus, tout au long du parcours, d'autres personnes ont apporté leur aide de près ou de loin, je voudrais remercier tout le personnel du CRIQ pour l'aide durant la réalisation des travaux, particulièrement Odette Petitclerc et Michel Comeau au niveau du laboratoire. M<sup>mes</sup> Ursule Plourde et Colette Arial-Adnot, secrétaires de la direction Environnement au CRIQ, merci pour votre patience et votre disponibilité. Je tiens aussi à remercier M. Louis Harvey pour son aide lors de mes travaux à la ferme, merci pour ta bonne humeur et ton grand sens de débrouillardisme. Finalement, je voudrais remercier M<sup>me</sup> Catherine Fortier, MM. Richard Messier et Bruno Vezina du service informatique au CRIQ ainsi que M<sup>mes</sup> Marise Duchaine et Lena Dupont du CRIQ.

Du côté de l'INRS-ETE, je voudrais remercier vivement M<sup>mes</sup> Pauline Fournier, Michelle Geoffroy Bordeleau, M. Sébastien Duval, M<sup>me</sup> Myriam Chartier et M. Stéphane Prémont pour leur aide et leur compétence lors des analyses au laboratoire. Je voudrais aussi remercier M. Jean-Daniel Bourgault du service de documentation de l'INRS-ETE.

En dehors du cadre académique de mon projet de recherche, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mon affection à KIKI pour son soutien et son aide durant ces longues années ainsi que sa famille et, particulièrement sa mère de m'avoir accueilli chez eux comme un membre de la famille.

Dans un autre cheminement personnel, je tiens à remercier M<sup>e</sup> Lyne St-Pierre et le docteur Gilles Berthelot pour leur compétence et leur encouragement pour surmonter des obstacles qui m'ont habités durant des années.

Finalement je voudrais remercier de vrais amis que j'ai pu avoir ces dernières années, je veux citer MM. Abdelhaq Lebbar, Hicham Chaouki, et Salaheddine El Adlouni pour leur aide et leur soutien.

Enfin, cette recherche a été possible grâce aux soutien financier du Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ) et d'une bourse de recherche en milieu industriel du Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT). Je les remercie vivement.

À tous et à toutes, vous avez ma profonde reconnaissance.

## AVANT PROPOS

La présente thèse a été rédigée, en partie, sous forme d'articles publiés ou en voie de l'être dans des revues scientifiques avec comité de lecture. En première partie, le document relate sous forme de synthèse la problématique du projet entrepris durant ces trois années de recherche, et présente une discussion des principaux résultats obtenus ainsi qu'une conclusion et perspectives futures pour la problématique de précipitation du phosphore et de l'azote sous forme de struvite à partir du lisier de porc.

Les travaux de recherche ont abouti à la rédaction de deux articles scientifiques exposant dans l'ordre : i) les travaux de précipitation du phosphore et de l'azote sous forme de struvite à l'échelle laboratoire et semi-pilote, et ii) l'étude du mécanisme de solubilisation du magnésium suite à l'ajout du chlorure ferrique ainsi que son importance ont été étudiées dans des lisiers provenant de différents types d'élevage et régions géographiques.

Par ailleurs, plusieurs expériences de nature exploratoire mais nécessaires pour la commercialisation éventuelle du procédé sont présentées en annexe.

**La contribution des auteurs aux articles suivants s'établit comme suit :**

1. **Laridi, R.; Auclair, J.C.; Benmoussa, H (2005).** Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater. *Environmental Technology*, **26**, 525-536.

**Rachid Laridi** : Conception, réalisation des expériences, analyse et traitement des données et rédaction principale de l'article.

**Jean-Christian Auclair** : Conception des expériences, correction et rédaction finale de l'article.

**Benmoussa Hamel** : Conception et supervision des expériences en laboratoire.

2. **Laridi, R., Auclair, J.C., Benmoussa, H.** "Ferric chloride coagulation allows struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) recovery in swine manure : Chemical mechanism and a new approach for the rapid removal of phosphate". *Environmental Science and Technology* (soumis octobre 2005).

**Rachid Laridi** : Conception et réalisation des expériences en laboratoire, analyse et traitement des données et rédaction préliminaire de l'article.

**Jean-Christian Auclair** : Conception des expériences, analyses statistiques et traitement des données et rédaction finale de l'article.

**Benmoussa Hamel** : Conception et supervision des expériences en laboratoire.

**Article publié dans le cadre du mini-projet :**

**Laridi, R., Dogui, P., Benmoussa, H., Blais, J.F., and J.C. Auclair** (2005). Removal of refractory organic compounds in liquid swine manure provided from a biofiltration process using electrochemical treatment. *Journal of Environmental engineering* **131**, 1302-1310.

**Communications découlant des recherches :**

**Laridi, R., Dogui, P., Benmoussa, H., Blais, J.F., and J.C. Auclair.** "Removal of refractory organic compounds in liquid swine manure provided from a biofiltration process using electrochemical treatment". Affiche présentée au Congrès mondial de l'eau, organisé par l'International Water Association (IWA), 19-24 septembre 2004, Marrakech, Maroc. <http://www.iwa2004marrakech.com>.

**Laridi, R., Auclair, J.C et H. Benmoussa.** "Pilot-Scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation from pre-treated swine waste water" *Struvite: Its role in phosphorus recovery and reuse* :17-18 Juin 2004. Cranfield University, UK.

<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/ScopeNewsletterCranfield.pdf>.

**Laridi, R.**, Auclair, J.C. et H. Benmoussa. « Enlèvement du phosphore et de l'azote par précipitation contrôlée de la struvite ». Communication orale au colloque Chapitre St-Laurent SETAC, *Nouvelles préoccupations environnementales : Quelles sont vos priorités ?* 3-4 juin 2004, Hôtel Royal Palace, Québec. <http://chapitre-saint-laurent.qc.ca/index.asp>.

**Laridi, R.**, Auclair, J.C. et H. Benmoussa. « Enlèvement de nutriments (P&N) du lisier de porc par précipitation contrôlée de la struvite ». 19<sup>e</sup> Conférence de l'Est du Canada de l'Association canadienne pour la qualité de l'eau, 24 octobre 2003. Faculté de génie, Université de Sherbrooke. <http://www.cawq.ca/CAWQeasternSherbProgram.doc>.



## RÉSUMÉ

Le lisier de porc est généralement très concentré en phosphore et en azote, contribuant à l'eutrophisation du milieu aquatique. Les traitements primaires et secondaires ne permettent pas d'enlever une quantité importante de phosphore pour répondre aux normes de rejet qui sont  $< 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . D'autre part, lors du traitement des effluents chargés en phosphore et en azote, les conditions physico-chimiques deviennent favorables à la précipitation de la struvite  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$  sur les tuyaux et pompes des procédés de traitement occasionnant d'énormes coûts. Nous avons développé un procédé pour récupérer la struvite du lisier de porc, minimisant ainsi les apports en orthophosphates et en ammonium aux eaux de ruissellement.

Des essais préliminaires ont permis de modéliser les conditions de précipitation de la struvite à l'aide du modèle d'équilibres chimiques Visual MINTEQ dans des conditions de solution pure. D'autre part, afin de confirmer ces conditions de précipitation, des expériences en solution aqueuse synthétique ont été menées en utilisant des sels de phosphates d'ammonium et de sulfate de magnésium.

Dans une deuxième étape, une caractérisation de différents types de lisiers de porc a permis de sélectionner le lisier prétraité par coagulation/flocculation, compte tenu de la composition physico-chimique qui favorise la précipitation de la struvite (ratio  $\text{NH}_4:\text{Mg:P-PO}_4$  favorable et faible concentration en matières en suspension).

Des essais au laboratoire ont permis de déterminer les conditions optimales de précipitation de la struvite dans cet effluent. L'enlèvement des phosphates et de l'ammonium a atteint 98 % et 17 % respectivement lors des expériences à l'échelle de laboratoire. L'aération du lisier pour dégager le  $\text{CO}_2$  et augmenter le pH sans ajout de  $\text{NaOH}$  n'a pas été fructueuse, l'ajout de  $\text{NaOH}$  s'est avéré nécessaire à l'augmentation du pH. La seule phase cristalline détectée par diffraction aux rayons X était la struvite. Afin de déterminer les conditions optimales de précipitation de la struvite à partir du lisier prétraité, des études de l'effet de la température et de la turbulence sur la cinétique de précipitation de la struvite et la taille des cristaux ont été réalisées à l'échelle laboratoire.

Les travaux à l'échelle semi-pilote ont permis la conception d'un réacteur à agitation continue enlevant ainsi 99 % des  $\text{P-PO}_4$  et 16 % de  $\text{N-NH}_4$ . Le temps de réaction en mode

statique a été de 30 min alors qu'il a été prolongé à 60 min en mode continu pour permettre une meilleure décantation de la struvite au fond du réacteur.

La solubilisation du magnésium suivant l'ajout du  $\text{FeCl}_3$  au lisier décanté, provenant d'une ferme porcine de la région de Québec, ayant été démontré, il nous fallait vérifier la reproductibilité et l'importance de la solubilisation du magnésium sur des lisiers de porc provenant de différents types d'élevage et de différentes régions géographiques. Dans cette optique, un échantillonnage dans 17 fermes porcines a été réalisé. Les expériences d'ajout de  $\text{FeCl}_3$  à chacun de ces échantillons ont permis de confirmer que la solubilisation de magnésium est bien due à l'ajout du fer ( $\text{FeCl}_3$ ). Celui-ci précipite sous forme de complexes  $\text{Fe}_r\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-3(s)}$  entraînant la dissolution de phases minérales amorphes principalement la struvite  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sous l'effet de l'ion commun (Principe de Le Chatelier), et initialement présents dans les lisiers étudiés. La présence de cette « struvite amorphe » semble universelle dans le lisier de porc.

Les expériences à l'échelle pilote, qui se sont déroulées à la ferme, ont été réalisées en mode statique (batch) et en modes semi-continu et continu. Un temps de réaction (TRH) de 40 min a été nécessaire pour enlever une quantité importante du phosphore. Lors des expériences en continu, le procédé développé a permis un enlèvement de 97 % des phosphates. Les objectifs d'élimination du phosphore ont été atteints aussi bien en mode statique qu'en mode continu. Cependant, si la struvite doit être récupérée sous forme pure sans présence d'impuretés, le traitement en mode statique est plus avantageux. En effet, la struvite formée lors du traitement continu se confond avec la matière organique colloïdale puisque le temps de résidence est plus long au fond du réacteur. Lors de ces expériences à l'échelle pilote, et contrairement à celles réalisées en laboratoire et à l'échelle semi-pilote, les analyses de l'effluent après précipitation ont démontré qu'en plus de la struvite, il y a eu précipitation de phases calciques, vraisemblablement de la calcite, considérant la quantité importante de calcium qui a été enlevé lors du traitement. Cette précipitation du calcium est probablement due à la teneur initiale en phosphore qui était plus faible à l'entrée du réacteur. D'autre part, lors de l'ajustement du pH par ajout du  $\text{NaOH}$  (4N) il y a eu une augmentation locale très importante du pH dépassant la valeur voulue de 8,5 avant que le  $\text{NaOH}$  ne soit réparti dans tout le volume du lisier traité, ce qui a probablement favorisé la précipitation du calcium.

Le procédé de précipitation du phosphore sous forme de struvite, après le traitement physico-chimique ayant été développé de façon à minimiser le rejet de phosphore et l'accumulation de la struvite dans la tuyauterie du procédé BIOSOR<sup>MD</sup>, il était nécessaire de vérifier l'impact de ce traitement sur le rendement des biofiltres qui seront alimentés par cet effluent déphosphaté avec un pH plus élevé (8,5). Dans cette optique, il nous a paru nécessaire de mener une étude pour évaluer l'effet de cette élimination du phosphore sur le traitement biologique. L'étude a été menée en utilisant une colonne de biofiltration garnie de support organique à l'échelle laboratoire. Cette colonne a été alimentée par du lisier ayant subi un traitement de précipitation de la struvite. L'alimentation du biofiltre par du lisier ayant une faible teneur en phosphore et un pH plus élevé n'a pas eu d'effet néfaste sur la capacité épuratoire du biofiltre pour l'enlèvement de la DBO<sub>5</sub>, DCO ainsi que les processus de nitrification/dénitrification. Le rabattement de ces paramètres est demeuré semblable au rendement enregistré durant la période de démarrage du biofiltre qui était alimenté par du lisier provenant de la coagulation/flocculation.

Finalement, afin d'évaluer la rentabilité économique du procédé développé, une étude technico-économique a été réalisée dans un contexte d'implantation du procédé de précipitation du phosphore, sous forme de struvite, dans une unité de traitement du lisier de porc déjà existante. L'estimation des coûts d'implantation du procédé a été faite en construisant un modèle à l'aide d'un chiffrier Excel qui pourra être utilisé par la suite, pour l'adapter dans des unités de traitement de capacité supérieure ou inférieure à la présente étude. L'étude technico-économique a pris en considération les deux étapes de traitement, à savoir le traitement physico-chimique de coagulation/flocculation et l'étape de précipitation du phosphore sous forme de struvite. Lors de cette étude, différents scénarios d'implantation ont été considérés (traitement du lisier frais, traitement du lisier prétraité en batch et traitement du lisier prétraité en continu). Le choix de l'un ou l'autre des différents scénarios envisagés dépendra alors des infrastructures de traitement existantes dans une ferme qui serait intéressée à implanter le procédé développé de précipitation du phosphore.



	<b>PAGE</b>
DÉDICACES .....	iii
REMERCIEMENTS.....	v
AVANT PROPOS.....	vii
RÉSUMÉ .....	xi
TABLE DES MATIÈRES .....	xvii
LISTE DES FIGURES.....	xxii
LISTE DES TABLEAUX .....	xxv
LISTE DES TABLEAUX .....	xxv
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	xxvii



## TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
<b>SECTION 1 : SYNTHÈSE</b>	
<b>1. Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Méthodes de déphosphatation .....</b>	<b>4</b>
<b>3. Déphosphatation biologique .....</b>	<b>4</b>
<b>4. Déphosphatation physico-chimique .....</b>	<b>6</b>
4.1. Précipitation du phosphore par la chaux .....	7
4.2. Précipitation du phosphore par l'aluminium .....	8
4.3. Précipitation du phosphore par le fer .....	9
4.4. Précipitation du phosphore sous forme de struvite .....	10
4.4.1. Historique de la précipitation de la struvite .....	11
4.4.2. Propriétés physico-chimiques de la struvite .....	11
4.4.3. Solubilité de la struvite .....	12
4.4.4. Produit d'activité ionique .....	13
<b>5. Récupération de la struvite des eaux usées municipales et agricoles .....</b>	<b>14</b>
<b>6. Problématique de recherche .....</b>	<b>19</b>
<b>7. Hypothèse de recherche .....</b>	<b>20</b>
<b>8. Objectifs de recherche .....</b>	<b>21</b>
8.1. Objectif général de recherche .....	21
8.2. Objectifs et hypothèses de travail spécifiques .....	21
<b>9. Méthodologie .....</b>	<b>24</b>
9.1. Techniques analytiques .....	24
9.2. Expérience à l'échelle laboratoire et semi-pilote .....	25
9.2.1. Modèle d'équilibre chimique d'une solution synthétique .....	25

9.2.2.	Précipitation de la struvite en solution aqueuse .....	26
9.2.3.	Caractérisation de différents types de lisier de porc.....	27
9.2.4.	Modélisation MINTEQ du lisier de porc.....	27
9.2.5.	Expérience dans le lisier brut de porc à l'échelle du laboratoire .....	27
9.2.6.	Expérience dans le lisier prétraité à l'échelle du laboratoire .....	28
9.3.	Précipitation de la struvite dans le lisier prétraité à l'échelle semi-pilote.....	29
9.4.	Étude du mécanisme et de la cinétique de relargage du magnésium par le chlorure ferrique sur différents types de lisier.....	30
9.4.1.	Expériences préliminaires.....	30
9.4.2.	Études du relargage du magnésium sur différents lisiers. ....	30
9.5.	Précipitation de la struvite dans le lisier de porc à l'échelle pilote .....	31
9.5.1.	Phase 1 : expériences en mode statique .....	31
9.5.2.	Phase 2 : Étude de la cinétique de réaction en mode statique .....	33
9.5.3.	Phase 3 : expérience en continu sur une durée de 24 h .....	33
9.5.4.	Phase 4 : expérience en continu sur une période de 6 jours .....	34
<b>10.</b>	<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>35</b>
10.1.	Simulation pour une solution synthétique.....	36
10.2.	Expérience à l'échelle laboratoire et semi-pilote dans le lisier de porc .....	38
10.2.1.	Phase 1 : Expériences à l'échelle laboratoire.....	38
10.2.2.	Phase 2 : Expériences à l'échelle semi-pilote .....	40
10.3.	Étude du mécanisme de solubilisation du magnésium suite à l'ajout du $\text{FeCl}_3$ dans différents types lisiers .....	40
10.3.1.	Expériences préliminaires de vérification de la source du Mg solubilisé.....	40
10.3.2.	Caractérisation des différents lisiers étudiés .....	41
10.3.3.	Phase 1 : Ajout de dose fixe de $\text{FeCl}_3$ .....	42
10.3.4.	Phase 2 : Ajout de doses croissantes de $\text{FeCl}_3$ .....	42
<b>10.4.</b>	<b>Expérience à l'échelle pilote .....</b>	<b>43</b>

10.4.1. Phase 1 : Caractérisation du lisier de porc étudié .....	43
10.4.2. Phase 2 : Expériences en mode statique .....	43
10.4.3. Phase 3 : Étude de la cinétique de réaction en mode statique .....	45
10.4.4. Phase 4 : Expériences en continu sur un période de 24 h .....	47
10.4.5. Phase 5 : Expériences en continu sur une période de 6 jours .....	48
<b>11. Conclusions et perspectives futures .....</b>	<b>53</b>
<b>12. Références bibliographiques.....</b>	<b>57</b>

## SECTION 2 : ARTICLES

### **Article 1 : Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater**

<b>1. Résumé .....</b>	<b>69</b>
<b>2. Abstract.....</b>	<b>71</b>
<b>3. Introduction .....</b>	<b>73</b>
<b>4. Materials and methods.....</b>	<b>74</b>
4.1. General analytical procedures .....	75
4.2. Laboratory batch struvite precipitation kinetics and optimal pH in PSWW.....	75
4.3. Pilot-scale batch reactor (PSBR) .....	76
4.4. Continuously operated pilot scale reactor (COPSR) .....	77
4.5. Struvite crystal size distribution.....	77
<b>5. Results and discussion.....</b>	<b>78</b>
5.1. Struvite Precipitation in PSWW.....	78
5.2. Time Course of Struvite Precipitation in PSWW.....	80
5.3. Aeration of PSWW as a Method of Increasing pH.....	80
5.4. Effect of pH on Struvite Precipitation in PSWW .....	81
5.5. Pilot-scale batch reactor .....	81
5.6. Continuously operated pilot scale reactor .....	82

5.7. PSWW struvite characterization.....	82
6. Conclusion.....	82
7. Acknowledgements.....	83
8. References .....	83

**Article 2: Ferric chloride coagulation allows struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) recovery from swine manure: chemical mechanism and a new approach for the rapid removal of phosphate.**

1. Résumé .....	101
2. Abstract.....	103
3. Introduction .....	105
4. Experimental.....	106
4.1. Swine manure sampling .....	106
4.2. General experimental approach.....	106
4.3. Phase 1 experiments .....	106
4.4. Phase 2 experiments .....	107
4.5. Analytical techniques .....	107
5. Results and Discussion .....	108
5.1. Chemical composition of swine manures .....	108
5.2. Proposed mechanism of coagulant-induced Mg solubilization in LSM .....	110
6. Literature cited .....	113

**SECTION 3 : ANNEXES**

**Annexe 1 : Précipitation de la struvite dans une solution aqueuse**

1. Mise en contexte.....	127
2. Synthèse de la struvite en solution synthétique aqueuse.....	127
3. Résultats et discussion.....	129

**Annexe 2 : Étude de l'effet de l'agitation et de la température sur la précipitation de la struvite dans le lisier de porc**

1. Étude de la distribution de taille des cristaux de struvite .....	135
2. Effet de l'agitation sur la taille des cristaux de struvite.....	135
3. Effet de la température sur la précipitation de la struvite .....	137

**Annexe 3 : Étude de la biofiltration du lisier généré après précipitation de la struvite**

1. Généralités sur la biofiltration .....	143
2. Montage et composition des biofiltres .....	143
3. Résultats du traitement par biofiltration.....	145
3.1. Suivi de l'azote ammoniacal, des nitrites et nitrates .....	145
3.2. Suivi de la DBO <sub>5</sub> et DCO .....	148
3.3. Suivi du pH .....	150

**Annexe 4 : Évaluation des coûts d'implantation du procédé de précipitation de la struvite dans une chaîne de traitement du lisier de porc**

1. Mise en contexte.....	153
2. Scénarios de précipitation du phosphore à partir du lisier de porc .....	155
3. Traitement en continu du lisier prétraité.....	156
3.1. Paramètres d'évaluation technico-économique.....	156
3.2. Bilans massiques et volumiques.....	158
3.3. Estimation des coûts d'acquisition des équipements .....	159
3.4. Estimation des coûts directs d'opération.....	163
3.5. Estimation du coût total de traitement.....	165
3.6. Analyse du flux monétaire.....	166
4. Traitement en discontinu du lisier prétraité .....	169
5. Précipitation du phosphore à partir du lisier frais .....	174
6. Conclusions et perspectives .....	175

## LISTE DES FIGURES

	<b>PAGE</b>
<b>SECTION 1 : SYNTHÈSE</b>	
Figure 1.1 : Cristaux de struvite.....	12
Figure 1.2 : Réacteur pilote conçu par Suzuki <i>et al.</i> (2002) .....	16
Figure 1.3 : Réacteur pilote conçu par Adnan <i>et al.</i> ( 2004).....	18
Figure 1.4 : Dépôt de la struvite dans la tuyauterie.....	20
Figure 2.1 : Réacteur de 15 L pour la précipitation de la struvite à l'échelle semi-pilote .....	29
Figure 2.2 : Réacteur de 450 L pour la précipitation de la struvite en batch.....	32
Figure 2.3 : Réacteur de 450 L avec colonne secondaire de décantation pour la précipitation de la struvite en continu .....	34
Figure 2.4 : Solubilité des ions de la struvite et IAP en fonction du pH dans une solution aqueuse selon les simulations MINTEQ. ....	37
Figure 2.5 : Cinétique d'enlèvement des P-PO <sub>4</sub> , N-NH <sub>4</sub> , Mg <sup>2+</sup> et Ca <sup>2+</sup> en mode statique à l'échelle pilote. ....	46
Figure 2.6 : Concentrations moyennes initiales et finales des P-PO <sub>4</sub> , N-NH <sub>4</sub> , Mg <sup>2+</sup> et Ca <sup>2+</sup> lors du traitement en continu pendant une durée de 24 h. Barres d'erreur écart-type. ....	47
Figure 2.7 : Moyenne et écarts-types des concentrations initiales et finales des P-PO <sub>4</sub> , du Mg et du Ca à différents débits d'alimentation en continu pendant 6 jours. ....	49
Figure 2.8 : Concentrations moyennes du P, Mg et Ca éliminées de la phase dissoute en fonction des différents débits d'alimentation à la sortie du réacteur lors du traitement continu pendant 6 jours. L'ordonnée de droite est exprimée en pourcentage par rapport aux concentrations initiales. ....	49
Figure 2.9 : Sonde de pH avant et après rinçage pour enlever les matières colloïdales accumulées lors du traitement en continu.....	50

## SECTION 2 : ARTICLES

### Article : 1

Figure 2.1.1 : Pilot-scale batch reactor (PSBR) for struvite precipitation.....	90
Figure 2.1.2 : PO <sub>4</sub> -P and NH <sub>4</sub> -N removal from PSWW through struvite precipitation.....	91
Figure 2.1.3: Mg solubilisation as a function of added iron .....	92
Figure 2.1.4 : Diffractogram of struvite precipitate in PSWW (a) compared to struvite standard (b). .....	93
Figure 2.1.5 : Time course of PO <sub>4</sub> -P and NH <sub>4</sub> -N removal from PSWW through struvite precipitation .....	94
Figure 2.1.6 : Effect of aeration time over 4 hours and subsequent addition of NaOH on dissolved chemical component concentrations.....	95
Figure 2.1.7 : Effect of pH on struvite precipitation and removal of PO <sub>4</sub> -P, Mg, Ca and NH <sub>4</sub> -N from PSWW. .....	96
Figure 2.1.8 : Pilot-scale removal of PO <sub>4</sub> -P and NH <sub>4</sub> -N in PSWW under continuous regime.....	97

### Article : 2

Figure 2.2.1. The relationship between total solids and total magnesium among the 17 farms. Codes are farm designations, $r^2= 0.58$ ( $p<0.05$ ).....	117
Figure 2.2.2: The relationship between acid digested Mg <sub>total</sub> and P <sub>total</sub> in the 17 farms. The slope ( $0.97\pm 0.12$ , $p<0.0001$ ) is not significantly different from 1.0 and the intercept on the ordinate ( $3.79\pm 2.60$ , $p>0.16$ ) is not significantly different from 0. Symbols designate farm codes; $r^2=0.80$ .....	118
Figure 2.2.3: The relationship between Initial dissolved magnesium (Mg <sub>d</sub> ) and coagulant-induced magnesium (Mg <sub>c</sub> ) in the LSM samples. Line of best fit is Mg <sub>c</sub> = $2.10\pm 0.74 + 3.0\pm 0.45Mg_d$ , $r^2=0.76$ , $p<0.0001$ . Inset shows relationship as a function of P <sub>c</sub> (Mg <sub>c</sub> = $3.33\pm 0.85 + 1.86\pm 0.41P_c$ ; $r=0.76$ , $p<0.0004$ )......	119
Figure 2.2.4 : Calcium, magnesium, phosphate, alkalinity and residual iron concentrations in iron chloride amended LSM showing Mg saturation (farms MDI and BB3) or non-saturation (SCE and PIT) profiles.....	120
Figure 2.2.5 : Linear regression coefficients and associated 95% confidence intervals for Mg:Fe ratios (open circles) and alkalinity:Fe ratios (dark circles) determined at each farm. Horizontal lines represent an Fe:Mg (dotted line) and Alk:Fe (solid line) ratio of 3:1. Single letters designate	

statistically homogeneous groups and multiple letters, group ownership.  
 Asterisks reveal farms that had Mg:Fe ratios significantly different from 0.33. .... 121

### SECTION 3 : ANNEXES

#### ANNEXE : 1

Figure 3.1.1 : Réduction des P-PO <sub>4</sub> et N-NH <sub>4</sub> dans une solution aqueuse par précipitation de la struvite .....	129
Figure 3.1.2 : Spectre aux rayons X de la struvite précipitée en solution aqueuse (a) comparée au spectre théorique de la struvite (b) .....	130
Figure 3.1.3 : Cinétique de précipitation de la struvite dans une solution aqueuse .....	131
Figure 3.1.4: Effet du pH sur la précipitation de la struvite dans une solution aqueuse.....	132

#### ANNEXE : 2

Figure 3.2.1 : Effet de la température sur la précipitation de la struvite .....	139
--	-----

#### ANNEXE : 3

Figure 3.3.1 : Montage du biofiltre pour le traitement du lisier issu de la précipitation de la struvite .....	144
Figure 3.3.2 : Suivi de l'azote ammoniacal (a), des nitrites (b) et nitrates (c) en fonction du temps lors de la biofiltration .....	146
Figure 3.3.3 : Suivi des sulfates en fonction du temps lors de la biofiltration .....	148
Figure 3.3.4 : Suivi de la DBO <sub>5</sub> (a), et de la DCO (b) en fonction du temps lors de la biofiltration.....	149
Figure 3.3.5 : Suivi du pH en fonction du temps lors de la biofiltration.....	150

#### ANNEXE : 4

Figure 4.4.1 : Schéma de la chaîne de traitement du lisier de porc incluant la précipitation de la struvite .....	154
Figure 4.4.2 : Prototype du réacteur pour précipiter la struvite en batch à partir du lisier prétraité .....	169

## LISTE DES TABLEAUX

	<b>PAGE</b>
<b>SECTION 1 : SYNTHÈSE</b>	
Tableau 1.1 : Spéciation des espèces ioniques en solution aqueuse à pH 8.....	36
<b>SECTION 2 : ARTICLES</b>	
<b>Article : 1</b>	
Table 2.1.1: Physicochemical composition of raw (RSWW) and PSWW. ....	88
Table 2.1.2: Phosphorus removal through struvite precipitation in selected studies. ....	88
Table 2.1.3: Mineral precipitates formed in PSWW as a function of pH (++: major; +: present; -: absent).....	88
Table 2.1.4: Physicochemical composition of PSWW used in pilot-scale study. ....	89
Table 2.1.5: Elemental percent composition upon redissolution of the precipitate formed in PSWW and theoretical struvite stoichiometry.....	89
<b>Article : 2</b>	
Table 2.2.1. Chemical characteristics of the 17 swine manures <sup>1</sup> . ....	115
Table 2.2.2. Summary of Mg:Fe and $\text{HCO}_3^-:\text{Fe}^{3+}$ ratios observed at the 13 swine farms studied in phase 2 experiments,.....	116
<b>SECTION 3 : ANNEXES</b>	
<b>ANNEXE : 3</b>	
Tableau 3.2.1 : Effet de la vitesse d'agitation sur la taille des cristaux de struvite .....	137
<b>ANNEXE : 4</b>	
Tableau 4.4.1: Paramètres d'évaluation technico-économique.....	157
Tableau 4.4.2 : Bilans massiques et volumes considérés pour le calcul des coûts de traitement.....	159
Tableau 4.4.3 : Estimation du coût d'acquisition des équipements .....	161
Tableau 4.4.4 : Estimation des coûts fixes en capitaux .....	162
Tableau 4.4.5 : Estimation des coûts directs d'opération .....	164
Tableau 4.4.6 : Estimation du coût total annuel de traitement .....	165

Tableau 4.4.7 : Analyse des flux monétaires .....	168
Tableau 4.4.8 : Estimation du coût d'acquisition des équipements pour le traitement en batch du lisier prétraité .....	171
Tableau 4.4.9 : Estimation des coûts fixes en capitaux pour le traitement en batch .....	172
Tableau 4.4.10 : Analyse des flux monétaires pour le traitement en batch. ....	173

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

°C	: Degrés Celsius
$\mu\text{m}$	: Micromètre
BB1	: Ferme Bernard Breton N°1
BB3	: Ferme Bernard Breton N°3
CEEP	: Centre européen d'étude sur les polyphosphates
DBO <sub>5</sub>	: Demande biochimique d'oxygène en cinq jours
DCO	: Demande chimique en oxygène
DRX	: Diffraction aux rayons X
DUQ	: Ferme Duquette
EDTA	: Acide éthylène diamine tétra-acétique
FeCl <sub>3</sub>	: Chlorure ferrique
IAP	: Produit d'activité ionique
ICP	: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy
JOM	: Ferme Johatrice maternité
K <sub>sp</sub>	: Constante de solubilité
L	: Litre
L.D	: Lisier décanté
L.E	: Lisier d'engrassement
L.P	: Lisier Pouponnière
L.P.T	: Lisier prétraité
LEP	: Ferme l'épine
M	: Mole
MDI	: Ferme Michèle Dion
MES	: Matière en suspension
min	: Minute
mmol	: Millimole
MVES	: Matière volatile en suspension
NaOH	: Hydroxyde de sodium
pH	: -log [H <sup>+</sup> ]
PIT	: Ferme Pitre

$pK_{sp}$	: -log $K_{sp}$
RCO	: Ferme Renaco
RDI	: Ferme Renald Dion
rpm	: Rotation par minute
SCE	: Ferme Sans Cartier Engrassement
ST	: Solides totaux
SV	: Solides volatils
TRC	: Temps de rétention des cristaux
TRH	: Temps de rétention hydraulique

**SECTION 1 : SYNTHÈSE**



## 1. Introduction

Le lisier de porc qui contient différents nutriments tels que le carbone, l'azote et le phosphore, est souvent vidangé des porcheries vers des fosses en béton pour le traitement ou le stockage. De la fosse, pour éviter le remplissage excessif qui résulterait autrement des pertes par infiltration avec l'eau de pluie, l'effluent peut être utilisé comme eau d'irrigation sur les sols avoisinants.

L'apport continual de phosphore dans les sols peut alors causer son transfert et sa diffusion aux eaux de surface, risquant l'eutrophisation des plans d'eau. Les lacs et rivières ont une certaine capacité d'absorption du phosphore, cependant, une fois cette capacité dépassée, les concentrations en phosphore augmentent, les algues prolifèrent et leur dégradation subséquente accélère la croissance des microorganismes consommateurs de l'oxygène. Des mesures pour réduire la teneur en phosphore provenant de l'effluent de porcheries doivent donc être considérées.

Les méthodes pour enlever les solides du lisier, telles que la centrifugation et la décantation, éliminent les dérivés phosphorés contenus dans ces solides. Pour diminuer les composés phosphorés solubles dans l'eau, au moins trois méthodes peuvent être considérées: (1) l'élimination biologique; (2) la précipitation par l'addition de sels de fer, d'aluminium ou de calcium et (3) la précipitation sous forme de struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).

L'enlèvement du phosphore des eaux usées au moyen de la précipitation chimique a été utilisé depuis les années 1950 (Morse *et al.*, 1998). Les mécanismes primaires ont été des précipitations de complexes phosphatés de Ca, de Fe, ou d'Al. Bien que ces technologies aient été principalement utilisées pour les eaux usées industrielles et municipales, quelques études ont été appliquées aux eaux usées agricoles (Couture *et al.*, 1988). Cependant, les coûts importants associés à l'ajout de réactifs chimiques, la production importante de boues et leur disposition subséquente ont limité leur usage à grande échelle (Wrigley *et al.*, 1992; Couture *et al.*, 1988; Greaves *et al.*, 1999).

La précipitation du phosphore sous forme de struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  phosphate d'ammonium magnésium hexahydrate) est particulièrement avantageuse, par rapport aux autres technologies de précipitation chimique du point de vue stoechiométrique et thermodynamique. La précipitation de la struvite est stoechiométriquement avantageuse parce que les ions constituant la molécule (Mg, N-NH<sub>4</sub> et P-PO<sub>4</sub>) sont parmi les cations

solubles prédominants du lisier de porc, réduisant ainsi, et éliminant probablement, le besoin d'ajouter des produits chimiques pour induire la précipitation (Battistoni *et al.*, 1997). Par ailleurs, la précipitation de la struvite est une méthode thermodynamiquement avantageuse d'enlèvement du phosphore parce que cela permet d'éviter les conditions de sursaturation de la struvite qui sont souvent rencontrées dans les bassins de stockage de lisier de porc (Booram *et al.*, 1975; Webb et Ho, 1992; Buchanan *et al.*, 1994).

Notre travail de recherche a pour objectif principal de développer et d'optimiser un procédé économiquement et écologiquement rentable pour l'enlèvement des nutriments, principalement le phosphore, du lisier de porc par précipitation de la struvite. Le travail s'est déroulé dans une première phase à l'échelle laboratoire et semi-pilote en sélectionnant le type de lisier qui présente le meilleur potentiel de précipitation de la struvite. Dans une deuxième phase, nous avons étudié le mécanisme de solubilisation du magnésium par l'ajout du  $\text{FeCl}_3$  dans des lisiers provenant de différentes fermes porcines. Le procédé a été implanté par la suite à l'échelle d'une unité pilote dans une ferme d'élevage porcin. Finalement, pour répondre aux attentes du CRIQ, une étude technico-économique a été réalisée pour démontrer la rentabilité économique et l'intérêt écologique du procédé développé.

## 2. Méthodes de déphosphatation

L'élimination du phosphore ou « déphosphatation » est une activité importante dans les procédés de traitement des eaux usées. Elle peut être réalisée par un traitement physique (sédimentation, flottation ou filtration), biologique (boues activées ou réacteur biologique séquentiel RBS), physico-chimique (précipitation chimique ou échange d'ions) ou encore par combinaison de deux ou plusieurs procédés.

Dans les eaux usées, le phosphore est majoritairement présent sous formes de complexes dissous inorganiques (orthophosphates) ou organiques. Pour cela, les traitements conventionnels par décantation des eaux usées permettent d'enlever approximativement 5 à 15 % du phosphore, alors que les systèmes de boues activées n'enlèvent habituellement que de 20 à 40 % (Benefield et Randall, 1980; Yeoman *et al.*, 1988; Comeau, 1990).

## 3. Déphosphatation biologique

Le phosphore joue un rôle essentiel pour les microorganismes aussi bien du point de vue structurel pour la formation des membranes cellulaires, qu'énergétique et métabolique pour

les réactions de phosphorylation/déphosphorylation. Les premiers procédés d'enlèvement biologique du phosphore ont été basés sur le traitement par boues activées, dont la capacité d'enlèvement du phosphore a été observée par Sawyer dès 1940 (Balmér et Hultman, 1988) et en 1955 par Greenberg (EPA, 1976). Cependant, l'évolution de la technologie d'enlèvement biologique du phosphore a connu son essor grâce à Levin et Shapiro en 1965 (Balmér et Hultman, 1988).

Les procédés biologiques ont été conçus principalement pour enlever le carbone organique produisant ainsi des effluents avec des niveaux élevés en phosphore résiduel (Kortstee *et al.*, 1994; Meganck et Faup, 1988; Lindrea *et al.*, 2002). Durant les 30 dernières années, de nombreuses usines ont été conçues pour réduire non seulement le carbone organique et l'azote mais également le phosphore, en utilisant les méthodes biologiques améliorées (Barnard *et al.*, 1975; Toerien *et al.*, 1990; Lindrea *et al.*, 2002). Cet enlèvement se fait par accumulation du phosphore dans les cellules bactériennes sous forme de polyphosphates au-dessus des niveaux normalement exigés pour le métabolisme de croissance. Ce processus de stockage est désigné sous le nom d'enlèvement biologique amélioré du phosphore " *Enhanced Biological Phosphorus Removal EBPR* " (Fuhs et Chen, 1975; Wentzel *et al.*, 1986).

Le mécanisme de suraccumulation nécessite de mettre la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (Comeau, 1990). En phase anaérobie, des bactéries acétogènes anaérobies facultatives utilisent le carbone organique pour produire de l'acétate. Celui-ci est réutilisé par d'autres bactéries aérobies qui ne peuvent utiliser qu'une gamme limitée de substrats. Les bactéries stockent ces derniers et l'énergie utilisée pour ce stockage provient de l'hydrolyse des polyphosphates, ce qui explique la phase de « relargage » des phosphates dans le milieu (Comeau, 1990). En phase aérobie, ces mêmes bactéries trouvent dans l'oxygène les accepteurs d'électrons nécessaires à leur métabolisme, les quantités accumulées sont utilisées pour leur croissance et la reconstitution de leur réserve en polyphosphates. Cette réabsorption est plus importante que le relargage en anaérobiose.

Ainsi, par succession de phases anaérobies-aérobies, il est possible d'obtenir une accumulation progressive du phosphore par ces microorganismes jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 10 % de leur masse sèche. Ce processus assure une élimination du phosphore de l'ordre de 50 à 65 % dans les eaux usées (Comeau, 1990). Cette limite

impose d'envisager des solutions complémentaires où le phosphore restant peut être enlevé par l'ajout d'un réactif chimique (Comeau, 1990).

La déphosphatation biologique, bien qu'elle présente des avantages intéressants au plan environnemental (peu ou pas d'ajout de produits chimiques, production faible de boues), s'applique difficilement aux petites stations d'épuration telles que les fermes d'élevage porcin (Raymond *et al.*, 1991). De plus, le traitement biologique présente néanmoins trois inconvénients. D'abord, l'enlèvement du phosphore peut être limité si le rapport phosphore/carbone dans l'effluent excède le rapport d'assimilation bactérien (Meganck et Faup, 1988). En second lieu, la biomasse bactérienne est typiquement enlevée sous forme de boue, entraînant des coûts élevés pour la manipulation et le transport. Troisièmement, l'aération est nécessaire dans certains cas de traitement aérobie, ce qui entraîne des coûts additionnels d'énergie et d'équipement. Par ailleurs, les organismes impliqués lors de la déphosphatation biologique peuvent aussi dégrader les polyphosphates entreposés et les relarguer à l'environnement après disposition des boues.

#### **4. Déphosphatation physico-chimique**

Les possibilités de précipiter le phosphore à partir des eaux usées résultent du fait que cet élément s'y trouve majoritairement sous forme d'anions minéraux susceptibles de former facilement des composés insolubles avec des cations divalents ou trivalents.

La déphosphatation physico-chimique nécessite l'utilisation d'espèces métalliques ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Ca^{2+}$ ) qui précipitent les phosphates sous forme de précipités hydroxométalliques insolubles et qui peuvent être facilement éliminés par décantation ou flottation. Les travaux de Schüster et Heine (1973) ainsi que ceux de Lee (1973) ont mis en évidence trois mécanismes pouvant intervenir lors du traitement physico-chimique du phosphore :

- ⇒ La précipitation des phosphates métalliques à partir des orthophosphates.
- ⇒ L'adsorption du phosphore sur substrat organique.
- ⇒ La coagulation des dérivés phosphatés par des colloïdes présents dans l'eau usée qui peuvent donc piéger le phosphore.

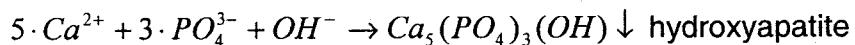
En pratique, on distingue ainsi la précipitation primaire, appelée aussi pré-précipitation lorsqu'elle est située en amont d'un traitement biologique; la précipitation dite simultanée,

provoquée dans un même bassin de boues activées d'une station d'épuration biologique; et, enfin la post-précipitation, réalisée en aval d'une épuration biologique conventionnelle.

Les doses ajoutées de sels métalliques pour l'enlèvement du phosphore sont très variables, en fonction de la concentration initiale du phosphore dans l'affluent à traiter ainsi que la concentration souhaitée après traitement. En plus, et comme il est recommandé, même par les fournisseurs des produits chimiques utilisés pour la coagulation et l'enlèvement du phosphore, des essais au laboratoire et en usine devront être effectués pour chaque affluent afin de déterminer la dose et le coagulant qui seront les mieux adaptés.

#### 4.1. Précipitation du phosphore par la chaux

L'utilisation de la chaux pour précipiter le phosphore a été décrite en détail par Jenkins *et al.* (1971). Le choix de la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a surtout été justifié par le coût d'achat relativement bas, mais elle présentait aussi le désavantage d'avoir une solubilité très faible dans l'eau ( $1,65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), qui est de 220 fois inférieure à la solubilité du sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  et de 550 fois plus faible par rapport au chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$  (Kurbiel & Rybicki, 1995). L'ajout de la chaux permet de sursaturer la solution en  $\text{Ca}^{2+}$ , et de former ensuite des complexes de calcium qui se lient aux phosphates et les précipitent sous forme d'hydroxyapatite insoluble en présence d'ions  $\text{OH}^-$  (Prepas *et al.*, 2001). La réaction simplifiée de précipitation du phosphore par la chaux est présentée dans l'équation suivante :



L'élimination du phosphore par précipitation à la chaux dans les eaux usées a été étudiée au début des années 50 par Rudolfs (1947), Owen (1952) et Thomas (1955). La quantité de chaux à ajouter pour l'enlèvement du phosphore dépend de l'effluent à traiter et particulièrement de la concentration en phosphore, ainsi que de la capacité tampon de l'effluent (Tremblay, 2001). Cette quantité de chaux à ajouter est fortement liée à l'alcalinité car elle réagira d'abord avec les carbonates présents dans l'eau à traiter pour précipiter sous forme de  $\text{CaCO}_3$ , ensuite le calcium excédentaire réagira avec les phosphates pour former de l'hydroxyapatite. De ce fait, la quantité de chaux nécessaire pour précipiter le phosphore est estimée à 1,4 -1,5 fois l'alcalinité totale exprimée en  $\text{CaCO}_3$  (Filali-Meknassi, 2003). Le mécanisme de précipitation du phosphore par la chaux s'accompagne d'une augmentation du pH pour atteindre une valeur de 9 à 11,5. Ceci rend difficile un traitement

biologique subséquent de l'eau usée traitée. Un autre problème lié à l'utilisation de la chaux comme agent de précipitation est la production de grandes quantités de boues qui peuvent être de 250 % fois supérieures à la quantité de boue produite par des procédés de traitements par d'autres agents de précipitation (EPA, 1976).

#### 4.2. Précipitation du phosphore par l'aluminium

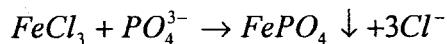
La précipitation du phosphore peut être réalisée par l'ajout des sels d'aluminium, où l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_3$  fraîchement préparé se lie fortement au phosphore inorganique (McLaughlin *et al.*, 1981; Cooke *et al.*, 1993a). La précipitation du phosphore par l'aluminium est rapportée dans différents contextes environnementaux. Des sels d'aluminium ont été employés pendant des décennies dans le traitement des eaux résiduaires (Jenkins *et al.*, 1971; Ulmgren, 1975), ainsi que durant les trois dernières décennies pour restaurer les lacs eutrophiés (Cooke *et al.*, 1993b).

L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_3$  enlève le phosphore de la solution par adsorption des phosphates, ainsi que par coagulation du phosphore organique (Cooke *et al.* 1993a). Les flocs d'oxyhydroxyde d'aluminium peuvent aussi adsorber le phosphate libéré de la matière organique après sa minéralisation (Lijklema, 1980; Kopáek *et al.*, 2000). Ulrich et Pöthig (2000) ont aussi rapporté dans leur étude de l'effet de l'acidification sur la précipitation du phosphore par l'aluminium, que dès qu'il y a compétition pour le phosphore entre le Fe et l'Al, c'est par ce dernier que les phosphates sont préférablement adsorbés.

Le pH de l'eau à traiter joue un rôle important quand l'aluminium est utilisé pour la coagulation, puisque la solubilité des espèces d'aluminium est dépendante du pH. Si la valeur du pH d'une solution est entre 4 et 5, l'aluminium est généralement présent sous forme d'ions positifs ( $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ). Cependant, la précipitation est optimale quand les complexes d'Al sont négativement chargés et que ces complexes sont prédominants, ce qui se produit à des pH entre 6 et 8 (AWWA et ASCE, 1990). Cette gamme de pH est généralement rencontrée lors du traitement des eaux usées municipales et agricoles, contrairement au traitement de certains effluents industriels qui peuvent avoir des pH très faibles et pour lesquels l'utilisation de l'aluminium ne sera donc pas efficace (AWWA et ASCE, 1990).

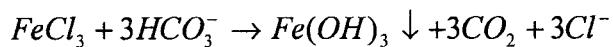
### 4.3. Précipitation du phosphore par le fer

La précipitation du phosphore par l'ajout de fer est couramment utilisée dans les procédés de traitement des eaux usées. Les formes sous lesquelles le fer peut être ajouté en précipitation sont variées : sulfate ferreux, chlorosulfate ferrique, sulfate ferrique, chlorure ferrique ainsi que toute source de  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ . La réaction entre le chlorure ferrique et les phosphates est la suivante :



La précipitation par le fer élimine entre 80 % et 90 % du phosphore. L'ajout des sels de fer a pour objectif d'augmenter la concentration des ions métalliques afin de dépasser la constante de solubilité des phosphates (Megank et Faup, 1988). L'inconvénient de la précipitation par les sels de fer, en plus de la production importante de boues, est la nécessité d'utiliser une quantité élevée de fer pour atteindre le ratio molaire  $Fe^{3+}:PO_4^{3-}$  de 1:1. Ce ratio molaire entraîne un ratio massique de  $Fe(III):P$  de 1,8 :1 et un ratio massique  $FeCl_3:P$  de 5,2 :1 (dans le cas d'utilisation de  $FeCl_3$  comme agent de précipitation). Ceci engendre alors des coûts importants pour une utilisation à grande échelle. Cette demande élevée en fer pour la précipitation des phosphates s'explique par la compétition causée par les anions  $OH^-$  et les colloïdes dispersés dans les eaux à traiter (Martin, 1987).

La précipitation du phosphore par les sels de fer nécessite des conditions bien déterminées, dont le pH et la teneur initiale en phosphates sont les plus importants (Fytianos *et al.*, 1998). En effet, pour les  $Fe^{3+}$ , le pH optimal de précipitation se situe entre 4 et 5,5, alors que dans la précipitation par les ions  $Fe^{2+}$ , le pH optimal est d'environ 7,5 à 8 (Fytianos *et al.*, 1998). Lorsque l'eau est très tamponnée et qu'une grande quantité d'ions  $OH^-$  est présente, le fer réagira avec ces anions plutôt qu'avec les phosphates, ce qui s'accompagne par une diminution importante de l'alcalinité selon la réaction suivante :



Bien que les procédés de précipitation par l'ajout de réactifs permettent une bonne élimination du phosphore, certains inconvénients persistent jusqu'à présent : coûts élevés des réactifs, des investissements et des opérations, insolubilité des précipités et faible valorisation agricole, et enfin le volume important des boues produites et la difficulté de leur disposition (Megank et Faup, 1988; Schaack *et al.*, 1985).

Dans toutes les technologies de traitement citées précédemment, le phosphore est enlevé par conversion des phosphates des eaux usées en une fraction solide. Cette fraction peut être un sel insoluble qui précipite, une masse microbienne dans une boue activée ou une biomasse dans un réacteur ou encore une filtration biologique. Ces approches ne recyclent pas le phosphore en un produit véritablement défini car il est enlevé avec les autres résidus, dont certains sont toxiques et non recyclables. Les phosphates sont alors enfouis dans des décharges après incinération de la matière organique ou utilisés comme compost lorsque le traitement appliqué élimine les pathogènes et les composés toxiques.

La récupération des phosphates des eaux usées pourrait être une source durable de matière brute industrielle pour produire des engrains phosphatés. De plus, cette récupération aiderait à respecter les restrictions légales rigoureuses sur la disposition des boues qui exigent de bas niveaux de phosphore dans les rejets. Actuellement, ce phosphore est considéré davantage comme un contaminant qu'une ressource. Cette perspective a commencé à changer ces dernières années. L'approche de récupération des phosphates et leurs valorisations à partir des eaux usées la plus prometteuse et la plus explorée est la précipitation sous forme de struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).

#### **4.4. Précipitation du phosphore sous forme de struvite**

La struvite se forme naturellement dans les procédés de digestion anaérobiose. Le minéral est insoluble et a tendance à endommager les pompes et à diminuer le flux dans les canalisations. La plupart des projets de recherche traitant de la précipitation de la struvite ont été entrepris pour prévenir sa formation.

Le développement d'un procédé de précipitation de la struvite est une technologie prometteuse d'enlèvement du phosphore pour empêcher son accumulation sur les équipements de traitement des eaux résiduaires. L'avantage sur les autres systèmes d'enlèvement du phosphore est que la struvite peut être utilisée comme produit à valeur ajoutée, sous forme de fertilisant à dissolution lente et peu coûteux pour les fermiers, particulièrement pour les éleveurs de porc qui revaloriseront leur lisier sur leurs terres. Cette stratégie permettra de résoudre en même temps les problèmes majeurs reliés au phosphore, dont les principaux sont les suivants :

- ⦿ Rentabilisation de l'enlèvement du phosphore des eaux usées
- ⦿ Gestion durable de la fertilisation des terres

- ⇒ Résolution du problème d'eutrophisation des eaux
- ⇒ Préservation des équipements contre le dépôt de struvite

#### **4.4.1. Historique de la précipitation de la struvite**

Dans le contexte du traitement des eaux usées, la struvite a été découverte en 1939 par Rawn en étudiant la digestion des boues dans une usine de traitement d'eaux usées. Un matériel cristallin identifié comme étant « la struvite » a été trouvé dans le surnageant de la ligne de traitement des eaux usées. En 1960 à Los Angeles, le problème de la struvite a réapparu à l'usine de traitement d'Hyperion. Les opérateurs de l'usine ont remarqué des dépôts cristallins à l'intérieur des canalisations qui ont diminué l'épaisseur des tuyaux (Borgerding, 1972). Ce problème a été momentanément résolu par une dilution de l'affluent jusqu'à ce que le flux hydraulique diminue fortement et un pompage soit nécessaire. Des problèmes similaires d'obstruction de conduites de circulation et des pompes ont été rapportés plus tard par plusieurs autres auteurs. Mohajit *et al.*, (1989) a décrit comment la précipitation de la struvite s'est produite sur des lignes d'aération d'une lagune anaérobiose à Singapour. Booram *et al.* (1975) ont rapporté que des cristaux de struvite sont apparus dans une pompe immergée utilisée pour pomper le liquide d'une lagune anaérobiose, ce qui a réduit le débit de pompage.

#### **4.4.2. Propriétés physico-chimiques de la struvite**

La struvite est une substance cristalline, blanche, composée de magnésium, d'ammonium et de phosphates avec des concentrations molaires égales (1:1:1). C'est un cristal avec une structure orthorhombique distincte comme illustré par microscopie optique à la figure 1.1. La technique la plus appropriée pour identifier la struvite cristalline est la diffraction aux rayons X (DRX).

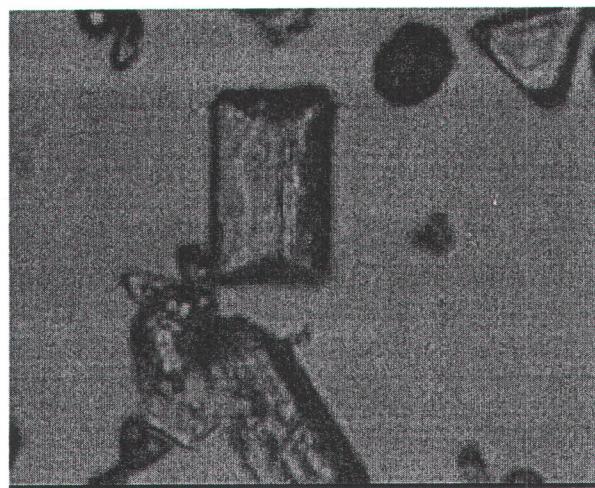


Figure 1.1 : Cristaux de struvite

La structure interne des cristaux de struvite consiste en un tétraèdre de  $\text{PO}_4$ , un octaèdre de  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et des groupements  $\text{NH}_4$ , qui sont retenus par des liaisons hydrogènes. Le développement du cristal dépend de la sursaturation de la solution, de la température, du pH et de la présence d'impuretés telles que le calcium (Durrant *et al.*, 1999; Bouropoulos et Koutsoukos, 2000). La formation du cristal est déclenchée dès que le produit des concentrations des ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  dépasse la constante de solubilité de la struvite  $K_{\text{sp}}$ . La réaction de formation de la struvite ainsi que le produit de solubilité qui seront discutés plus en détail plus loin dans le présent document, sont donnés par les équations suivantes :



$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

#### 4.4.3. Solubilité de la struvite

La disponibilité des trois constituants sous forme d'ions libres pour former la struvite est contrôlée par le pH du milieu. Puisque la spéciation des ions dépend du pH, la solubilité de la struvite changera aussi en fonction du pH (Ohlinger *et al.*, 1998). La relation entre le produit de solubilité  $K_{\text{sp}}$  et le pH indique que la solubilité de la struvite diminue avec

l'augmentation du pH, ce qui mène à une augmentation du potentiel de précipitation de la struvite (Parsons, 2001). Les valeurs de  $pK_{sp}$  qui représentent ( $-\log K_{sp}$ ) de la struvite qui ont été rapportées dans la littérature se situent entre 12,6 et 13,15. Cependant, la valeur la plus utilisée ces dernières années est de 12,6 (Snoeyink et Jenkins, 1980; Stumm et Morgan, 1996). En 1998, Ohlinger *et al.* ont rapporté un produit de solubilité de 13,26 en démontrant que les valeurs rapportées antérieurement ne prenaient pas en considération les corrections dues à l'effet de la force ionique, et des autres complexes de magnésium et de phosphate qui peuvent se former dans la solution. L'importance de la force ionique se manifeste par l'interaction électrostatique des ions dans la solution, ce qui réduit leurs activités, et affecte le potentiel de précipitation de la struvite (Ohlinger *et al.*, 1998).

#### 4.4.4. Produit d'activité ionique

La formation spontanée de la struvite a causé de nombreux problèmes pour les systèmes de traitement des eaux usées, y compris le traitement du lisier de porc. La struvite tend à obstruer les conduites et les pompes utilisées pour transporter l'eau à traiter. Par conséquent, d'importantes investigations pour prévenir et éliminer sa formation ont été réalisées. La compréhension du processus de formation de la struvite a permis d'envisager l'utilisation de la précipitation contrôlée de la struvite pour enlever le phosphore des eaux usées avant sa disposition dans l'environnement. La formation de la struvite se produit au moment où le magnésium, l'ammonium et les phosphates sont disponibles à un ratio molaire 1:1:1 suivant l'équation (1).



L'expression pour la constante d'équilibre ( $K^0$ ) pour l'équation (1) peut être développée en plaçant les produits sur les réactifs, comme illustré dans l'équation (2).

$$K^0 = \{\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{\text{struvite}}\} / \{ \text{Mg}^{2+} \} \cdot \{ \text{NH}_4^+ \} \cdot \{ \text{PO}_4^{3-} \} \quad (2)$$

En supposant que la struvite a une activité égale à 1, l'équation (2) peut être simplifiée pour avoir l'équation (3).

$$K^0 = 1 / \{ \text{Mg}^{2+} \} \cdot \{ \text{NH}_4^+ \} \cdot \{ \text{PO}_4^{3-} \} \quad (3)$$

Plusieurs valeurs pour la constante de solubilité ont été rapportées. La valeur  $1.41 \times 10^{13}$ , déterminée à 25 °C par Taylor *et al.* (1963), semble être la plus appropriée puisqu'elle a été confirmée par plusieurs auteurs (Burns et Finlayson, 1982; Abbona *et al.*, 1982; Buchanan

et al., 1994). En utilisant la valeur  $1,41 \times 10^{13}$  comme constante d'équilibre, l'équation (3) peut être transformée pour donner l'équation (4), qui représente une expression du produit d'activité ionique à l'équilibre ( $IAP_{eq}$ ).

$$IAP_{eq} = \{ \text{Mg}^{2+} \} \cdot \{ \text{NH}_4^+ \} \cdot \{ \text{PO}_4^{3-} \} = 7,08 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (4)$$

L'équation (4) permet de prédire le potentiel de formation de la struvite dans un milieu bien déterminé. Dans une solution donnée, la précipitation de la struvite sera favorisée si le produit des activités ioniques (IAP) du  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  de cette solution excède celui à l'équilibre ( $IAP_{eq}$ ). Ce que l'on appelle la condition de sursaturation. Dans une solution sursaturée ( $IAP/IAP_{eq} > 1$ ), la struvite précipitera jusqu'à ce que les activités du  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , et  $\text{PO}_4^{3-}$  soient réduites et que le produit de leurs activités soit égal à l' $IAP_{eq}$ . À l'équilibre, une augmentation de l'activité de l'un ou de la combinaison des trois ions,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ , induira la précipitation de struvite.

## 5. Récupération de la struvite des eaux usées municipales et agricoles

À l'échelle du laboratoire, plusieurs travaux de recherche ont été entrepris pour comprendre et modéliser la précipitation de la struvite dans les eaux usées. Buchanan *et al.* (1994) ont étudié la précipitation de la struvite en utilisant un modèle d'équilibre chimique MINTEQA2. Cette étude a permis de corriger la littérature antérieure qui rapportait que les conditions de pH sous lesquelles la struvite peut précipiter sont entre 7 et 13. Les auteurs ont démontré que la gamme de pH est plutôt entre 7 et 11, avec un minimum de solubilité aux alentours de pH 9. De leur côté, Loewenthal *et al.* (1994) ont rapporté que les problèmes de précipitation de la struvite sur les circuits de traitement anaérobiose des eaux usées ont lieu dans les conditions de pression de  $\text{CO}_2$  réduite permettant ainsi l'augmentation du pH, comme c'est le cas à l'entrée des pompes ou dans les unités de traitement ouvertes à l'atmosphère.

La production de la struvite a été largement étudiée et utilisée dans quelques pays pour l'élimination du phosphore à partir d'effluents municipaux (Ohlinger *et al.*, 1999; Battistoni *et al.*, 2000; Münch et Barr, 2001). Toutefois, la technologie n'a été étudiée pour l'élimination du phosphore à partir du lisier de porc que dans quelques études (Webb et Ho, 1992; Beal *et al.*, 1999; Nelson *et al.*, 2000; Suzuki *et al.*, 2002).

À l'échelle pilote et industrielle, nombreux réacteurs de cristallisation des phosphates sous forme de struvite ont été développés. L'usine de traitement des eaux usées du ruisseau

Oxley à Brisbane en Australie a testé pendant trois mois à l'échelle pilote un réacteur de 143 L pour la récupération du phosphore sous forme de struvite à partir d'un effluent de digestion anaérobie (Münch et Barr, 2001). La compagnie japonaise Unitika Ltd a commercialisé un procédé de cristallisation de la struvite, sous le nom Phosnix depuis le début des années 1990 (Taruya *et al.*, 2000). En Italie, à l'usine de traitement des eaux usées de la Ville de Treviso, on a pu récupérer le phosphore par simple aération pour enlever le CO<sub>2</sub>, ce qui a entraîné une augmentation du pH et la précipitation de la struvite (Battistoni *et al.*, 1997).

Contrairement aux travaux réalisés entre 1990 et 2001 (Schulze-Rettmer, 1991; Webb et Ho, 1992; Buchanan *et al.*, 1994; Lowenthal *et al.*, 1994; Maekawa *et al.*, 1995; Sievers, 1997; Battistoni *et al.*, 1997; Battistoni *et al.*, 1998; Ohlinger *et al.*, 1999; Nelson *et al.*, 2000; Münch et Barr, 2001) qui exploraient et modélisaient les possibilités de précipitation de la struvite dans différents effluents municipaux et agricoles, les publications récentes se penchent surtout sur l'optimisation et la mise en application de la technologie de précipitation de la struvite à partir des eaux usées.

Dans leur étude pour confirmer la possibilité d'enlèvement des phosphates à partir du lisier de porc par simple aération, Suzuki *et al.* (2002) ont réalisé des expériences à l'échelle laboratoire et pilote pour précipiter la struvite. À la suite de l'aération continue, le pH du lisier traité a été augmenté à environ 8,5 et une quantité importante des PO<sub>4</sub>, Mg et Ca solubles ont cristallisé sous forme de MAP (Magnesium Ammonium Phosphate) et HAP (Hydroxyapatite). Le précipité formé a été récolté une ou deux fois par semaine après décantation au fond du réacteur comme illustré sur la figure 1.2 présentée par les auteurs.

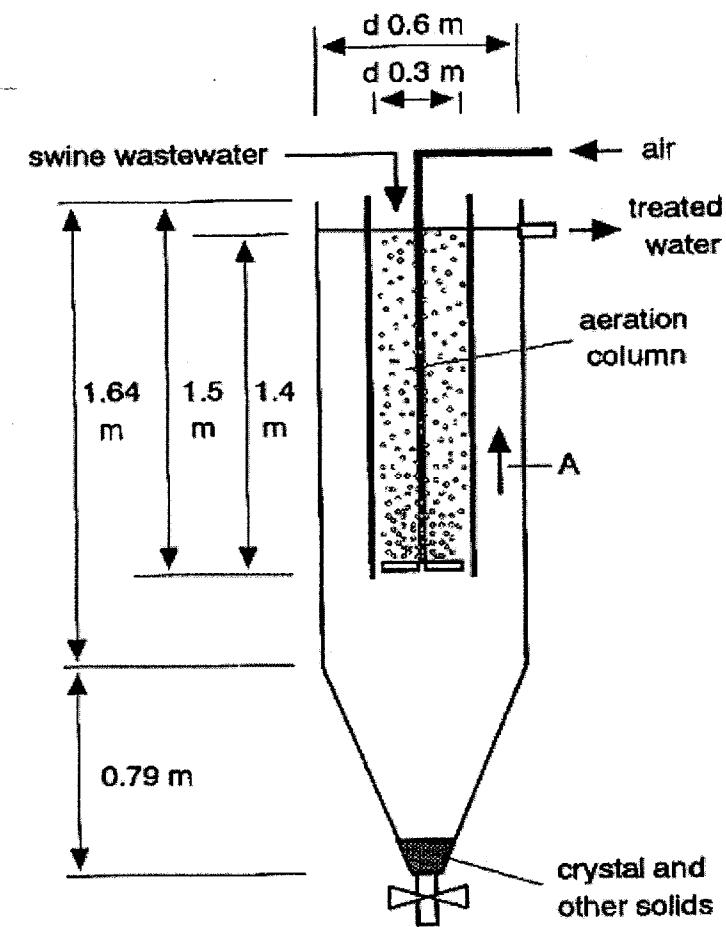


Figure 1.2 : Réacteur pilote conçu par Suzuki *et al.* (2002)

Il faut noter que dans ce travail, l'augmentation du pH dans le lisier traité par simple aération a été possible à cause de la faible alcalinité de ce liquide (Suzuki *et al.*, 2002). Ceci est dû au fait que la gestion du lisier de porc au Japon est différente de celle pratiquée ailleurs dans le monde. En effet, au Japon les fèces sont immédiatement séparées de l'urine dans les porcheries et sont immédiatement acheminées vers un traitement de compostage. Quant à la précipitation de la struvite, elle est réalisée dans la fraction liquide récupérée qui a une alcalinité et un pouvoir tampon beaucoup moins important qu'un lisier composé de mélange de fèces et d'urine.

Dans un autre volet de recherche, Parsons et Doyle (2004) ont étudié l'effet de différents matériaux en contact avec l'eau à traiter, sur le potentiel de précipitation de la struvite. Le but de l'étude étant d'une part, d'identifier quel type spécifique de matériel est plus favorable

au dépôt de la struvite lors du traitement des eaux usées. Les matériaux considérés ont été l'acier inoxydable, l'acrylique (méthacrylate de polyméthyle) et le téflon (polytétrafluoroéthylène). D'autre part, pour étudier l'impact de la rugosité extérieure, l'acrylique et le Téflon ont été rendus rudes en utilisant du papier de carbure de silicium (Parsons et Doyle, 2004). Notons que les auteurs ont effectué ce travail dans le surnageant d'une eau usée municipale traitée par voie anaérobie en ajoutant une source de magnésium pour augmenter le potentiel de précipitation de la struvite. Lors de l'analyse de leurs résultats, les auteurs ont constaté que l'acier inoxydable présentait une capacité de formation de la struvite dix fois supérieure à celle de l'acrylique et deux fois celle du Téflon. Ils ont expliqué cette différence par le fait que l'acrylique et le Téflon présentent une surface très lisse offrant peu de sites pour la croissance des cristaux de struvite. Le travail de ces deux auteurs démontre qu'en plus des paramètres souvent rapportés (pH, sursaturation et turbulence), la composition des matériaux dans lesquels les eaux usées circulent présente aussi une grande importance.

Dans une autre étude, pour accélérer le processus de précipitation de la struvite, Wu et Bishop (2004) ont étudié l'effet d'une préacidification du substrat par le HCl (1N), de l'aération et de l'ajout d'une source de magnésium sous forme de  $Mg(OH)_2$  ou  $MgCl_2$  sur la précipitation de la struvite dans un effluent de traitement anaérobie provenant de la municipalité de Mill Creek en Ohio. Dans la même étude, les auteurs ont exploré l'effet de l'ensemencement de l'effluent à traiter par des grains de quartz ou de struvite avec différentes granulométries pour amorcer la nucléation de la struvite. Les résultats de ces expériences ont permis de constater que l'enlèvement des phosphates sous forme de struvite est meilleur quand l'effluent est ensemencé par des cristaux de struvite, comparativement aux cristaux de quartz. Les cristaux de struvite peuvent induire plus rapidement une nucléation secondaire dans le réacteur que d'autres matériaux d'ensemencement. Les auteurs ont ainsi suggéré d'utiliser des lits fluidisés enrichis de cristaux de struvite pour une meilleure efficacité de ces réacteurs. Les auteurs ont aussi rapporté que l'acidification par l'HCl pour diminuer le pH initial de ~ 7,6 à ~ 6,2 a permis d'augmenter la concentration des ions en solution. En effet, la concentration de  $N-NH_4$ ,  $P-PO_4$ , Mg et Ca est passée respectivement de 700; 68; 10 et  $47,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à 712; 92,9; 45,1 et  $80,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cependant, malgré cette augmentation, les conditions de sursaturation pour la struvite n'étaient pas encore atteintes, ce qui a nécessité l'ajout du magnésium. Comme il

a déjà été rapporté antérieurement, les auteurs ont encore confirmé la nécessité d'ajout du  $MgCl_2$  pour atteindre le ratio molaire désiré, et que le  $MgCl_2$  est préférable au  $Mg(OH)_2$  à cause de la faible solubilité de ce dernier.

Finalement, pour récolter de la struvite de grande taille cristalline, Adnan *et al.* (2003) ont introduit un nouveau concept dans le domaine : le temps de rétention des cristaux *TRC* (*CRT* : *Crystal Retention Time*). Ce temps de rétention est, selon les auteurs, très important pour estimer l'âge des cristaux de struvite et un moyen de contrôler leur taille. Pour cela, les auteurs ont développé un réacteur d'une hauteur élevée, composé de différents compartiments avec des diamètres croissants, de bas vers le haut, comme illustré sur la figure 1.3 :

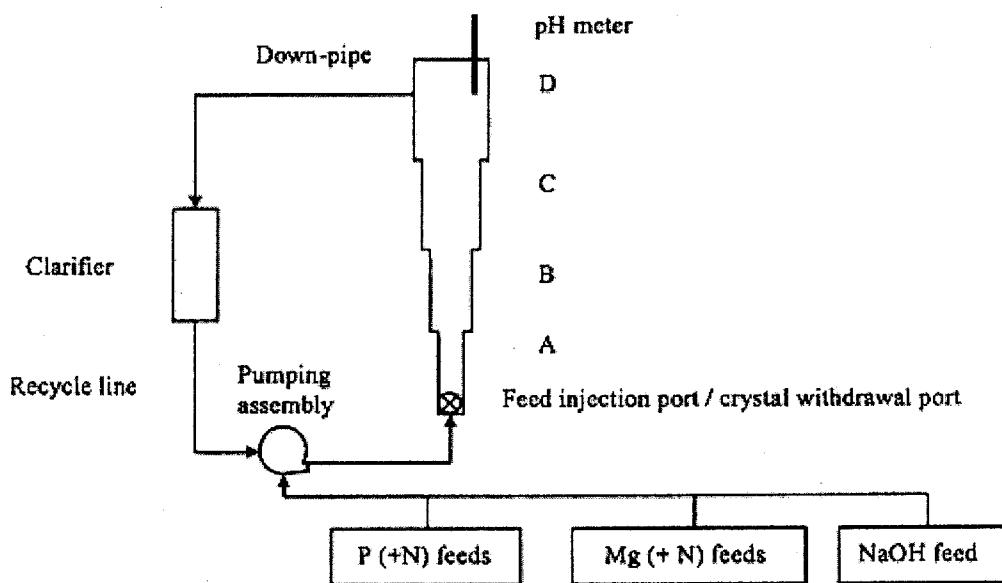


Figure 1.3 : Réacteur pilote conçu par Adnan *et al.* (2004)

Selon les auteurs, le but de réduire le diamètre à la base du réacteur est d'avoir une turbulence importante qui permettra de former des cristaux plus gros comme il a été rapporté antérieurement par Ohlinger *et al.* (1999). Le temps de rétention des cristaux dans

le réacteur variait dans cette étude de 6 à 17 jours, ce qui a permis de recueillir des cristaux de struvite avec une taille moyenne supérieure à 3,5 mm.

## 6. Problématique de recherche

Durant les dernières années, le traitement du lisier de porc a fait l'objet d'une attention particulière et les technologies relevant de ce secteur ont connu d'énormes développements (biologique, physico-chimique, compostage, etc.). Bien que l'épandage du lisier soit le moins coûteux, l'émergence des réglementations environnementales a obligé les professionnels du secteur à se pencher sur le développement de nouvelles technologies de gestion du lisier.

Le problème du phosphore dans le lisier relève du fait que dès son épandage sur le sol agricole, il est fixé par celui-ci. Le phosphore devient peu mobile et par la suite, non disponible pour les plantes, si bien que de grandes quantités de phosphore sont épandues en excès par rapport aux besoins réels. De plus, le prélèvement du phosphore par les plantes est relativement lent par rapport à celui de l'azote. Il en résulte une suraccumulation du phosphore dans la plupart des sols où le lisier a été épandu, un surplus qui se retrouvera obligatoirement à long terme infiltré dans les cours d'eau entraînant ainsi leur eutrophisation.

Cependant, même quand des investissements sont réalisés pour traiter le lisier de porc avant son épandage, les équipements de traitement sont affectés par la déposition spontanée de la struvite. Ceci est dû à la forte charge du lisier en phosphore et en azote, ainsi que les conditions favorables de pH et de turbulence que l'on retrouve tout au long du procédé. La figure 1.4 illustre un exemple de dépôt de la struvite dans les circuits de traitement du lisier provenant d'une ferme porcine représentative de la région de Québec.



Figure 1.4 : Dépôt de la struvite dans la tuyauterie

Le développement d'un procédé de traitement intégré du lisier de porc à la ferme devient une alternative incontournable dans le cadre d'une approche de gestion économique et durable, pour maintenir la croissance et l'expansion de la production porcine en harmonie avec un environnement sain.

## 7. Hypothèse de recherche

Le lisier de porc est naturellement très chargé en ammonium et phosphore. L'épandage excessif du lisier de porc, comme il a été pratiqué depuis plusieurs années, a causé un énorme préjudice aux lacs et rivières à proximité des porcheries. Par surcroît, les conditions optimales rencontrées lors du traitement du lisier de porc entraînent la déposition spontanée de la struvite dans les conduites et pompes du circuit de traitement et réduisent ainsi l'efficience du système. Une façon de limiter les risques inhérents du phosphore et de l'azote sur l'environnement et les circuits de traitement du lisier sera de les précipiter volontairement sous forme de struvite lors de la chaîne de traitement du lisier. En plus de pallier les problèmes d'eutrophisation et d'obstruction des conduites et pompes, la possibilité de récupérer le phosphore et l'azote sous forme de struvite dans une ferme est une option intéressante pour minimiser les coûts de transport du lisier pour l'épandage. La struvite ainsi récupérée sera utilisée comme fertilisant à dissolution lente pour apporter une partie du phosphore et de l'azote nécessaire aux cultures agricoles.

## 8. Objectifs de recherche

### 8.1. Objectif général de recherche

Le présent projet de recherche a pour objectif principal de développer un procédé économiquement et écologiquement rentable pour enlever et récupérer le phosphore et l'azote du lisier de porc sous forme de struvite. Le développement d'un procédé efficient d'enlèvement du phosphore et de l'azote du lisier de porc permettra d'une part aux éleveurs porcins de respecter les normes environnementales de rejet du phosphore. D'autre part, le problème de déposition spontanée de la struvite et la baisse de rendement lors du traitement seront aussi résolus.

L'étude encourue est subdivisée en cinq grandes parties. Une première partie traitera des travaux d'optimisation des conditions de précipitation de la struvite dans une solution aqueuse et dans le lisier de porc à l'échelle laboratoire et semi-pilote. La deuxième partie portera sur la validation du traitement de coagulation par le chlorure ferrique et le relargage du magnésium dans des lisiers provenant de différentes fermes. La troisième partie sera consacrée à la mise à l'échelle pilote du procédé de précipitation du phosphore développé ainsi que les essais en modes statique et en continu. La quatrième partie du travail portera sur l'effet du traitement sur le rendement subséquent d'un traitement par biofiltration du lisier généré. Finalement, la dernière partie dressera une étude technico-économique du procédé développé en vue de d'évaluer la rentabilité de son implantation dans une ferme porcine.

### 8.2. Objectifs et hypothèses de travail spécifiques

- i. Étudier et modéliser les conditions de précipitation de la struvite dans une solution synthétique

*Hypothèse :* La précipitation de la struvite et la modélisation par Visual MINTEQ pour une solution synthétique permettra de déterminer théoriquement les conditions optimales de précipitation de la struvite. Ces conditions en solution bien définie permettront de mieux comprendre le comportement du système dans une matrice complexe comme le lisier de porc.

- ii. Étudier expérimentalement les conditions de précipitation de la struvite dans une solution synthétique.

*Hypothèse :* La précipitation de la struvite dans une solution synthétique, permettra de se familiariser et de comprendre les conditions optimales de précipitation de la struvite.

- iii. Caractériser les différents types de lisier provenant d'une ferme porcine provenant d'une ferme porcine représentative de la région de Québec.

*Hypothèse :* La caractérisation de différents lisiers permettra de déterminer, en fonction de la composition physico-chimique, le type de lisier qui présente le meilleur potentiel de précipitation de la struvite.

- iv. Modéliser les conditions de précipitation de la struvite par le modèle Visual MINTEQ dans le lisier sélectionné.

*Hypothèse :* Les simulations permettront de déterminer théoriquement les conditions optimales de précipitation de la struvite dans le lisier étudié tout en évitant la coprécipitation d'autres phases minérales.

- v. Déterminer les conditions optimales pour précipiter la struvite dans une solution aqueuse et déterminer les conditions optimales de cette précipitation.

*Hypothèse :* Dans une solution aqueuse contenant des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en proportion équimolaire, avec un pH et une turbulence optimaux, la formation de struvite est potentiellement possible et rapide.

- vi. Optimiser à l'échelle du laboratoire, les conditions de précipitation de la struvite et d'enlèvement du phosphore et de l'azote du lisier de porc sélectionné pour cette étude.

*Hypothèse :* En étudiant l'effet de la variation du pH, le temps de la réaction, la méthode d'ajustement du pH (NaOH versus aération), l'effet de la vitesse d'agitation et la température sur le taux d'enlèvement des nutriments et la précipitation de la struvite, les conditions optimales seront utilisées pour le développement d'un procédé à l'échelle réelle afin de l'implanter dans une chaîne de traitement du lisier.

- vii. Développer et optimiser un réacteur à agitation continue à l'échelle semi-pilote pour l'enlèvement du phosphore et de l'azote par précipitation de la struvite.

*Hypothèse :* Les conditions optimisées à l'échelle laboratoire pour précipiter la struvite dans le lisier de porc devront être les mêmes pour un traitement semi-pilote, à l'exception du temps de rétention hydraulique qui peut varier en fonction du volume traité. D'un autre côté, lors du traitement en alimentation continue, la récupération de la struvite

dans le fond du réacteur sera un facteur à prendre en considération lors de l'optimisation des conditions d'opération.

- viii. Étudier le mécanisme et la cinétique de relargage du magnésium suivant l'ajout du chlorure ferrique à des lisiers provenant de différentes fermes porcines.

*Hypothèse :* L'ajout du chlorure ferrique dans le lisier frais permet l'enlèvement d'une quantité importante de matière en suspension et de matière organique. De plus, cet ajout entraîne une solubilisation du magnésium, ce qui permet d'atteindre un ratio Mg :PO<sub>4</sub> qui ne nécessite pas l'ajout de source externe de magnésium. L'élucidation du mécanisme et de la cinétique de relargage du magnésium dans des lisiers de porc provenant de différents types d'élevage et de différentes régions géographiques permettront de démontrer que la solubilisation du magnésium est universelle et que le traitement utilisé peut être appliqué à différents types de lisiers de porc.

- ix. Développer et optimiser un réacteur à l'échelle pilote dans la ferme pour enlever le phosphore et l'azote sous forme de struvite en modes statique et continu.

*Hypothèse :* La mise à l'échelle du procédé développé est une phase importante pour le transfert de la technologie. Le traitement de volumes élevés de lisier par précipitation de la struvite pour réduire le phosphore permettra de démontrer l'applicabilité et les modalités d'implantation du procédé à grande échelle dans une ferme porcine.

- x. Étudier l'efficacité du traitement par biofiltration du lisier généré après précipitation de la struvite.

*Hypothèse :* Du fait que le traitement par précipitation de la struvite n'implique que les trois ions qui forment la molécule (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup>) et que la matière organique subit peu de changement lors de ce traitement, le traitement biologique par biofiltration pour lequel les paramètres essentiels au bon rendement sont le carbone et l'azote (qui demeurent en quantité importante dans le lisier) ne devrait pas être affecté par ce traitement de précipitation de la struvite.

- xi. Effectuer une étude technico-économique du procédé développé pour évaluer les possibilités de son implantation et sa rentabilité dans une ferme porcine.

*Hypothèse :* Considérant la possibilité d'implanter le procédé de précipitation de la struvite dans une ferme porcine, les coûts fixes d'investissement peuvent être estimés en

tenant en considération les installations requises pour l'étape de coagulation/flocculation ainsi que pour la précipitation de la struvite. Cependant, dans le cas où la récupération d'une struvite propre ne serait pas requise, un scénario d'ajout de magnésium au lisier frais peut être envisagé et les coûts calculés en conséquence. Considérant la quantité de struvite produite et le coût estimé de vente de cette dernière, une estimation de la possibilité d'amortissement de l'investissement sera étudiée, bien que la rentabilité sociale et environnementale soit plus importante et ne puisse être facilement monnayable ou estimable.

## 9. Méthodologie

Cette partie du présent document résume de manière générale, la méthodologie adoptée pour la réalisation du projet. Dans un premier temps, nous avons étudié la précipitation de la struvite en solution synthétique et la simulation des conditions à l'aide du modèle d'équilibre chimique Visual MINTEQ (KTH, Stockholm, Suède). Dans un deuxième temps, l'expérimentation a été subdivisée en quatre grandes étapes : i) Les expériences à l'échelle laboratoire et semi-pilote, dont les travaux ont fait l'objet du premier manuscrit (article 1, section 2). ii) Les travaux de validation du mécanisme de solubilisation du magnésium suite à l'ajout du chlorure ferrique dans différents lisiers frais, dont les résultats sont présentés dans le deuxième manuscrit (article 2, section 2). iii) Les expériences à l'échelle pilote réalisées à la ferme et dont les résultats sont présentés en détail dans cette section résultats et discussion. iv) Finalement, le traitement par biofiltration du lisier généré après précipitation du phosphore, dont les résultats sont présentés dans l'annexe (3) de la section 3 du présent document.

### 9.1. Techniques analytiques

Lors des différentes étapes de notre expérimentation, les concentrations des cations majeurs (Ca, Mg, Fe) et du phosphore ont été déterminées par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma (ICP-AES, Varian Vista, modèle à torche axiale). Les orthophosphates et l'azote ammoniacal ont été dosés par colorimétrie à l'autoanalyseur Lachat QuikChem. Les  $\text{PO}_4$  ont été dosés par colorimétrie à l'acide ascorbique (méthode Lachat : 10-115-01-1-B), alors que le  $\text{NH}_4$  a été dosé par réaction colorimétrique avec l'hypochlorite de sodium (méthode Lachat : 10-107-06-2-C). Les échantillons dosés pour les éléments solubles ont tous subi une filtration à travers des filtres de 0,45  $\mu\text{m}$  (filtration à

travers des acrodisque de 2.1  $\mu\text{m}$ , 1.2  $\mu\text{m}$ , 0.8  $\mu\text{m}$  and 0.45  $\mu\text{m}$  attachés dans l'orde à une seringue d'injection), alors que les dosages des concentrations totales ont été effectués après digestion acide et filtration. L'analyse pour les solides totaux (TS), les solides en suspension (SS), l'alcalinité (mg  $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ), la  $\text{DBO}_5$  et la DCO a été réalisée selon les méthodes standards pour le traitement des eaux usées 20<sup>e</sup> édition (APHA, 1998). Finalement, le pH a été déterminé en utilisant un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 50) équipé d'une électrode à double-jonction et d'une cellule d' $\text{Ag}/\text{AgCl}$  comme référence (Cole Palmer).

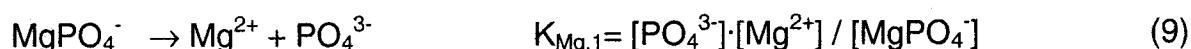
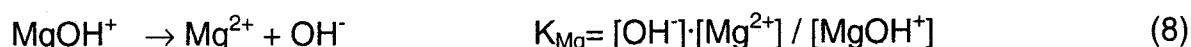
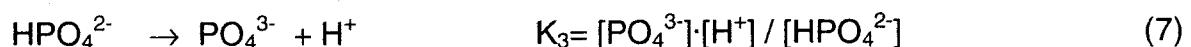
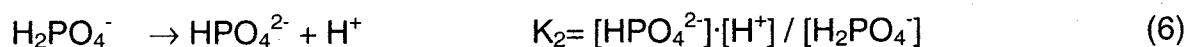
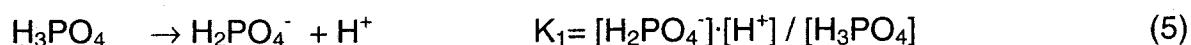
## 9.2. Expérience à l'échelle laboratoire et semi-pilote

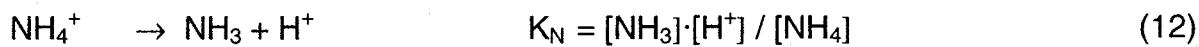
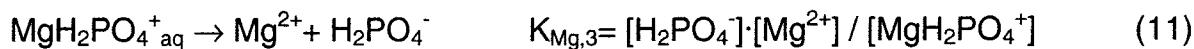
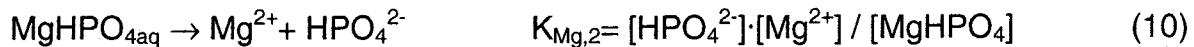
### 9.2.1. Modèle d'équilibre chimique d'une solution synthétique

Visual MINTEQ version 2.02 est une adaptation MS-Windows par l'Institut Royal de Technologie, (Stockholm, Suède) de MINTEQA2, un modèle de spéciation et d'équilibre chimique développé par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement. Ce modèle peut être utilisé pour calculer la composition chimique à l'équilibre des solutions synthétiques ou des systèmes aqueux naturels et industriels. Il est utile pour calculer la distribution de masse à l'équilibre parmi les espèces dissoutes, adsorbées, solides et les phases gazeuses sous différentes conditions de pH, de température, de force ionique et de pression partielle à l'aide d'une base de données thermodynamique incluse.

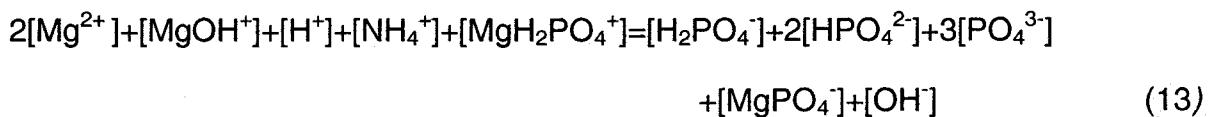
Par exemple, une eau synthétique en équilibre avec la struvite pure inclurait les espèces suivantes :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_{3\text{aq}}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgOH}^+$ ,  $\text{MgPO}_4^-$ ,  $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{MgHPO}_4$  et  $\text{OH}^-$ , dont la formation est en relation étroite avec le pH du milieu.

Ainsi, pour la formation de la struvite, les ions qui présentent un intérêt sont le  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  et les constantes d'équilibre gouvernant les équilibres chimiques qui influencent la formation de la struvite, sont les suivants :





Pour ce système, la condition d'électroneutralité sera :



Les simulations par Visual MINTEQ ont été réalisées en parallèle avec des expériences au laboratoire en utilisant une solution synthétique afin de confirmer les simulations et étudier le potentiel de précipitation de la struvite (PPS) dans les conditions du milieu.

Dans le cas d'une solution synthétique aqueuse, des simulations ont été réalisées séparément à des pH allant de 5 à 14 pour étudier le comportement et la solubilité des ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  ainsi que le potentiel de précipitation de la struvite (PPS).

### 9.2.2. Précipitation de la struvite en solution aqueuse

Pour étudier l'influence du pH sur le potentiel de précipitation de la struvite (PPS) dans une solution synthétique, des sels de sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$  et de phosphate d'ammonium monobasique  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ont été utilisés pour préparer des solutions dans de l'eau ultrapure à une concentration de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les travaux de précipitation de la struvite dans une solution aqueuse ont été réalisés en parallèle avec des simulations par le modèle Visual MINTEQ version 2.02. Ces simulations ont été réalisées de manière à représenter les ions apportés par les deux sels utilisés pour précipiter la struvite en solution aqueuse. Le modèle permet de déterminer la distribution de ces ions à différents pH entre 5 et 14 ainsi que les différentes phases minérales susceptibles de se former à chaque pH. Ces simulations permettront de connaître le pH optimal de précipitation de la struvite tout en minimisant la coprécipitation des autres phases solides.

Afin d'étudier de la cinétique de précipitation de la struvite et de la solubilité des ions  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4$  et  $\text{Mg}$  en fonction du temps, les mêmes solutions ont été utilisées. Des échantillons ont été prélevés dans le temps à toutes les cinq minutes pendant la première heure, et à toutes les 15 minutes pendant la deuxième heure de l'expérience.

Pour confirmer les valeurs de pH optimal de précipitation de la struvite déterminées par Visual MINTEQ, des essais ont été réalisés dans une solution aqueuse afin de déterminer expérimentalement le pH optimal de précipitation. En effet des solutions des deux sels  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$ , ont été mélangées et le pH ajusté à l'unité près entre 5 et 10.

#### **9.2.3. Caractérisation de différents types de lisier de porc**

Quatre types de lisier de porc provenant d'une ferme porcine représentative de la région de Québec ont été caractérisés pour déterminer celui qui présente le meilleur potentiel de précipitation de la struvite. Les lisiers étudiés provenaient d'un élevage d'engraissement (L.E), d'un élevage de pouponnière (L.P), du mélange de ces deux types de lisier qui a subi une période de décantation (L.D) et finalement, du lisier provenant du traitement physico-chimique par coagulation/flocculation du lisier décanté (L.P.T).

#### **9.2.4. Modélisation MINTEQ du lisier de porc**

En se basant sur les concentrations en  $\text{P-PO}_4$ ,  $\text{N-NH}_4$  et  $\text{Mg}$  déterminées lors de la caractérisation des différents lisiers, le lisier prétraité a été retenu comme étant la meilleure option pour précipiter la struvite. Pour connaître théoriquement les conditions optimales de cette précipitation, une simulation Visual MINTEQ a été réalisée pour ce lisier, en tenant compte de la concentration molaire de  $\text{Mg}$ ,  $\text{PO}_4$  et  $\text{NH}_4$ . Comme dans le cas d'une solution aqueuse, des simulations successives à des pH allant de 5 à 14 ont été réalisées, pour déterminer la spéciation des différentes espèces ioniques ainsi que la gamme de pH pour laquelle nous avons le minimum de coprécipitation des autres phases minérales.

#### **9.2.5. Expérience dans le lisier brut de porc à l'échelle du laboratoire**

Des expériences préliminaires pour précipiter la struvite en utilisant du lisier de porc décanté ont été réalisées au laboratoire. En raison du manque stœchiométrique du magnésium soluble, des quantités appropriées de  $\text{MgCl}_2$  ont été ajoutées pour atteindre différents ratios molaires  $\text{Mg:PO}_4$  de 1:1, 1,2:1 et 1,4:1.

### 9.2.6. Expérience dans le lisier prétraité à l'échelle du laboratoire

L'expérience de précipitation de la struvite dans le lisier prétraité a été réalisée par augmentation du pH à  $8,5 \pm 0,2$  par du NaOH (1N) (pH optimal tel que prédit par le modèle Visual MINTEQ) et agitation à 165 rpm sans addition de magnésium. Le temps de réaction était de 30 minutes suivi d'une période de séparation de 30 minutes.

Pour déterminer les conditions optimales de précipitation de la struvite dans le lisier prétraité, et pour confirmer les conditions théoriques prédites par le modèle Visual MINTEQ, des expériences ont été menées à différents pH entre 5 et 12. Les précipités formés à chaque pH ont été recueillis et analysés par diffraction aux rayons X.

En second lieu, afin de connaître le temps nécessaire à la précipitation de la struvite dans le lisier prétraité, une expérience a été réalisée en augmentant le pH à  $8,5 \pm 0,2$  et en prélevant des échantillons à toutes les dix minutes pendant la première heure et à toutes les vingt minutes pendant la deuxième heure de l'expérience.

Comme le pH est un facteur essentiel pour la formation de la struvite, son augmentation sans l'addition d'une base (NaOH) serait souhaitable pour diminuer les coûts d'opération. Le dégazage du CO<sub>2</sub> a été essayé par aération du lisier prétraité afin d'augmenter le pH sur une période de quatre heures.

Pour déterminer la distribution en taille des cristaux de struvite récupérés à partir du lisier prétraité, ceux-ci ont été tamisés successivement à travers des tamis dont la taille des pores était comprise entre 600 et 75 µm. À partir de la masse des cristaux retenus par chaque tamis, la distribution en taille des cristaux de struvite a été déterminée.

L'effet de la turbulence sur la taille des cristaux a été étudié à différentes vitesses d'agitation (200, 300, 400 et 500 rpm). Les précipités formés ont été séparés du surnageant, séchés à 40 °C pendant 48 h et observés au microscope optique pour déterminer la distribution de taille moyenne correspondant à chaque vitesse d'agitation.

Finalement, des expériences de précipitation de la struvite à 5, 15, 25 et 35°C ont été réalisées.

### 9.3. Précipitation de la struvite dans le lisier prétraité à l'échelle semi-pilote

Afin de mettre à l'échelle semi-pilote les travaux optimisés au laboratoire pour la précipitation de la struvite, un réacteur à agitation continue a été développé. Ce dernier se composait de deux colonnes en plexiglas placées l'une à intérieur de l'autre. Cette configuration permet d'avoir dans un même réacteur une zone de réaction dans la colonne intérieure (10,8 cm de diamètre), et une zone de décantation dans la colonne extérieure (15,2 cm de diamètre). Ceci permet le dépôt des cristaux de struvite dans le fond conique du réacteur lors de la période de repos. Le réacteur utilisé à l'échelle semi-pilote est présenté à la figure 2.1 :

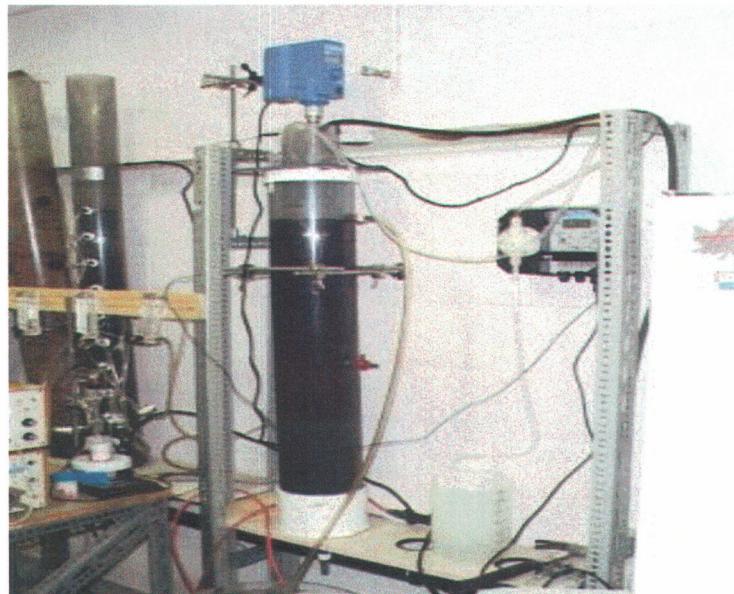


Figure 2.1 : Réacteur de 15 L pour la précipitation de la struvite à l'échelle semi-pilote

En premier lieu, le réacteur a été opéré en mode statique avec un volume de 15 L de lisier prétraité sans la colonne intérieure pour permettre une bonne homogénéité dans le réacteur.

Pour le traitement par alimentation continue, le réacteur a d'abord été opéré en mode statique pendant 30 minutes. Par la suite, la colonne intérieure a été installée et l'alimentation en lisier débutée. Lors d'un premier essai, le débit d'alimentation a été fixé à  $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  pour avoir un temps de séjour de 30 minutes dans le réacteur comme il avait été déterminé lors des expériences précédentes. Cependant, à cause de la mauvaise

décantation de la struvite, le débit d'alimentation a été réduit à  $15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , de façon à avoir un temps de séjour de 60 minutes dans le réacteur. La décantation a pu se faire convenablement et le traitement a été fait en continu pendant environ cinq heures jusqu'à épuisement du lisier d'alimentation. Durant cette expérience, des échantillons ont été prélevés à la sortie du réacteur pour analyser les concentrations résiduelles des phosphates et d'ammonium après 0,5; 2; 3 h et à la fin de l'expérience.

#### **9.4. Étude du mécanisme et de la cinétique de relargage du magnésium par le chlorure ferrique sur différents types de lisier.**

La majorité des travaux de récupération de la struvite à partir des eaux usées municipales ou du lisier de porc ont nécessité l'ajout de magnésium qui représente souvent l'ion limitant la précipitation dans la phase soluble des effluents étudiés. Cependant, dans le cas de la présente étude, l'ajout de source externe de magnésium n'était pas nécessaire compte tenu de la solubilisation importante de magnésium après le traitement physico-chimique.

##### **9.4.1. Expériences préliminaires**

Il était important de savoir si le magnésium solubilisé provenait de la phase solide ou liquide du lisier. Dans cette optique, du lisier frais a été centrifugé et filtré à travers des filtres de 45  $\mu\text{m}$ . Par la suite, du chlorure ferrique a été ajouté au filtrat sous agitation magnétique pendant cinq minutes. Des échantillons ont été prélevés et filtrés (0,45  $\mu\text{m}$ ) puis analysés pour déterminer la concentration du magnésium après ce traitement.

En deuxième lieu, sachant que l'ajout du  $\text{FeCl}_3$  dans le lisier frais entraîne une baisse du pH, nous voulions vérifier si le magnésium solubilisé ne provenait pas d'un échange protonique avec les ions  $\text{H}^+$ . Pour réaliser cette expérience, de l'acide chlorhydrique 2N a été ajouté à du lisier frais pour atteindre le pH de 5,5 habituellement rencontré lors de la coagulation par le chlorure ferrique et les ions solubilisés ont été analysés.

##### **9.4.2. Études du relargage du magnésium sur différents lisiers.**

Pour étudier l'effet de l'ajout du  $\text{FeCl}_3$  dans différents lisiers de porc, des échantillons ont été prélevés dans 17 fermes porcines situées dans la région de Québec et de l'Assomption en juillet et août 2004. Ces lisiers provenaient de différents types d'élevage (engraissement, maternité, pouponnière) et avaient des durées de stockage différentes (1 à 90 jours). Les caractéristiques de ces lisiers sont présentées au chapitre 2 de la section 2.

Les expériences pour étudier le relargage du magnésium dans les différents lisiers se sont déroulées en deux phases. Lors d'une première phase, les 17 lisiers échantillonnés ont été traités par une dose fixe de  $\text{FeCl}_3$  (12,20 mmol  $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ) afin d'identifier les lisiers qui présentaient un potentiel de solubilisation du magnésium suite à l'ajout du  $\text{FeCl}_3$ . En deuxième phase, treize lisiers ont été retenus pour la suite des expériences qui visaient à élucider la cinétique et le rapport stœchiométrique entre la solubilisation du magnésium et l'ajout du fer. Ainsi, des doses croissantes de  $\text{FeCl}_3$  (0=contrôle; 2,44; 4,89; 7,33; 9,77; 12,21; 14,66; 17,10; 19,54; 21,99 et 24,3 mmol  $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ont été ajoutées aux différents échantillons tels que détaillé dans le chapitre 2 de la section 2.

### **9.5. Précipitation de la struvite dans le lisier de porc à l'échelle pilote**

À la suite de l'étude réalisée à l'échelle semi-pilote, un réacteur de 450 L a été conçu et opéré à la ferme pour traiter des volumes plus importants de lisier. Ce réacteur a été conçu sur le même principe que celui développé à d'échelle pilote par Münch et Barr (2001) ainsi que le procédé de Phosnix développé par Unitika Ltd décrit par Brett *et al.* (1997). La différence entre notre configuration et ces deux procédés était que l'agitation dans le réacteur ne se faisait pas par aération, mais de façon mécanique pour promouvoir la nucléation et la croissance des particules de struvite. De plus, pendant le traitement continu, l'alimentation en lisier prétraité a été simultanément effectuée avec l'ajout du NaOH par le haut de la colonne de réaction pour assurer une augmentation immédiate du pH. Comme c'était le cas à l'échelle semi-pilote, ce réacteur était composé de deux colonnes placées l'une à intérieur de l'autre. Cette configuration permettait d'avoir une zone de réaction dans la colonne intérieure (24,8 cm de diamètre), et une zone de décantation dans la colonne extérieure (72,5 cm de diamètre). La décantation du précipité formé se faisait dans le fond conique du réacteur par décantation gravitationnelle lors du traitement en continu.

#### **9.5.1. Phase 1 : expériences en mode statique**

Pour l'expérience en mode statique, le réacteur a été opéré sans la colonne intérieure pour maximiser l'homogénéité dans le volume entier du réacteur comme illustré sur la figure 22. Lors de l'étape de coagulation, qui précède l'arrivée du lisier frais provenant du bassin d'égalisation, celui-ci est continuellement et vigoureusement mélangé avec une solution de chlorure ferrique (32 %  $\text{FeCl}_3$ , Eaglebrook Inc., Varennes, QC, Canada; concentration finale 2,13 g·L<sup>-1</sup>). Pour promouvoir la floculation, un polymère cationique soluble (LPM 6952,

Technologies LPM Inc.) est ajouté à une concentration de  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à partir d'une solution concentrée ( $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). La séparation solide/liquide s'opère dans un réservoir muni d'un racleur de surface, qui enlève la fraction solide pour être acheminée vers une unité de compostage. Le temps total de réaction pour cette étape de coagulation/flocculation est d'environ 45 secondes. Par la suite, le lisier prétraité a été pompé du réservoir de séparation vers le réacteur de précipitation du phosphore.



Figure 2.2 : Réacteur de 450 L pour la précipitation de la struvite en batch.

En premier lieu, pour le traitement en mode statique, un volume de 365 L de lisier de porc a été traité pendant 120 minutes en ajustant le pH à  $8,5\pm0,2$  à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (4N). Pour promouvoir la nucléation et la précipitation de struvite, le volume traité a été agité à 300 rpm en utilisant un agitateur de 0,5 HP (Pc-Technique, Québec, Canada). Après un traitement de deux heures, l'agitation a été arrêtée et une période de décantation de 30 minutes a suivi. Pour évaluer les quantités de phosphore et d'ammonium précipitées, des sous-échantillons ont été prélevés avant l'ajustement de pH pour connaître les concentrations initiales et à la fin de l'expérience (concentrations finales). Après filtration à travers trois filtres de fibre de verre de porosité décroissante dans l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , et 0,45  $\mu\text{m}$  rattachés à une seringue, les sous-échantillons ont été acidifiés à l'aide du HCl concentré à une concentration finale de 1 %

pour atteindre un pH < 2 et conservés à 4 °C pour analyse subséquente des composantes dissoutes.

Pour vérifier la composition chimique du précipité formé pendant l'expérience en mode statique, un poids de 1,25 g de ce précipité séché a été dissous dans 100 ml d'eau déminéralisée et acidifiée à un pH < 2 par du HCl puis porté à ébullition pour faciliter la dissolution. La solution a été par la suite analysée à l'ICP pour déterminer la composition chimique du précipité formé.

### **9.5.2. Phase 2 : Étude de la cinétique de réaction en mode statique**

Une étude de la cinétique de réaction a été réalisée en mode statique pour déterminer le temps nécessaire à l'enlèvement maximal des phosphates dans ce réacteur. En effet, après avoir rempli le réacteur de 350 L de lisier prétraité, un échantillon a été prélevé avant ajustement du pH de sa valeur initiale de 6,3 à  $8,5 \pm 0,2$  sous agitation à 300 rpm. Par la suite, des échantillons ont été prélevés dans le temps pendant deux heures. Lors des 60 premières minutes, les échantillons ont été prélevés à toutes les 5 minutes. Par la suite, les prélèvements ont été effectués aux 10 minutes jusqu'à la fin de l'expérience. Les échantillons prélevés ont subi le même traitement qu'en phase 1. La détermination du temps nécessaire pour éliminer le maximum des phosphates permettra de déterminer le temps de rétention hydraulique (TRH) optimal lors du traitement en continu dans ce réacteur.

### **9.5.3. Phase 3 : expérience en continu sur une durée de 24 h**

Le traitement en mode continu avait pour objectif de démontrer la possibilité de traiter un volume important de lisier pour enlever le phosphore et l'ammonium par le procédé développé. Pour cette expérience en mode continu pendant 24 h, le réacteur a été opéré en présence de la colonne intérieure comme zone de précipitation. La zone de décantation, quant à elle, est localisée entre la colonne interne et la colonne externe selon la configuration du réacteur. Avant de commencer l'alimentation en continu, le réacteur a été rempli de 375 L de lisier prétraité et l'addition de base a été commencée pour amorcer la réaction en mode statique sans la colonne intérieure, pendant 2 heures. L'agitation a, par la suite, été momentanément arrêtée pour permettre l'installation de la colonne intérieure, et l'alimentation du lisier en continu a été commencée à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex; Cole-Parmer Instrument Co., Vernon Hills, IL) ajustée à un débit de  $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

pour atteindre un volume total de lisier traité de  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ . Pendant cette expérience en continu, le pH a été maintenu à  $8,5 \pm 0,2$  par d'addition de NaOH 4N, utilisant un contrôleur de pH muni d'une pompe (Hanna Instruments, model BL 7916).

Pour vérifier la décantation complète du précipité formé dans le fond du réacteur et éviter toute perte par écoulement avec le surnageant, une seconde colonne a été installée près du réacteur comme illustré à la figure 2.3. Pour évaluer l'efficacité du traitement par alimentation en continu sur l'enlèvement de phosphore et de l'ammonium, des sous-échantillons ont été prélevés au début de l'alimentation et dans le surnageant à la sortie du réacteur principal (S1) et la colonne secondaire (S2). Les sous-échantillons ont été traités suivant le protocole de la phase 1.



Figure 2.3 : Réacteur de 450 L avec colonne secondaire de décantation pour la précipitation de la struvite en continu

#### 9.5.4. Phase 4 : expérience en continu sur une période de 6 jours

Pour confirmer la possibilité d'enlèvement en continu du phosphore et d'une partie de l'azote ammoniacal du lisier prétraité par précipitation de la struvite à l'échelle de la ferme,

le réacteur a été testé sur six jours. De la même manière que pour le traitement durant 24 h, la réaction a été tout d'abord déclenchée en mode statique, sans présence de la colonne intérieure pendant deux heures par ajustement du pH et agitation à 300 rpm. Cette expérience d'alimentation en continu avait aussi pour objectif de déterminer à quel débit d'alimentation une perte la struvite formée à la sortie du réacteur est observée. Ceci permettrait de définir le débit et le temps de traitement nécessaire avant de devoir vidanger le réacteur et récupérer le précipité décanté au fond. Dans ce but, le réacteur a fonctionné à toutes les 24 heures à des débits d'alimentation croissants ( $0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,4; 1,8 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ) dans les mêmes conditions d'agitation à 250 rpm et de pH à  $8,5 \pm 0,2$ . Ce dernier a été maintenu à cette valeur par un contrôleur de pH muni d'une électrode immergée dans la zone de réaction et d'une pompe qui injecte du NaOH à mesure que le pH varie avec l'alimentation en lisier. Un échantillonnage était effectué à la sortie du réacteur aux deux heures, ainsi qu'à la 22<sup>e</sup> h et 24<sup>e</sup> h de chaque cycle de traitement.

Il est important de noter qu'avant chacun des changements du débit, un sous-échantillon de lisier prétraité qui a servi pour alimenter le réacteur a été prélevé, filtré et acidifié dans les mêmes conditions que les échantillons du surnageant à la sortie du réacteur, sachant que les caractéristiques et la composition du lisier produit par le procédé de coagulation/flocculation peuvent changer au cours du temps et aussi pendant l'entreposage du lisier.

## 10. Résultats et discussion

Dans cette section du document, les résultats pour chaque partie du travail seront présentés sous forme abrégée, car les résultats détaillés des travaux entrepris durant ce projet sont présentés sous forme d'articles scientifiques dans la section 2 du document. Dans le manuscrit du chapitre (1) section (2), sont présentés les résultats des travaux réalisés sur le lisier de porc à l'échelle laboratoire et semi-pilote. Le deuxième chapitre de la section 2 présente les résultats des travaux sur l'étude du mécanisme et la solubilisation du magnésium suite à l'ajout du chlorure ferrique dans des lisiers de porc provenant de différentes fermes porcines. Le dernier chapitre de la section 2 résume les travaux de mise à l'échelle pilote du procédé d'enlèvement des phosphates et de l'ammonium.

D'autre part, les résultats des travaux théoriques préliminaires qui ont porté sur les simulations des conditions de précipitation de la struvite dans une solution aqueuse

synthétique sont présentés en premier dans cette section des résultats. En revanche, les travaux expérimentaux de précipitation de la struvite dans une solution aqueuse sont présentés en détail dans l'annexe (1) de la section (3). Dans l'annexe (2), sont exposés les résultats de l'étude de l'effet de la température sur l'efficacité de précipitation de la struvite, ainsi que l'effet de l'agitation sur la taille des cristaux. Par la suite, la description des travaux ainsi que les résultats obtenus lors du traitement par biofiltration de l'effluent généré après précipitation de la struvite sont présentés dans l'annexe (3). Finalement, l'étude technico-économique du procédé développé est présentée dans l'annexe (4).

### 10.1. Simulation pour une solution synthétique

Le tableau 1.1 présente les résultats de la solubilité des espèces calculées par Visual MINTEQ pour une solution synthétique de précipitation de la struvite avec des concentrations initiales de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de magnésium, d'ammonium et de phosphates à pH 8 et un ratio molaire 1:1:1. La simulation a été réalisée à des pH entre 5 et 14 comme il a été rapporté précédemment et dont les résultats seront présentés plus loin sous forme de figures.

Tableau 1.1 : Spéciation des espèces ioniques en solution aqueuse à pH 8

Espèces	Concentration ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Espèces	Concentration ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$\text{PO}_4^{3-}$	$6,29 \times 10^{-7}$	$\text{Mg}^{2+}$	$1,42 \times 10^{-2}$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$1,25 \times 10^{-2}$	$\text{MgPO}_4^-$	$2,63 \times 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$1,77 \times 10^{-3}$	$\text{MgHPO}_{4\text{ad}}$	$8,44 \times 10^{-2}$
$\text{NH}_4^+$	$9,47 \times 10^{-2}$	$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	$1,05 \times 10^{-3}$
$\text{NH}_3$	$5,21 \times 10^{-3}$	$\text{MgOH}^+$	$5,11 \times 10^{-6}$

En calculant le produit d'activité ionique de la struvite pour cet exemple de simulation à pH 8 et à des concentrations initiales de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on obtient :

$$\begin{aligned}
 \text{IAP} &= \{\text{Mg}^{2+}\} \cdot \{\text{NH}_4^+\} \cdot \{\text{PO}_4^{3-}\} \\
 &= 1,42 \times 10^{-2} \times 9,47 \times 10^{-2} \times 6,29 \times 10^{-7} \\
 &= 8,99 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

Ce produit d'activité ionique est bien supérieur au produit d'activité ionique à l'équilibre  $\text{IAP}_{\text{éq}}$  qui est de  $7,08 \times 10^{-14}$ . Ceci indique que la précipitation de la struvite est réalisable dans de telles conditions. Les résultats de simulation par Visual MINTEQ à différents pH, à force ionique négligeable et à 25 °C, sont présentés à la figure 2.4 qui montre la variation du  $\log(\text{PO}_4^{3-})$ ,  $\log(\text{NH}_4^+)$ ,  $\log(\text{Mg}^{2+})$  et le produit d'activité ionique en fonction du pH de la solution. On constate que l'augmentation du pH entraîne une diminution de la concentration des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{NH}_4^+$ , alors que l'on assiste à une augmentation de la concentration des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ . La courbe du produit d'activité ionique (IAP) des ions de la struvite en fonction du pH démontre que le minimum de solubilité de la struvite se situe entre pH 9 et 9,5 comme il a été rapporté dans la littérature (Buchanan *et al.*, 1994; Miles et Ellis., 2001).

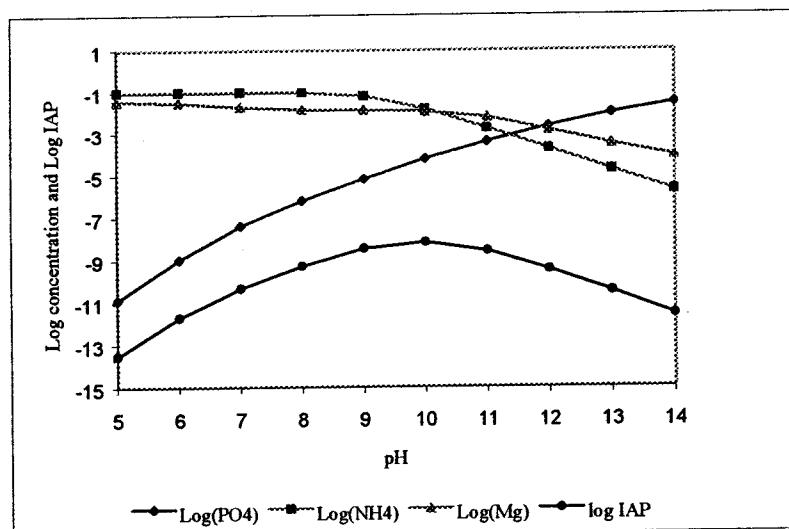


Figure 2.4 : Solubilité des ions de la struvite et IAP en fonction du pH dans une solution aqueuse selon les simulations MINTEQ.

## 10.2. Expérience à l'échelle laboratoire et semi-pilote dans le lisier de porc

### 10.2.1. Phase 1 : Expériences à l'échelle laboratoire

En raison des concentrations élevées en solides totaux, ainsi qu'en matière organique et colloïdale en suspension dans le lisier frais décanté, il a été difficile de récupérer la struvite précipitée sous une forme pure. Bien qu'une réduction importante des  $\text{PO}_4$  et  $\text{NH}_4$  ait été observée (résultats non présentés), et vu que notre objectif était de récupérer la struvite avec le maximum de pureté, l'utilisation du lisier décanté n'a pas été explorée par la suite dans notre travail.

La caractérisation chimique des différents lisiers de porc échantillonnés a montré que dans le lisier prétraité au  $\text{FeCl}_3$ , la concentration en Mg était plus élevée que celle des  $\text{PO}_4$ , ce qui représente un facteur favorable pour la précipitation de la struvite, puisque le ratio molaire initial  $\text{PO}_4 : \text{Mg}$  dans cet échantillon atteint 1:2,3. L'addition du magnésium ne sera donc pas nécessaire pour l'enlèvement des phosphates et de l'ammonium sous forme de struvite. Dans la majorité des travaux portant sur l'enlèvement du phosphore des eaux usées municipales ou agricoles par précipitation de la struvite, l'ajout de magnésium sous forme de  $\text{MgCl}_2$  ou de  $\text{MgO}$  a toujours été nécessaire (Schulze-Rettmer, 1991; Maekawa *et al.*, 1995; Nelson *et al.*, 2000; Lee, 2003). En plus, la faible teneur en solides en suspension dans le lisier prétraité présente un autre aspect positif pour le choix de cet effluent, sachant que les solides en suspension commencent à interférer avec la précipitation de la struvite au-delà d'une concentration de  $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Schuiling et Andrade, 1999).

En se basant sur les concentrations en  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4$  et Mg dans le lisier prétraité, les simulations par le programme Visual MINTEQ ont permis de calculer un produit d'activité ionique de  $9,49 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette valeur est supérieure au produit d'activité ionique à l'équilibre de la struvite qui est de  $7,08 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La précipitation de la struvite est donc potentiellement possible si les conditions de pH et de turbulence sont optimales. Cependant, pour éviter la coprécipitation d'autres phases minérales comme il sera démontré lors de nos expériences, un pH de 8,5 a été retenu comme pH optimal de précipitation de la struvite dans le lisier prétraité.

L'expérience de précipitation de la struvite dans le lisier prétraité a été réalisée par simple augmentation du pH et agitation optimale sans addition de magnésium. Lors de cette expérience, des réductions respectives de 98 % et 17 % pour les  $\text{PO}_4$  et  $\text{NH}_4$  ont été

atteints (chapitre 1, section 2). Ainsi, la précipitation de la struvite dans le lisier prétraité a permis d'éliminer une proportion importante des phosphates mais peu d'ammonium, compte tenu de la concentration initiale élevée de ce dernier et le ratio molaire de la struvite qui permet d'enlever la même proportion molaire de phosphates et d'ammonium. La caractérisation par diffraction aux rayons X du précipité formé lors de cette expérience n'a permis d'identifier qu'une seule phase cristalline représentée par la struvite. En comparaison, dans la plupart des travaux portant sur la précipitation de la struvite à partir des eaux usées municipales ou agricoles, l'ajout d'une source de magnésium a toujours été nécessaire pour atteindre des taux d'élimination des phosphates comparables aux résultats obtenus dans nos expériences sans ajout de magnésium.

La cinétique de précipitation de la struvite dans le lisier prétraité a été réalisée pour déterminer le temps de résidence nécessaire à l'enlèvement maximal des  $\text{PO}_4$  et  $\text{NH}_4$ . Les essais en laboratoire ont démontré que l'enlèvement des nutriments du lisier commence rapidement dès que le pH de réaction de 8,5 est atteint, ce qui se manifeste par une baisse importante des concentrations dès les 15 premières minutes, avec un enlèvement maximal après 30 minutes de réaction. La prolongation du temps de réaction de 30 à 180 minutes n'a pas permis d'enlever une quantité supplémentaire de nutriments. Nos résultats sont comparables à ceux de Nelson *et al.* (2000) qui ont rapporté un temps de réaction de 20 minutes pour l'enlèvement du phosphore sous forme de struvite à partir du lisier provenant d'une digestion anaérobie.

Concernant l'effet du pH sur la précipitation de la struvite dans le lisier prétraité, le pH optimal de précipitation de la struvite se situe entre 8 et 9, puisque l'on obtient la struvite comme seule phase cristalline formée. Au-delà de pH 9, la calcite  $\text{CaCO}_3$  précipite en même temps que la struvite. À partir du pH 11, il y a formation de la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , mais aucune formation additionnelle de struvite n'a été observée. Des traces de sylvite  $\text{KCl}$  et d'halite  $\text{NaCl}$  ont été identifiées dans le précipité obtenu à partir du pH 9, alors que ces précipités deviennent majoritaires à des pH supérieurs à 10,5.

Le dégazage du  $\text{CO}_2$  par aération du lisier afin d'augmenter le pH sans ajout de  $\text{NaOH}$  a été essayé pendant quatre heures. Cette pratique n'a pas eu d'effet significatif sur l'augmentation du pH dont la valeur n'a pu dépasser 6,8, alors qu'aucune formation de struvite n'a été observée dans la solution. Ainsi, l'addition de  $\text{NaOH}$  pour augmenter le pH a été nécessaire pour déclencher la formation de cristaux de struvite. Cette résistance au

changement du pH même après aération est probablement due à l'importante alcalinité ( $> 6\,000 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ) du lisier étudié.

### **10.2.2. Phase 2 : Expérience à l'échelle semi-pilote**

Après avoir essayé plusieurs montages, un réacteur pour la précipitation et la décantation simultanée de la struvite à partir du lisier prétraité a été développé. En mode statique, ce réacteur a permis l'enlèvement de 99 % des phosphates et 15 % de l'ammonium. Cette quantité d'enlèvement des phosphates sous forme de struvite est économiquement avantageux par rapport aux autres travaux sur l'enlèvement du phosphore sous forme de struvite qui ont toujours nécessité l'ajout d'une source externe de magnésium.

Finalement, le même réacteur a été opéré avec alimentation en continu par du lisier prétraité. Le réacteur a été alimenté d'abord à un débit de  $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  pour un temps de rétention hydraulique de 30 minutes. Cependant, par effet d'entraînement, les cristaux de struvite formés ne décantaient pas convenablement et étaient entraînés avec le surnageant traité. À la suite de ces observations, le débit a été diminué à  $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  pour avoir un temps de résidence hydraulique de 60 minutes. Dans ces conditions d'opération, la décantation de la struvite a été nettement améliorée, ce qui a permis une réduction des phosphates et de l'ammonium de 98 % et 15 % respectivement (Chapitre 1, section 2).

### **10.3. Étude du mécanisme de solubilisation du magnésium suite à l'ajout du $\text{FeCl}_3$ dans différents types lisiers**

#### **10.3.1. Expériences préliminaires de vérification de la source du Mg solubilisé**

En raison de la composition chimique complexe de lisier de porc, il était important de déterminer si le magnésium solubilisé provenait de la phase dissoute ou de la phase solide du lisier. L'ajout du  $\text{FeCl}_3$  au lisier filtré à  $0,45 \mu\text{m}$  (comme décrit précédemment) a entraîné une diminution importante des phosphates, mais aucune augmentation de magnésium n'a été observée, confirmant ainsi que le Mg provenait bien de la phase solide du lisier. Il faudrait noter que la solution de  $\text{FeCl}_3$  utilisée pour toutes les expériences a été analysée, ce qui n'a pas démontré une présence de magnésium dans cette solution qui pourrait être une source du relargage du Mg.

Par ailleurs, dans le but de comparer l'effet d'une acidification par le HCl à celle par le  $\text{FeCl}_3$  sur la spéciation du Mg, une acidification du lisier frais par de l'HCl 2N à un pH de 5,5 a été réalisée. Une augmentation du Mg et P, dans un rapport 1:1, a été observée lorsque le pH fut baissé de 6,5 à 6,2, mais aucun changement notable n'a été observé au-delà de pH 6,2. Quantitativement, ce pourcentage d'augmentation d'environ 20 % est peu important en comparaison avec l'importante solubilisation du Mg après addition du  $\text{FeCl}_3$  (Laridi *et al.* 2005). Donc, l'hypothèse d'une éventuelle réaction d'échange protonique  $\text{Mg}/\text{H}^+$  à l'interface solide/solution a été écartée comme source de solubilisation du magnésium.

### 10.3.2. Caractérisation des différents lisiers étudiés

L'analyse des différents échantillons de lisier a démontré une importante variabilité dans la composition chimique des lisiers de porc étudiés. Cette variabilité peut être attribuée d'une part, au type d'élevage (engraissement, pouponnière, maternité) et d'autre part, à la durée que chaque lisier a séjourné dans le bassin de stockage. En effet, l'analyse des solides totaux a démontré une concentration variant de 9 000 à 45 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , avec les plus hautes valeurs associées le plus souvent au lisier de type engrissement. Par contre, les valeurs les plus faibles en solides totaux ont été associées aux lisiers ayant eu un court temps de résidence dans les bassins de stockage, ce qui limite la décantation gravitationnelle. Concernant l'alcalinité, les valeurs de cette dernière étaient situées entre de 4 500 à 13 000  $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$  alors que le pH variait de 6,1 à 7,2.

La digestion acide des échantillons a révélé que la plupart des ions mesurés (Ca, Mg,  $\text{PO}_4$ ) étaient associés à la phase solide, alors que les concentrations de la phase soluble ne représentaient qu'un faible pourcentage des concentrations totales.

L'analyse statistique a démontré une corrélation linéaire ( $r = 0,76$ ,  $p = 0,002$ ) entre les concentrations en magnésium total et en solides totaux démontrant sans équivoque que le Mg provient de la phase solide.

Une relation linéaire encore plus importante a été constatée entre les concentrations de magnésium et de phosphore digérées à l'acide ( $r = 0,90$ ,  $p < 0,0001$ ). Cette relation dont la pente n'est pas différente de 1 et l'ordonnée pas différente de zéro suggère la présence de phases minérales possédant un rapport Mg :P de 1 :1 dans les lisiers étudiés, tout comme la newberryite ( $\text{MgHPO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et la struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

### 10.3.3. Phase 1 : Ajout de dose fixe de $\text{FeCl}_3$

L'addition de  $\text{FeCl}_3$  à une concentration constante de 12,21 mmol  $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les échantillons de lisiers étudiés a permis d'enlever une proportion constante de solides totaux ( $78 \pm 5\%$ ;  $r = 0,97$ ,  $p < 0,0001$ ), et a eu pour résultat une augmentation importante des concentrations de Mg. Les relations linéaires hautement significatives entre les concentrations initiales et finales de Mg ( $\text{Mg}_{\text{finale}} = 2,10 \pm 0,74 + 3,0 \pm 0,45\text{Mg}_{\text{initiale}}$ ,  $r^2 = 0,76$ ,  $p < 0,0001$ ), ainsi qu'entre les concentrations finales en Mg et P ( $\text{Mg}_{\text{res}} = 3,33 \pm 0,85 + 1,86 \pm 0,41\text{P}_{\text{res}}$ ;  $r = 0,76$ ,  $p < 0,0004$ ), suggèrent que ces composantes soient contrôlées par une phase solide de phosphore de magnésium qui est modifiée lors de l'ajout de  $\text{FeCl}_3$ . Contrairement au magnésium, il n'y a pas eu de relation significative entre les concentrations résiduelles de calcium et de phosphore ( $r = 0,28$ ,  $p > 0,27$ ).

### 10.3.4. Phase 2 : Ajout de doses croissantes de $\text{FeCl}_3$

La deuxième phase des expériences consistait à vérifier la solubilisation du magnésium en fonction de concentrations croissantes de chlorure ferrique ajoutées. Les régressions linéaires réalisées sur les portions linéaires des courbes de solubilisation du magnésium ont permis de classifier les échantillons de lisier en trois catégories dont le rapport magnésium solubilisé versus fer ajouté étaient approximativement de 3:1. En effet, comme il est détaillé dans le chapitre (2) de la section (2), deux échantillons de lisier (RDI, SCM) ayant des concentrations totales initiales faibles de magnésium et de phosphore avaient un rapport  $\text{Mg:Fe} > 3$ . Cinq échantillons de lisier (EPI, RCO, BB1, ORL et DQM) avaient un rapport  $\text{Mg:Fe}$  qui n'était pas significativement différent de 3:1 et finalement, les échantillons restants (BB3, MDI, SCE, PIT et DQE) avaient des rapports  $\text{Mg:Fe}$  inférieurs à 3:1.

L'analyse de ces résultats a démontré qu'en plus de la formation des hydroxydes de fer, une partie du fer ajouté réagit avec le phosphore pour former des complexes solides de stœchiométrie variable ( $\text{Fe}_r\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-3(s)}$  où  $4 > r > 1$ ). Ces solides ont des constantes de solubilité très supérieures à ceux de la struvite et de la newberryte, ce qui entraîne leur solubilisation, conformément à l'effet de l'ion commun (Principe de Le Chatelier).

## 10.4. Expérience à l'échelle pilote

### 10.4.1. Phase 1 : Caractérisation du lisier de porc étudié

La caractérisation des lisiers de porc frais et prétraité a été réalisée avant de commencer les expériences. Comme prévu, l'ajout du  $\text{FeCl}_3$  et du polymère cationique au lisier frais a permis une réduction importante des différents paramètres analysés, en particulier le phosphore et les solides ont été respectivement réduits de 81 % et 96 %. Comme il a été précédemment démontré (Laridi *et al.* 2005), l'addition du coagulant dans le lisier frais a permis une solubilisation importante de magnésium. De ce fait, puisque le ratio molaire  $\text{Mg:PO}_4$  après ce prétraitement atteint 4,8:1 et que le  $\text{NH}_4$  demeure disponible en quantité importante, la précipitation de struvite et l'enlèvement de phosphore du lisier prétraité deviennent possibles sans ajout de source externe de magnésium. D'un autre point de vue, l'élimination de 96 % des solides en suspension et d'une quantité importante de DCO et de  $\text{BOD}_5$ , est favorable pour la précipitation de la struvite (Schuiling et Andrade, 1999; Burns *et al.* 2001).

### 10.4.2. Phase 2 : Expériences en mode statique

L'analyse des échantillons prélevés avant et après traitement de précipitation en mode statique a permis de noter une élimination importante du phosphore de 94 %. Ce pourcentage de diminution est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature lors des études à l'échelle pilote pour l'enlèvement du phosphore dans les eaux usées municipales et agricoles. En effet, Münch et Barr (2001) ont réussi à enlever 94 % du phosphore sous forme de struvite en ajoutant une solution de  $\text{Mg(OH)}_2$  55 % (w/w) à un effluent municipal traité de façon anaérobiose pour précipiter la struvite et enlever les phosphates. Lors d'une autre étude, Taruya *et al.* (2000) ont utilisé le procédé Phosnix et réussi à cristalliser 90 % du phosphore sous forme de struvite dans une eau usée municipale en utilisant de l'hydroxyde de magnésium comme source de magnésium pour atteindre le rapport molaire  $\text{Mg:PO}_4$  optimal lors de la précipitation de struvite. En Italie, Battistoni *et al.* (1997), travaillant sur un surnageant de digestion anaérobiose d'une eau usée municipale, ont réussi à obtenir une efficacité d'enlèvement du phosphore sous forme de struvite qui a atteint 80 % en utilisant un réacteur à lit fluidisé. En augmentant le pH, la précipitation hétérogène de la struvite (ajout de graine à quartz comme sites de nucléation) a été favorisée par aération continue ( $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) avec un temps de réaction optimal de

180 minutes. Finalement, Suzuki *et al.* (2002), lors de leur travail sur la phase liquide de lisier (tamisé à travers une grille 1,5 mm de porosité), ont réussi à précipiter 65 % du phosphore sous forme de struvite et d'hydroxyapatite en aérant l'effluent traité pendant trois heures à un débit d'air de  $13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Après de multiples rinçages à l'eau de robinet et séchage à  $40^\circ\text{C}$ , 265,8 g de précipité ont été récoltés présentant une couleur gris/blanc. Suivant la dissolution acide du précipité, les concentrations en phosphore, ammonium, magnésium et calcium étaient respectivement de  $672 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $654 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $526 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $1\,345 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Considérant ces résultats, et le rapport molaire de  $\text{PO}_4:\text{Mg}$  de 1.27:1 dans le précipité, il est évident qu'une partie du phosphore précipité a aussi réagi avec le calcium. Cependant, le rapport molaire de  $\text{PO}_4:\text{Ca}$  dans le précipité qui était de 1:2, suggère la formation d'une petite quantité d'hydroxyapatite et d'une quantité plus importante de carbonates de calcium en raison de l'alcalinité élevée ( $\sim 8\,100 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans le lisier de porc étudié. Notons que les analyses de la phase dissoute confirment cette perte de Ca.

Pour vérifier la nature du calcium dans le précipité récolté lors de notre expérience, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ont été ajoutées au précipité et une importante réaction d'effervescence a été observée, ce qui démontre la présence de carbonates, possiblement de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

Battistoni *et al.* (1997) ont déjà rapporté l'effet inhibiteur des carbonates sur la formation de la struvite et d'hydroxyapatite lors de la précipitation du phosphore dans un surnageant de boues digérées anaérobies. Dans une autre étude, Joko (1984) a rapporté que pour une alcalinité de  $550 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , l'enlèvement des phosphates n'a pas été réduit, alors qu'à une concentration initiale entre 500 et  $1\,000 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , l'alcalinité a réduit d'une manière importante l'enlèvement des phosphates sous forme de struvite.

Lors d'une étude plus récente, Battistoni *et al.* (2002) ont étudié l'effet de différents paramètres d'opération (la concentration initiale des  $\text{PO}_4$ , Ca et Mg, le pH, le temps de réaction) sur les quantités d'enlèvement du phosphore d'un surnageant de digestion anaérobie sous forme de struvite, d'hydroxyapatite et de calcite dans un réacteur à lit fluidisé. En régime continu, ils ont découvert que la proportion relative des phases minérales formées dépendait étroitement du pH, de l'alcalinité et des concentrations en phosphore à

l'entrée du réacteur. Plus la capacité tampon était élevée, plus le destin du phosphore était associé à la formation d'hydroxyapatite plutôt qu'à la struvite.

Lors d'une étude antérieure visant la précipitation de la struvite d'un effluent de lisier traité par lagunage, Westerman *et al.* (1985) ont démontré que des concentrations minimales critiques de  $30 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$  et de  $15 \text{ mg Mg} \cdot \text{L}^{-1}$  étaient nécessaires pour la formation de la struvite.

Finalement, travaillant avec des solutions pures de sels, Song et Hoffmann (2002) ont signalé que la diminution de l'orthophosphate en présence de Ca était liée à la formation du complexe aqueux  $\text{CaPO}_4$ . L'abondance de ce dernier limiterait la précipitation de phases solides minérales qui nécessite l'orthophosphate. En plus, l'augmentation des carbonates en solution entraîne une baisse de la concentration en phosphates nécessaires à la précipitation de la struvite.

Lors de notre étude, l'ajout initial du NaOH a été réalisé manuellement dans le lisier traité en utilisant un bêcher de 1 L. Il est possible que pendant cette pratique et avant la répartition du NaOH dans le volume total du réacteur, une augmentation locale importante du pH a été atteinte, ce qui aurait favorisé l'augmentation de l'indice de saturation de la calcite qui précipite à des pH au-delà de 9 en présence d'une forte capacité tampon liée aux carbonates en solution.

#### 10.4.3. Phase 3 : Étude de la cinétique de réaction en mode statique

L'analyse d'échantillons prélevés pendant une période de deux heures dans le réacteur est présentée à la figure 2.5. À partir de cette dernière, nous pouvons noter que l'augmentation du pH dans le réacteur a pris 30 minutes pour atteindre le pH désiré de 8,5. Ce serait probablement dû au volume important de lisier dans le réacteur et au temps plus long nécessaire pour une distribution complète du NaOH ajouté dans tout le volume. Cependant, l'enlèvement progressif du phosphore a été observé dès les cinq premières minutes de traitement, alors que la réduction complète a été atteinte après 40 minutes (figure 2.5). Ce temps de réaction enregistré est plus long que les 30 minutes de réaction déjà observées lors de nos travaux à l'échelle laboratoire et semi-pilote (Laridi *et al.* 2005). L'enlèvement du phosphore à la fin de cette expérience a atteint 95 % (réduction d'une concentration initiale de  $2,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  à une concentration finale de  $0,14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

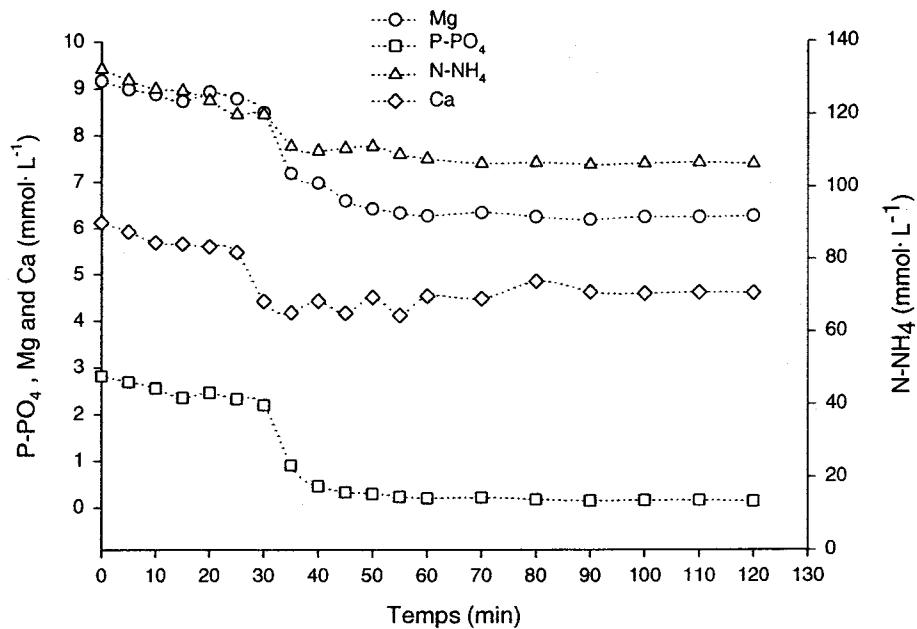


Figure 2.5 : Cinétique d'enlèvement des  $P-PO_4$ ,  $N-NH_4$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  en mode statique à l'échelle pilote.

Le temps de réaction observé dans la présente étude à l'échelle pilote est comparable ou plus court que la plupart des temps de réaction rapportés précédemment lors des études à l'échelle pilote pour la précipitation du phosphore. En effet, Münch et Barr (2001) ont rapporté que le fait d'étendre le temps de réaction de 1 à 8 h pour précipiter la struvite dans un réacteur de 143 L n'a pas eu d'effet notable sur l'enlèvement des phosphates de l'effluent traité. Les auteurs ont conclu que 1 à 2 h de temps de résidence hydraulique étaient suffisantes pour un enlèvement optimal du phosphore. Dans une autre étude, Suzuki *et al.* (2005), travaillant sur la précipitation du phosphore dans la phase liquide du lisier de porc tamisé, ont rapporté un temps de réaction de 22,3 h dans un réacteur de 3,72  $m^3$  qu'ils ont conçu. Néanmoins, l'augmentation du pH se faisant par simple aération, le changement de pH de 7,3 à 8,1 a été plus long que lors de l'ajout de NaOH, comme c'était le cas dans notre étude.

#### 10.4.4. Phase 4 : Expériences en continu sur un période de 24 h

Le traitement continu à l'échelle pilote a été réalisé en deux parties. Une première expérience où le réacteur a été alimenté pendant 24 h d'opération, et une deuxième expérience durant laquelle l'alimentation s'est étalée sur six jours avec une augmentation du débit après chaque 24 h de traitement.

Pendant le traitement continu durant 24 h, après quelques heures d'opération à un débit de  $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , une perte du précipité formé a été observée dans le surnageant sortant du réacteur principal. Cette perte est liée au débit d'alimentation élevé, ainsi qu'à l'agitation importante (300 rpm) dans le fond du réacteur, laquelle perturbait la décantation du précipité au fond. À la suite de ces observations, des ajustements ont été apportés en cours d'expérience, notamment une réduction du débit d'alimentation à  $0,6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , le déplacement en hauteur des hélices dans la tige de l'agitateur, ainsi que la diminution de la vitesse d'agitation à 250 rpm. À la suite de ces modifications, aucune perte n'a été observée dans le surnageant à la sortie du réacteur principal et l'accumulation du précipité dans le fond conique du réacteur était visible.

La figure 2.6 illustre la moyenne et l'écart-type pour les trois répétitions. La composition du lisier traité à l'entrée du réacteur était peu variable pour le Ca, Mg et P-PO<sub>4</sub>, mais il y a eu perte importante de NH<sub>3</sub> par volatilisation.

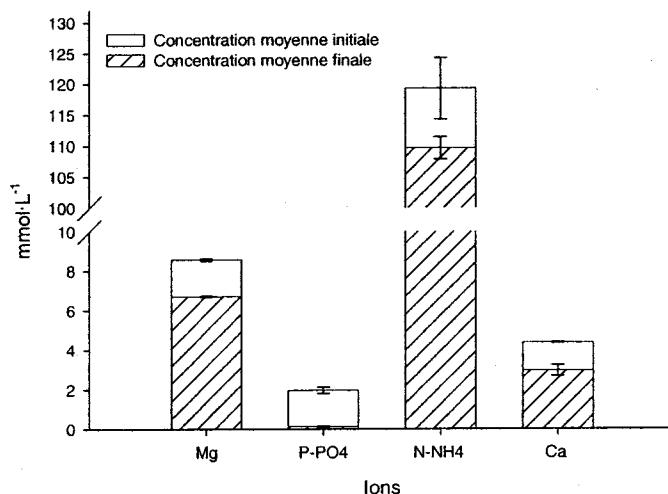


Figure 2.6 : Concentrations moyennes initiales et finales des P-PO<sub>4</sub>, N-NH<sub>4</sub>, Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> lors du traitement en continu pendant une durée de 24 h. Barres d'erreur écart-type.

L'analyse des échantillons filtrés a permis de noter une élimination importante du phosphore pour les trois expériences de traitement continu pendant 24 h. En effet, les concentrations initiales en phosphore de  $1,81 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2,13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $3,04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ont été respectivement réduites à  $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,11 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0,09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le surnageant à la sortie du réacteur. Ces réductions représentent 92 %, 95 % et 97 % du phosphore initial. Notons que plus la concentration initiale de phosphore est élevée, plus l'efficacité d'enlèvement est importante. Comme le magnésium et l'ammonium ont demeuré en excès dans l'effluent à la sortie du réacteur (figure 2.6), on peut conclure que la réaction de précipitation de la struvite a été limitée uniquement par le phosphore à l'entrée du réacteur. Ainsi, l'efficacité de l'enlèvement pourrait atteindre 98 % comme il a été précédemment démontré à l'échelle laboratoire et semi-pilote (Laridi *et al.* 2005) à condition que la concentration initiale du phosphore soit plus élevée. L'analyse des échantillons à la sortie de la colonne secondaire (S2) n'a pas démontré d'enlèvement supplémentaire significatif de phosphore (résultats non présentés) par rapport aux échantillons de la sortie (S1) du réacteur principal.

#### 10.4.5. Phase 5 : Expériences en continu sur une période de 6 jours

La comparaison des réductions de Mg, Ca et P a démontré que le traitement en continu à différents débits a permis un enlèvement quasi-constant de 80 % du P initial (figures 2.7, 12), sauf au débit de  $1.8 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$  où la concentration initiale de P était très réduite. Pour les cinq premiers débits, une étroite relation linéaire se dégage entre l'enlèvement de P et Mg permettant de calculer le rapport molaire avec grande précision ( $\text{P:Mg} = 0,62 \pm 0,06$ ,  $r^2 = 0,97$ ,  $p < 0,003$ ), alors que la relation avec l'enlèvement du Ca ( $\text{P:Ca}$ ) n'est pas du tout significative ( $r^2 = 0,001$ ,  $p = 0,94$ ). Puisque le rapport molaire est inférieur à 1, une partie du P précipité est associée à une phase solide autre que la struvite et l'hydroxyapatite, probablement du chlorure ferrique résiduel entraîné lors du traitement physico-chimique précédent. Notons que l'ordonnée positive à l'origine ( $0,67 \text{ mmol P}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0,07$ ,  $p < 0,003$ ) de la relation P:Mg précédente supporte cette interprétation. Selon l'analyse statistique des données, il n'y a pas eu de différence significative aux quatre premiers débits étudiés et à l'enlèvement du P et de Mg. Seule, l'augmentation du Ca observée au débit de  $0,8 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$  fut significative (ANOVA à un facteur) démontrant que l'efficacité d'enlèvement du phosphore n'est pas influencée par la variation du débit d'alimentation (figures 2.7, 2.8).

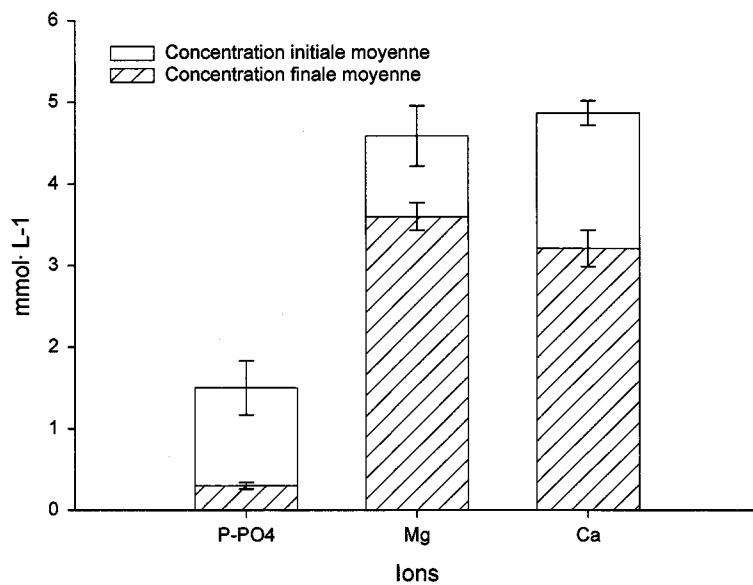


Figure 2.7 : Moyenne et écarts-types des concentrations initiales et finales des P-PO<sub>4</sub>, du Mg et du Ca à différents débits d'alimentation en continu pendant 6 jours.

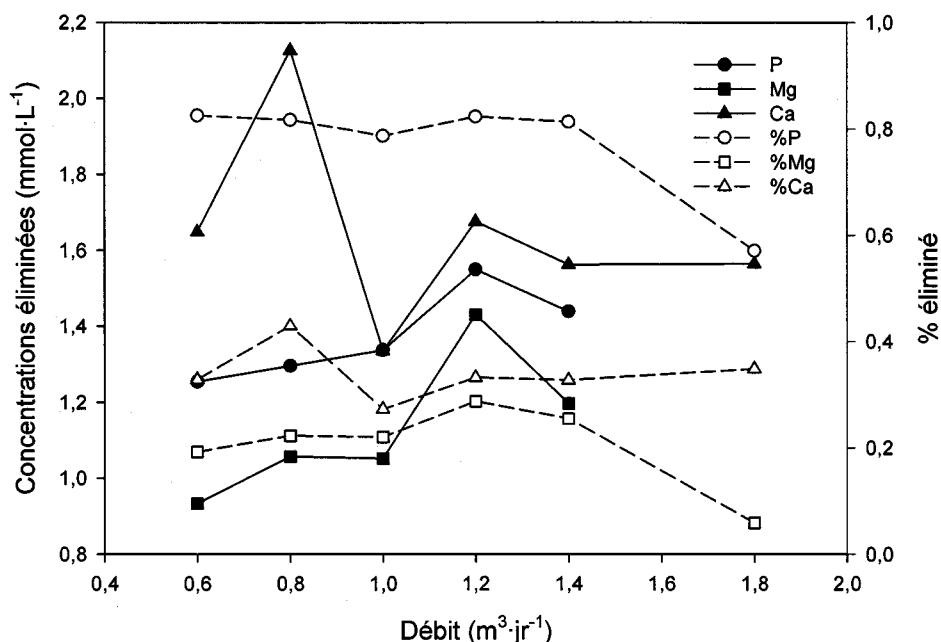


Figure 2.8 : Concentrations moyennes du P, Mg et Ca éliminées de la phase dissoute en fonction des différents débits d'alimentation à la sortie du réacteur lors du traitement continu pendant 6 jours. L'ordonnée de droite est exprimée en pourcentage par rapport aux concentrations initiales.

La concentration de calcium à la sortie du réacteur a connu une importante diminution au débit de  $0,8 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$  et une légère augmentation le jour suivant (débit  $1 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ; figure 2.8). Durant l'alimentation en continu du réacteur, il a été constaté que le pH affiché par le contrôleur de pH, qui permet d'injecter l'hydroxyde de sodium pour maintenir le pH à  $8,5 \pm 0,2$ , était sous-estimé par rapport au pH réel mesuré par un pH-mètre contrôle qui affichait un pH d'environ 7,9. Les vérifications effectuées suite à ces observations ont permis de constater une accumulation de matière colloïdale sur la sonde à pH immergée dans la zone de réaction, ce qui entraînait une fausse lecture du pH et par la suite un ajout supérieur de NaOH pour maintenir le pH à la valeur désirée. À partir de ce moment, la sonde à pH a été quotidiennement retirée du réacteur, lavée à jet d'eau (figure 2.9), recalibrée puis remise dans la zone de réaction du réacteur pour assurer une lecture représentative du pH réel de la solution.

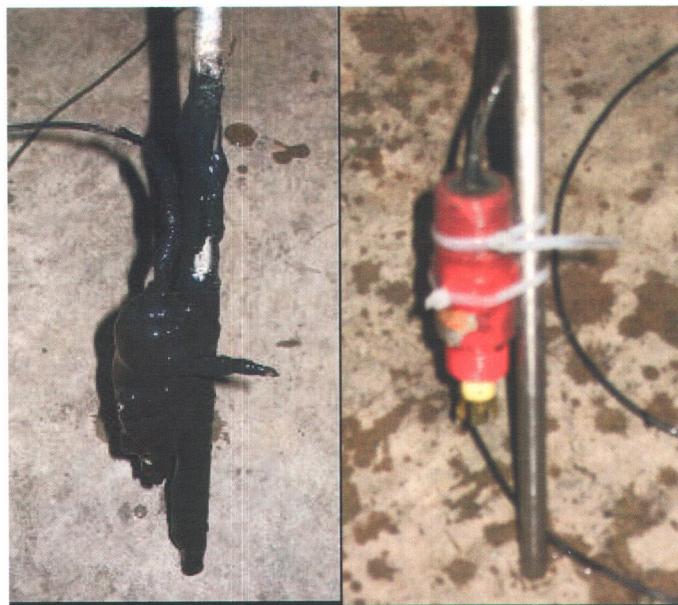


Figure 2.9 : Sonde de pH avant et après rinçage pour enlever les matières colloïdales accumulées lors du traitement en continu.

Malgré la lecture erronée du pH, et probablement la quantité élevée de NaOH injectée, l'absence de relation entre le P et le Ca éliminés suggère qu'il n'y ait pas eu de formation importante de phases minérales phosphatées (HAP :  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , OCP :

$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  aux débits étudiés. Toutefois, telle que mentionnée auparavant, l'ordonnée positive de la relation P:Mg témoigne de la présence d'un autre solide phosphaté.

Le lisier traité dans notre étude présentant une alcalinité élevée ( $\sim 8\ 000\ \text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ), il est probable que le calcium ait précipité, suite à une augmentation locale élevée du pH.

Pour notre étude, après six jours d'opération, le précipité accumulé dans le fond conique du réacteur a été récolté. En raison du long temps de résidence et du volume important de lisier traité, il a été difficile de nettoyer le précipité formé en comparaison avec les expériences en mode statique. Pour cette raison, si la struvite doit être récoltée sous une forme plus ou moins pure, un système d'enlèvement périodique du précipité devrait être prévu pour récupérer le précipité du réacteur. Suzuki *et al.* (2004) ont utilisé une grille d'acier inoxydable placé dans un réacteur pendant le traitement continu du lisier comme surface de nucléation pour encourager la précipitation de la struvite et ont découvert qu'une quantité importante de précipité a été déposée sur ce dispositif. Les auteurs ont rapporté qu'en plus de la struvite, l'hydroxyapatite a été formée dans la colonne d'aération. Cependant, en raison de la faible concentration de calcium, l'hydroxyapatite formée ne s'était pas accumulée sur la grille et a décanté dans le fond de réacteur.

Dans notre étude, la solubilisation et l'analyse chimique du précipité accumulé sur une grille en acier inoxydable placée dans le réacteur, a démontré une teneur importante de calcium en plus du phosphore et du magnésium. En effet, une phase solide de calcium aurait été formée en plus de la struvite pendant notre expérience.



## 11. Conclusions et perspectives futures

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitions concevoir un procédé efficace pour la précipitation du phosphore et de l'azote du lisier de porc. Dans une première approche, des essais sur du lisier non traité ont été réalisés. Cependant, la séparation du phosphore sous forme de struvite pure n'a pas été concluante. Afin d'obtenir en même temps un enlèvement important du phosphore tout en récupérant celui-ci sous forme de struvite, le lisier traité par coagulation/flocculation a été utilisé pour la suite des expériences. Le procédé que nous avons développé progressivement à l'échelle laboratoire, semi-pilote et pilote s'est avéré une technologie prometteuse d'enlèvement du phosphore sans ajout de source de magnésium comme il a été coutumier de faire dans les travaux antérieurs portant sur l'enlèvement et le recyclage du phosphore. Pour terminer, nous rappelons les résultats que nous avons obtenus, les limites de notre travail, ainsi que les perspectives qui seront envisageables pour une éventuelle suite du projet. En effet, les principales conclusions que nous pouvons tirer de nos travaux sont les suivantes :

- La modélisation des conditions de précipitation de la struvite par le programme d'équilibre chimique Visual MINTEQ a permis de prédire les conditions optimales de formation de la struvite. Ces conditions peuvent être reproduites au laboratoire pour des fins d'enlèvement du phosphore et de l'azote d'une solution aqueuse et pour guider les études sur le lisier de porc.
- Selon les résultats des travaux réalisés au laboratoire, il apparaît que la struvite peut être précipitée dans une solution aqueuse de sels de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$ . La précipitation est homogène et exige uniquement des conditions de sursaturation de la solution. Les cristaux formés ont été identifiés positivement par diffraction aux rayons X comme étant de la struvite.
- Dans le cas du lisier de porc, la modélisation par Visual MINTEQ indique que le potentiel de précipitation de la struvite est important en se basant sur les teneurs initiales de  $\text{P-PO}_4$ ,  $\text{N-NH}_4$  et  $\text{Mg}$  du lisier prétraité.
- Des investigations expérimentales ont démontré que le pH optimal est situé entre 8,5 et 9. La cinétique de précipitation a démontré que le temps de réaction est assez rapide pour une élimination presque complète du phosphore. Néanmoins, la composition initiale et la

concentration des ions dans l'affluent à traiter, la configuration du réacteur et les conditions expérimentales pourraient influencer la cinétique et le temps de réaction.

- Cependant, l'aération toute seule pour dégager le  $\text{CO}_2$ , n'a pas permis une augmentation importante du pH pour précipiter la struvite.
- Il a été démontré que l'augmentation de la vitesse d'agitation avait un effet favorable sur la croissance des cristaux de struvite à l'échelle laboratoire.
- La température ne semble pas avoir une grande influence sur la précipitation de la struvite. Des expériences entre 5 °C et 35 °C n'ont pas démontré de variation quant à l'enlèvement du phosphore.
- Les expériences à l'échelle semi-pilote ont permis de développer un réacteur pour précipiter la struvite. Ce dernier a été mis en route en modes statique et continu, et a permis un enlèvement important du phosphore.
- L'acidification du lisier frais par du HCl a démontré qu'il n'y a pas d'échange protonique des ions  $\text{Mg}^{2+}$  contre des ions  $\text{H}^+$ .
- Le mécanisme de solubilisation du magnésium a été étudié et il a été démontré que le Mg provient de la phase solide du lisier.
- La solubilisation du Mg a été étudiée dans des lisiers provenant de différentes fermes. Il a été démontré que le mécanisme est reproductible et universel, et que la quantité de magnésium solubilisé est proportionnelle à la quantité de fer ajouté au lisier.
- L'ajout de fer entraîne la solubilisation d'un solide phosphato-magnésique, vraisemblablement la struvite amorphe, conduisant ainsi à la précipitation de complexes phosphato-ferriques. Puisque les produits de solubilité de ces derniers sont beaucoup plus élevés, les ions  $\text{Mg}^{2+}$  passent en solution par l'effet de l'ion commun du Principe de Le Chatelier.
- Le montage d'un réacteur de 450 L a permis de traiter en mode statique un volume plus important de lisier et un enlèvement du phosphore qui a atteint 94 % pour l'effluent traité et dans les conditions expérimentales utilisées.
- Le temps nécessaire pour compléter la réaction a été plus long que lors des expériences à l'échelle du laboratoire et semi-pilote. Ceci a été attribué au volume important de lisier traité et au temps nécessaire pour ramener le pH à la valeur désirée.

- L'étude du traitement biologique de l'effluent généré par précipitation de la struvite a été réalisée. Il a été démontré que l'alimentation de la colonne par le lisier provenant de la précipitation de la struvite n'affectait pas la colonne en termes de rabattement de la DBO<sub>5</sub>, la DCO et l'azote ammoniacal.
- Finalement, une étude technico-économique exhaustive du procédé développé a été réalisée. La comparaison des flux monétaires générés par les deux scénarios considérés a démontré que le traitement en continu serait économiquement plus rentable pour l'exploitation du procédé de traitement du phosphore par précipitation de la struvite après traitement physico-chimique par coagulation/flocculation.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons conçu un prototype du procédé de précipitation du phosphore à l'échelle pilote pour répondre aux attentes du partenaire industriel (CRIQ) en vue de la commercialisation du procédé.

Pour conclure, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'utilisation du lisier prétraité provenant d'une étape de coagulation/flocculation rend difficile la tâche de prédire d'une manière précise la nature du précipité. La principale preuve de cette hypothèse est la coprécipitation de phases calciques rencontrées lors des travaux à l'échelle pilote et qui n'ont pas été observées à l'échelle laboratoire et semi-pilote. Donc, la composition du lisier à la source ainsi que le résultat de traitement par coagulation/flocculation sont deux points essentiels à prendre en considération pour obtenir un procédé efficient de précipitation de la struvite.



## 12. Références bibliographiques

- Abbona, F., Landagen, M., Boistelle, R (1982). Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberryite : effects of pH and concentration. *J. Crystal Growth* 57 : 6-14.
- Adnan, A., Koch, F.A., Mavinic, D.S (2003). Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization II : Applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter. *J. Environ. Eng. Sci.* 2 : 473-483.
- Adnan, A., D.S. Mavinic., Koch, F.A (2004). Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization : Examining the process feasibility, *J. Environ. Eng. Sci.* 2 : 315-324.
- AWWA et ASCE (1998). Water treatment plant design. Third Edition. AWWA and ASCE, McGraw-Hill, Inc, New York, NY.
- Balmér, P et Hultman, B (1988), Control of phosphorus discharges: present situation and trends, *Hydrobiologia*. 170 : 305-319.
- Barnard, J.L (1975). Biological nutrient removal without the addition of chemicals. *Water Res.* 9 : 485-490.
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F (1997). Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary result. *Water Res.* 31 : 2925-2929.
- Battistoni, P., Pavan, P., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J (1998). Phosphate removal in real anaerobic supernatants : modelling and performance of a fluidized bed reactor. *Wat. Sci. Tech.* 38 : 275-283.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandro, M., Cecchi, F (2000). Struvite crystallization : a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Res.* 34 : 3033-3041.
- Beal, L.J., Burns, R.T., Stalder, K.J (1999). Effect of anaerobic digestion on struvite production for nutrient removal from swine waste prior to land application. *Proceedings of the 1999 annual International Meeting*. ASAE Toronto, Canada.

- Benefield, L.D et Randall, C.W (1980). Biological process design for wastewater treatment. Prentice-Hall, Englwood, NL.
- Booker, N.A., Priestley, A.J., Fraser, I.H (1999). Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery. *Environ Technol.* 20 : 777-782.
- Booram, C.V., Smith, R.J., Hazen, T.E (1975). Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors. *Trans. ASAE* 18 : 340-343.
- Borgerding, J (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *J. Water Pollut. Control Fed* 44 : 813-819.
- Bouropoulos, N et Koutsoukos, P.G (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solution. *J Crystal Growth* 213 : 381-388.
- Brett, S., Guy, J., Morse, G.K., Lester, J.N. (1997). Phosphorus removal and recovery technologies. Selper Selper Ltd., London.
- Buchanan, J.R., Mote, C.R., Robinson, R.B (1994). Thermodynamics of struvite formation. *Trans. ASAE* 37 : 617-621.
- Buelna, G., Dubé, R., Michel, M.C., Turgeon, N., Bernard, Y., Lessard, P (1997). Traitement global du lisier de porc par le procédé de biofiltration BIOSOR<sup>MC</sup>-Lisier. 20<sup>ième</sup> Symposium AQTE/AESEQ, Montréal, Quebec, Canada.
- Buelna G., Dubé R., Michel M.C., Turgeon N., Bernard Y., Lessard, P (1998). Comprehensive pig manure treatment using the BIOSOR biofiltration process. *Proc. 8<sup>th</sup> Internat. Conf - RAMIRAN 98*, Rennes, France : 389-404.
- Burns, J.R et Finlayson B (1982). Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *J. Urol.* 128 : 426-428.
- Çelen, I et Turker, M (2001). Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. *Environ. Technol.* 22 : 1263-1272.
- Centre d'étude européen des polyphosphates C.E.E.P (1971). Les polyphosphates coupables ou victimes? Ed. Progil. Décines.
- Comeau, Y (1990). La déphosphatation biologique – procédés et conception, *Sciences et techniques de l'eau* 23 : 199-219.

- Cooke, G.D., Welch, E.B., Martin, A.B., Fulmer, D.G., Hyde, J.B., Shrieve, G.D. (1993a). Effectiveness of Al, Ca and Fe salts for control of internal loading in shallow and deep lakes. *Hydrobiologia* 253 : 323-335.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Peterson, S.A., Newroth, P.R (1993b). Restoration and management of lakes and reservoirs, Lewis, Boca Raton, FL.
- Couture, P., Cluis, D., Bastien, C (1988). Phosphorus removal from swine manure supernatant : precipitation efficiency. *Water Air Soil Pollut.* 42 : 353-364.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., Lester, J.N (1999). Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a material by the phosphate industry. *J. Environ. Technol.* 20 : 749-758.
- Environmental Protection Agency USEPA (1976). Process design manual for phosphorus removal. EPA 625/1-76-001a.
- Environmental protection agency USEPA (1991). A geochemical assessment model for environmental systems. Version 2.02. EPA/600/3-91/021.
- Fuhs, G.W. et M. Chen (1975). Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater. *Microb. Ecol.* 2 : 119-138.
- Fytianos, K., Voudrias, E., Raikos, N (1998). Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *Environ. Pollut.* 101: 123-130.
- Garzon-Zeniga, M (2001). Mécanismes d'enlèvement de l'azote du lisier de porc par biofiltration aérée sur tourbe. Thèse de doctorat, Université Laval, Sainte-Foy, Québec, Canada.
- Greaves, J., Hobbs, P., Chadwick, D., Haygarth, P (1999). Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: A review. *Environ. Technol.* 20 : 697-708.
- Jenkins, D., Ferguson, J.F., Menar, A.B (1971). Chemical processes for phosphate removal. *Water Res* 5 : 369-389.
- Joko, I (1984). Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method. *Wat. Sci. Tech.* 17 : 121-132.

- Kim, D.J., Chang, J.S., Lee, D.I., Han, D.W., Yoo, I.K., Cha, G.C (2003). Nitrification of high strength ammonia wastewater and nitrite accumulation characteristics. *Wat. Sci. Tech.* 47 : 45-51.
- Kopáek, J., J. Hejzlar, J., Borovec, P.P., Kotorová, I (2000). Phosphorus inactivation by aluminum in the water column and sediments: lowering of in-lake phosphorus availability in an acidified watershed-lake ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 45 : 212-225.
- Kortstee G.J.J., Appeldorn, K.J., Bonting, C.F.C., Van Niel, E.W.J., van Veen, H.W (1994). Biology of phosphate-accumulating bacteria involved in enhanced biological phosphorus removal. *FEMS Microbiol. Rev.* 15 : 137-153.
- Kurbiel J. et Rybicki S.M (1995). Analysis of integrated wastewater treatment and sludge disposal processes with chemical and biological phosphorus removal. Part I and II. *Proc of Krakow University of Technology 50<sup>th</sup> anniversary conference*. Krakow, Poland.
- Lee, J.W (1973). Tertiary treatment of combined domestic and industrial wastes. Office of research and monitoring, U.S. Environment Protection Agency, Washington, D.C. 20460.
- Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W., Koopman, B (2003). Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*. 51, 265-271.
- Lijklema, L (1980). Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 14 : 537-541.
- Lindrea, K.C. et Seviour, R.J. (2002). Activated sludge – the process. In : *Encyclopedia of Environmental Microbiology* (Bitton, G., Ed.), pp. 74-81. Wiley Scientific, New York.
- Loewenthal, R.E., Kornmüller U.R.C., Van heerden, E.P (1994). Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems. *Water. Sci. Technol.* 30: 107-116.
- Maekawa, T., Liao, C.M., Feng, X.D (1995). Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Water Res.* 29 : 2643-2650.
- Martin, G (1987). Point sur l'épuration et le traitement des effluents (eau air) : le phosphore. Vol 3. Technique et documentation, Lavoisier. Paris : 299p.

- McLaughlin, J.R., Ryden, J.C., Syers, J.K (1981). Sorption of inorganic phosphate by iron and aluminum components. *J Soil Sci* 32 : 365-377.
- Meganck, M.T.J et Faup, G.M (1988). Enhanced biological phosphorus removal from waste waters. *Biotreatment System* Vol. III. CRC press. Boca Raton. Fl.
- Miles, A et Ellis, T.G (2001). Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes. *Wat. Sci. Tech* 43 : 259-266.
- Mohajit, k., Bhattacharai, E., Taiganides, P., Yap, B.C (1989). Struvite deposit in pipes and aerators. *Biological waste* 30 :133-147.
- Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N. (1998). Review : Phosphorus removal and recovery technologies. *Sci Total Environ* 212 : 69-81.
- Münch, E.V et Barr, K (2001). Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sid-stream. *Water Res* 35 : 151-159.
- Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L., Hesterberg, D.L (2000). Struvite formation to remove phosphorus from anaerobic swine lagoon effluent. Animal, agricultural and food processing wastes. *Proc. of the 8<sup>th</sup> international symposium*. Des Moines, Iowa, pp 18-26.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Res* 30 : 3607-3614.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D (1999). Kinetics effect on preferential struvite accumulation in wastewater. *J. Environ. Eng.* 125 : 730-737.
- Owen, R (1952). Removal of phosphorus from sewage plant with lime. *Sewage Ind. Wastes.* 25 : 548-556.
- Parsons, S (2001). Struvite Precipitation. 2nd international conference on recovery of phosphates, Noordwijkerhout, Netherlands.
- Parsons, S.A et Doyle, J.D (2004). Struvite scale formation and control. *Wat. Sci. Tech.* 49 177-182.

- Prepas, E.E., Pinel-Alloul, B., Chambers, P.A., Murphy, T.P., Reedyk, S. Sandland, G., Serediak, M (2001). Lime treatment and its effects on the chemistry and biota of hardwater eutrophic lakes. *Freshwater Biol.* 46 : 1049-1060.
- Rawn, A.M., Perry Banta, A., Pomeroy, R (1939). Multiple stage sewage digestion. *Trans. ASAE* 10 : 93-132.
- Raymond, L., Comeau, Y., Riel, J.F., Brière, F.G (1991). Evaluation of the feasibility of implementing biological phosphorus removal in wastewater treatment plants, *Water Poll. Res. J. Canada* 26 : 475-494.
- Remer, D.S et Chai, L.H (1990). Design cost factors for scaling-up engineering equipment. *Chem Eng Prog*, August : 77-82.
- Rudolfs, W (1947). Phosphates in sewage treatment : Qualities of phosphates. *Sewage Works J.* 19 : 43-47.
- Schaack, F., Boschet, A.F., Chevalier, D., Kerlan, F., Senelier, Y (1985). Efficacité des stations d'épuration biologique actuelles à l'égard de la pollution phosphorée. *Sciences et techniques de l'eau* 4 : 173-181.
- Schuiling, R.D. et Andrade, A (1999). Recovery of struvite from calf manure. *Environ. Technol.* 20 : 765-768.
- Schulze-Rettmer, R (1991). The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat. Sci. Tech.* 23 : 659-667.
- Schüster, G., Heine, A (1973). Das verfahren der chemischen fällung zur elimination der phosphorverbindungen aus häuslichem abwasser. Mitteil. Des institutes für wasserwirtschaft. Herausgegeben vom Institut für wasserwirtschaft, Heft 38, Berlin, D.D.R.
- Sievers, D.M (1997). Potential reduction of struvite formation from anaerobic swine lagoon effluent by treatment in constructed wetlands. *Trans. ASAE* 40 : 803-805.
- Snoeyink, V.L et Jenkins, D (1980). Water chemistry. John Wiley and Sons. New York.

- Song, Y., Hahn, H.H., Hoffmann, E (2002). The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate. *Environ. Technol.* 23 : 207-215.
- Stumm, W et Morgan, J.J (1996). Aquatic chemistry. John Wiley and Sons. New York.
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Osada, T., Waki, M (2002). Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Res* 36 : 2991-2998.
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., Fukumoto, Y (2004). Phosphorus in swine wastewater and its recovery as struvite in Japan. International conference, struvite : its role in phosphorus recovery and reuse. 17-18 June 2004, Cranfield University, UK.
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., Fukumoto, Y (2005). Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. *Bioresour. technol.* 96 : 1544-1550.
- Taruya, T., Ueno, Y., Fujii, M (2000). Development of phosphorus resource recycling process from sewage. Poster paper, First world water congress of the IWA, Paris, 3-7 July 2000.
- Taylor, A.W., Frazier, A.W., Gurney, E.L (1963a). Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. *Trans. Faraday Soc* 59 : 1580-1584.
- Thomas, E.A (1955). Concentration of phosphate and protection of water. *Monats.Bull. Schweiz. Ver. Gas-u-Wasserfrachm.* 35 : 224-231.
- Toerien, D.F., Gerber, A., Lötter, L.H., Cloete, T.E (1990). Enhanced biological phosphorus removal in activated sludge. *Adv. Microb. Ecol.* 11 : 173-230.
- Tremblay, A (2001). Traitement biologique des eaux usées riches en nutriments provenant de l'industrie agro-alimentaires dans un réacteur biologique séquentiel. Thèse de doctorat. Institut National de la Recherche Scientifique Eau-Terre-Environnement. Université du Québec, Ste-foy, Québec, Canada.

- Tünay, O., Kabdasli, I., Orhon, D et Kolçak, S (1997). Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Sci. Technol.* 36 : 225-228.
- Ulmgren, L (1975). Swedish experiences in chemical treatment of waste-water. *J Water Pollut Control Fed.* 47 : 696-703.
- Ulrich, K.U et Pöthig, R (2000). Precipitation of aluminum and phosphate affected by acidification. *Acta Hydrochim Hydrobiol.* 28 : 313-322.
- Webb, K.M et Ho, G.E (1992). Struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), solubility and its application to a piggery effluent problem. *Wat. Sci. Tech.* 26 : 2229-2232.
- Wentzel M.C., Lötter, L.H., Loewenthal, R.E., Marais, G.V.R (1986). Metabolic behaviour of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal - a biochemical model. *Water SA.* 12 : 209-224.
- Westerman, P. W., L. M. Safley., J. C. Barker (1985). Crystalline build-up in swine and poultry recycle flush systems. In : *Agricultural waste utilization and management. Proceedings of the fifth International symposium on agricultural wastes*, ASAE, St. Joseph, MI : 613-623.
- Wrigley, T.J., Webb, K.M., Venkitachalm, H.A (1992). Laboratory study of struvite precipitation after digestion of piggery wastes. *Bioresour. technol.* 41 : 117-121
- Wu, Q et Bishop P.L (2004). Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. *J. Environ. Eng. Sci.* 3 : 21-29.
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J.N., Perry, R (1988). The removal of phosphorus during wastewater treatment. A Review. *Environ. Pollut.* 49 : 183-233.
- Zhang, Y et Prepas, E.E (1996). Short-term effects of  $Ca(OH)_2$  additions on phytoplankton biomass: a comparison of laboratory and in situ experiments. *Water Res.* 30 : 1285-1294.

**SECTION 2 : ARTICLES**



**Article 1 : Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater**

**Laridi<sup>1,2</sup>, Rachid; Auclair<sup>1,\*</sup>,Jean-Christian and Benmoussa<sup>2</sup>, Hamel**

<sup>1</sup> INRS-Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, 490, de la Couronne (Québec) G1K 9A9, Canada.

<sup>2</sup> CRIQ, 333, Franquet Sainte-Foy, Québec, G1P 4C7 Canada.

Publié dans Environmental Technology, 2005, **26**(5), 525-536.



## 1. Résumé

Pour réduire les concentrations des matières en suspension à l'entrée des biofiltres, le lisier de porc décanté a été pré-traité par coagulation au chlorure ferrique et flocculation par un polymère cationique. Ce traitement a causé une accumulation spontanée de la struvite en aval de ce processus de séparation. Utilisant ce lisier prétraité, des travaux pour précipiter la struvite ont été effectués en fonction du pH à l'échelle du laboratoire et pilote en mode statique et en continu. Un temps de réaction optimal de 30 minutes a été établi pour la précipitation de la struvite dans ce lisier de porc prétraité au pH de 8,5, réduisant au minimum la coprécipitation de minéraux interférents. L'ajout de chlorure ferrique dans le lisier frais a permis une solubilisation importante du magnésium, de telle sorte qu'aucune source complémentaire externe de magnésium n'a été nécessaire pour la précipitation de la struvite. L'aération seule n'a pas été suffisante pour une augmentation significative de pH, en conséquence, l'ajout d'une base a été obligatoire pour l'ajustement du pH. La diffraction aux rayons X a révélé que la seule phase cristalline formée était la struvite. L'enlèvement des phosphates et de l'ammonium a atteint 98 % et 17 % respectivement lors des expériences d'échelle de laboratoire. À l'échelle pilote, l'élimination a atteint 99 % et 15 % des phosphates et de l'ammonium aussi bien en mode statique qu'en alimentation continue ( $TRH=1h$ ).

*Mots clés : lisier de porc, coagulation/flocculation, phosphates, ammonium, magnésium, struvite.*



## 2. Abstract

To reduce the suspended solids load to a trickling filter installation, raw swine effluent was pre-treated with ferric chloride and a cationically charged polyacrylamide coagulant resulting in unexpected struvite accumulation downstream of this post-separation process. Using this pre-treated swine manure, struvite precipitation studies were carried out as a function of pH at laboratory and pilot batch and continuously operated scales. An optimal reaction time of 30 min was established for struvite precipitation in the pre-treated swine wastewater at pH 8.5, minimizing the co-precipitation of interfering minerals. Ferric chloride addition resulted in magnesium solubilization, such that no external additional source of magnesium was required for struvite formation. Aeration alone did not result in significant pH increases, so base addition was required for pH adjustment. X-ray diffraction revealed that the only crystalline phase produced was struvite. Removal of phosphate and ammonium attained 98% and 17% respectively in laboratory scale experiments. At the pilot-scale, removal attained 99% and 15% of phosphate and ammonium in both batch and continuously ( $HRT=1h$ ) operated reactors.

*Key words:* *swine, coagulation/flocculation, phosphates, ammonium, magnesium and struvite.*



### 3. Introduction

Spontaneous accumulation of struvite MAP (Magnesium Ammonium Phosphate hexahydrate  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) in wastewater treatment systems is widely documented in the literature. Early studies reported struvite obstruction in post-digestion sludge supernatant lines and recycling facilities [1,2]. Severe struvite precipitation in wastewater treatment occurs primarily in plants operating anaerobic digesters due to the release of ammonia, phosphates, and magnesium upon solids degradation [3,4]. In addition, the pH of anaerobic digestion and post-digestion processes is generally higher and more suited for struvite precipitation, than the pH of the preceding treatment phases. Consequently, struvite deposits can clog pipes, pumps and freeze valves, causing capacity loss by compromising process control and the performance of sludge and supernatant conveyance systems [5]. Elevated costs incurred with pipeline and pump replacements [2,4] led to the development of several control strategies involving chemical prevention [6] or acidic dissolution [7].

Given that struvite displays excellent slow-release fertilizer qualities in controlled greenhouse experiments [8,9], recent studies have focused on recovery strategies [10,11]. An additional advantage is that the recovered struvite can be exported from ecosystems where agricultural soils are saturated with phosphorus, alleviating eutrophication problems in adjacent receiving waters.

Most studies have recovered struvite from anaerobically digested sludge streams [12,13]. However, other waste streams such as those found in animal waste facilities, may provide optimal conditions for struvite recovery if the chemistry of the waste liquors is favorable to struvite supersaturation.

Struvite formation has been reported in a pig waste plant [14], and several studies have successfully precipitated struvite from anaerobically digested swine wastewaters following Mg amendment and pH adjustment with NaOH [15,16]. Struvite has been precipitated using raw swine waste from a primary holding pond (3.5% total solids and  $21\ 000\ mg\ l^{-1}$  COD) and a secondary holding pond (11.7% total solids and  $54\ 000\ mg\cdot L^{-1}$  COD), after adding  $MgCl_2$  and NaOH to attain pH 9.0 [17].

Although anaerobic digestion is an economical process for the treatment of swine wastewater, the kinetics is slow and treatment of odorous air-borne volatile acids is difficult.

Nuisance odors cause significant social conflicts in areas with large swine production facilities such as in the Eastern Townships in Quebec.

Trickling filters, presenting a suitable carbon source (i.e. peat) are advantageous for combined swine waste and odor treatment, provided the solids load can be reduced to prevent bed clogging [18,19]. Trickling filter performance lifetimes can be extended by reducing the suspended solids and colloidal-size organic matter load through a solid/liquid separation process involving coagulation and flocculation of the raw swine wastewater [20]. The solid fraction can be readily composted and the liquid fraction further decomposed in the trickling filter. Unexpected struvite formation in the post-separation conduits feeding the trickling filter stimulated this investigation.

We present a novel approach of struvite recovery from the liquid fraction of swine wastewater, which does not require external Mg amendment. Following a solid/liquid separation step, using a coagulant and flocculent, we specifically examined the removal kinetics of soluble reactive phosphorus, magnesium and ammonium, through struvite precipitation at both laboratory and pilot scales. The optimal reaction time and pH for struvite formation were determined and we explored aeration as a method to increase pH without base addition.

#### **4. Materials and methods**

We obtained swine wastewater, pretreated as described below, from the Viaporc swine farm located in the Eastern Townships (St. Isidore-de-Beauce), Quebec, Canada. This installation utilizes a sequential coagulation/flocculation and trickling filter process to simultaneously treat ambient air and liquid manure originating from indoor swine rearing facilities [21]. To prevent fouling of the filter bed (peat), passive settling, and coagulation/flocculation are applied to the raw swine effluent to reduce the suspended solids load. During the coagulation step, slurry obtained from a settling tank is continuously and vigorously mixed with ferric chloride solution (32%  $\text{FeCl}_3$ , Eaglebrook Inc., Varennes, QC, Canada) at a rate of  $2.13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  and to promote flocculation, a soluble cationic polymer (LPM 6952, LPM Technologies Inc.) was added at a rate of  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  from a concentrated solution in a tank ( $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). The solid/liquid separation occurs in a settling tank with a continuous surface skimmer, which removes the solid fraction to a composting unit. The liquid fraction exits the bottom of the tank and is sent to the trickling filter. The total transit

time from the swine liquor settling tank to the separation tank is ~45 seconds. Pre-treated swine wastewater (PSWW) was sampled from a valve as it exited the bottom of the separation tank and stored in 50 L polyethylene tanks at 4°C. Prior to our experiments, the liquor was brought to room temperature.

#### **4.1. General analytical procedures**

To reduce filter clogging while sampling the dissolved phase, the liquor was passed through a series of four glass fiber filters (2.1 µm, 1.2 µm, 0.8 µm and 0.45 µm) attached to a syringe sampler. Soluble reactive phosphate and ammonium concentrations were analyzed by flow injection colorimetry using a Lachat QuikChem® autoanalyser. Magnesium was measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (Varian Vista, axial torch). Analyses for total solids (TS), suspended solids (SS), total alkalinity (as CaCO<sub>3</sub>), and chemical oxygen demand (COD) were carried out according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> edition [22].

#### **4.2. Laboratory batch struvite precipitation kinetics and optimal pH in PSWW**

Preliminary experiments to precipitate struvite using raw swine wastewater were attempted in jar tests. Due to the stoichiometric deficiency of soluble magnesium, we added appropriate amounts of MgCl<sub>2</sub> to attain different Mg:PO<sub>4</sub>-P ratios of 1:1, 1.2:1 and 1.4:1 to favor struvite precipitation. The pH was increased to 8.50±0.02 by 1N NaOH addition and the solution was stirred at 165 rpm for 30 min. After a settling period of 30 min, the supernatant was centrifuged at 4000 rpm for 15 min, filtered as described above and analyzed for soluble PO<sub>4</sub>-P, NH<sub>4</sub>-N and Mg.

For all further experiments described below, pre-treated swine wastewater (PSWW) was used. Struvite precipitation experiments were conducted in a continuously stirred 2 L reactor (Multigen™, Model F-2000, New Brunswick Scientific, Co. Inc. USA). After pH adjustment (8.50±0.02), 1 L of the liquor was stirred at 165 rpm for 30 min. Thereafter, a period of passive settling ensued for 30 min, and the supernatant was siphoned off through the top of the reactor to minimize disruption of the precipitate. An aliquot was taken from the supernatant, filtered immediately through a series of filters as described previously, and acidified to 1% final acid concentration using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for PO<sub>4</sub>-P and NH<sub>4</sub>-N analysis, and HNO<sub>3</sub> for Mg analysis. This halted the precipitation reaction and allowed measurement of

the residual  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{Mg}$  in the aqueous phase. The decanted precipitate was rinsed copiously in ultrapure (resistivity  $\geq 18 \text{ M}\Omega$ ) water to remove adsorbed impurities, dried, ground to a fine powder (38-45  $\mu\text{m}$ ), mounted on a support, and identified using a Rigaku Rotaflex diffractometer (XRD) using a copper anode for sample irradiation. The signal was swept from  $2^\circ$  to  $80^\circ$  at  $0.05^\circ$  intervals. The detection limit depends on the crystalline phases present in the sample and was approximately 2%.

For the kinetic experiment, the reactor was sampled prior to stirring and pH adjustment ( $8.50 \pm 0.02$ ) and immediately following this step. Thereafter, to follow the time course of  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{Mg}$  concentrations in the supernatant, sub-samples were withdrawn at 15 min intervals, immediately filtered, acidified and stored at  $4^\circ\text{C}$ . The experiment was terminated after 3 hours.

As an alternative to  $\text{NaOH}$  addition, an attempt was made to increase pH through aeration and degassing of  $\text{CO}_2$ , as carried out successfully by other authors [12,23]. The PSWW (1 L) was aerated during 4h at a flow rate of  $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Aliquots were taken after 1 and 2 hour aeration to evaluate residual magnesium, phosphate and ammonium concentrations. After 4 hours aeration, the pH had not increased sufficiently; so  $\text{NaOH}$  was added to reach the optimal pH ( $8.50 \pm 0.02$ ) to induce struvite precipitation. After base addition, the reaction continued during 30 min, and then allowed to settle for an additional 30 min.

To deduce the optimal pH for struvite precipitation in our liquor, and prevent the possible co-precipitation of interfering minerals in PSWW, an experiment was run in a series of 2 L beakers. In each vessel, 1.5 L of PSWW was added, stirred, and the pH was adjusted in 0.5 unit increments over the range 6.3 (initial pH) to 12 and the reaction terminated after 30 min. The solutions were allowed to settle for a further 30 min and aliquots were obtained for residual  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{Mg}$  concentrations. The resulting precipitates were cleaned, dried and selected samples were analyzed by XRD.

#### 4.3. Pilot-scale batch reactor (PSBR)

In order to scale-up our laboratory struvite precipitation system, a pilot-scale batch reactor (PSBR) was developed. The design of the apparatus consisted of two Plexiglas columns one inside the other. This configuration allowed a reaction zone in the inner column (10.8 cm of diameter), and a settling zone in the outer column (15.2 cm), enabling the recovery of formed precipitate from a conical bottom after a settling period (Figure 2.1.1).

For the pilot batch scale experiment, the reactor was operated without the internal column. The apparatus was filled with 15 L of PSWW, agitation was begun, and the pH adjusted to  $8.5 \pm 0.2$  using 1N NaOH. The reaction proceeded over 30 min at a temperature of  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . After turning off the agitation, the formed precipitate was allowed to settle over a 30 min period. The precipitate was recovered from the bottom of the apparatus and the supernatant was sampled, filtered, acidified and preserved for analysis of P-PO<sub>4</sub>, Mg and N-NH<sub>4</sub>.

#### **4.4. Continuously operated pilot scale reactor (COPSR)**

In the case of the continuously operated pilot scale reactor, the apparatus was also filled with 15 L of PSWW without use of the internal column and operated as previously described during 30 min at 165 rpm agitation and pH adjustment to 8.5. Then, the internal column was installed and the apparatus fed through the top of the column using a peristaltic pump at a flow rate of  $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  to obtain a reaction time of 30 min. Using a pH controller, the pH was stabilized near  $8.5 \pm 0.2$  by periodic NaOH addition.

Due to the precipitate ascending within the settling zone, the flow rate was decreased to  $15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , which prolonged the hydraulic residence time to 60 min. This allowed complete precipitate settling and the system was operated until exhaustion of the input medium (PSWW), which occurred after 4 h 50 min.

Under these steady-state conditions, the supernatant was sampled for analysis of residual concentrations of phosphates and ammonium after 0.5 h, 2 h, and 3 h and at the end of the experiment.

The settled precipitate was rinsed in deionised water two to three times to remove impurities, dried at  $40^\circ\text{C}$  for 48h and analysed using XRD analysis for struvite identification. The recovered struvite was a fine powder with a white/grey color.

#### **4.5. Struvite crystal size distribution**

In order to compare size distribution of recovered struvite with published values, struvite crystals were sieved through Nitex sieves with pore size between 600 and 75 $\mu\text{m}$ . Based on the crystal weight retained by a given sieve pore size, the percent struvite size distribution was determined.

To verify the precipitate chemical stoichiometry and purity of struvite produced in the PSWW, 0.5 g of precipitate was dissolved in 50 mL of 2N HCl and heated during 30 min

[24]. The solution was filtered (Millipore 0.45  $\mu\text{m}$ ), and analyzed as described above to determine  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  and Mg percentage composition. We also measured Cu, Cd and Zn concentrations by ICP to assess possible trace metal contamination.

## 5. Results and discussion

### 5.1. Struvite Precipitation in PSWW

Due to elevated concentrations of total and suspended solids and high COD (Chemical Oxygen Demand) in raw SWW precipitated struvite was difficult to distinguish from considerable amounts of colloidal organic matter, resulting in difficult recovery. Although some reduction of  $\text{PO}_4\text{-P}$  and  $\text{NH}_4\text{-N}$  reduction was noted (results not shown), our aim was to recover struvite with maximum purity, so the use of raw SWW was not further explored.

Upon treatment with the coagulant and flocculent of different samples of raw swine wastewater from the same farm obtained over a 3 months period, the average chemical composition of the raw and PSWW revealed major differences. Total and suspended solids, chemical oxygen demand and phosphate were greatly reduced, while Mg was increased (Table 2.1.1). With respect to struvite formation, ammonium and magnesium were in large excess relative to phosphate; the  $\text{PO}_4\text{-P}$ : Mg molar ratio in the PSWW attained  $\sim 1:2.9$  so residual Mg was present once  $\text{PO}_4\text{-P}$  had become exhausted.

Sodium hydroxide addition to increase the pH resulted in the removal of phosphate and ammonium in the PSWW without addition of magnesium (Figure 2.1.2). In this specific experiment, the percentage removal reached 98%, 64% and 17% reduction for  $\text{PO}_4\text{-P}$ , Mg and  $\text{NH}_4\text{-N}$ . After NaOH addition, the pH remained stable throughout the experiment, and decreased only slightly toward the end to 8.4. Soluble iron remained the same before and after treatment, but calcium decreased slightly suggesting the possible formation of minor meta-stable amorphous calcium minerals, which were not sufficiently aged (i.e crystallized) to be detected by XRD analysis. As shown in Figure 2.1.3, the main crystalline phase present was struvite.

Since pre-treatment by coagulation and flocculation appeared to solubilize considerable magnesium, determining the origin of this Mg release was important to elucidate the underlying mechanism. We first confirmed that it was not a contaminant of the ferric chloride and polymer stock solutions. Then, samples were obtained at the farm, at different points along the pre-treatment unit. Magnesium increased immediately following ferric chloride

addition, and remained unchanged following the flocculent addition. In the laboratory, sequential additions of  $\text{FeCl}_3$  to RSWW confirmed our field observations (Fig. 2.1.4). Further work is underway to further elucidate this mechanism of magnesium solubilization.

This pre-treatment of raw swine wastewater also allowed the reduction of organic matter, total (TS) and suspended solids (SS) reducing surface ion complexation and allowing precipitate formation, relatively free of adsorbed contaminants such as organic acids [17]. Previous work demonstrated that suspended solids begin to interfere with struvite precipitation at concentrations near  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [25].

Our results are in contrast to those reported with other wastewater effluents used previously to precipitate struvite, which generally require an exogenous source of Mg. In an other study [26],  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{MgCl}_2$  were added as a source of phosphate and magnesium respectively to attain a  $\text{NH}_4\text{-N}:\text{PO}_4\text{-P}:\text{Mg}$  of 1.0:0.6:0.9 and struvite was precipitated in centrifuged swine wastewater. The ammonium and phosphorus removal amounts were between 79-87% and 40-88%, respectively. By increasing pH with 1M NaOH and adding  $\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  as a source of Mg, to an anaerobic swine lagoon effluent, a solubility curve for struvite formation over the pH range 7.5 to 9.5 was developed [16]. The authors were able to precipitate struvite in this swine effluent by adding  $\text{MgCl}_2$  to reach a Mg:P molar ratio of 1.6. The percentage of phosphorus removal attained 62 to 95% in this study.

In further investigations, centrifuged anaerobically treated municipal effluent was amended with 55% (w/w)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  solution to provide an Mg:P molar ratio of 1:1.3 in order to precipitate struvite and remove phosphates in a continuously operated pilot-scale MAP (magnesium ammonium phosphates) reactor [13]. To support the Mg addition, the authors demonstrated experimentally that below a certain magnesium concentration, the phosphorus removal performance of the reactor rapidly decreased.

Finally, the feasibility of using bittern (a by-product of salt manufacture) as a low cost source of magnesium ion, to precipitate struvite and remove nitrogen and phosphorus from biologically treated swine wastewater (activated sludge process), was examined [27]. Bittern was added firstly over a dosage range of 0 to 0.18%, and subsequently increased to 1% of treated swine volume. Phosphate removals were comparable amounting to 76%, 75% and 81%, using bittern,  $\text{MgCl}_2$  and seawater respectively as reported by the authors.

Thus, with respect to struvite formation, most wastewater effluents appear to be limited by magnesium concentration. Phosphate removal in the present study was comparable or higher than most published investigations on struvite precipitation from different wastewater effluents with magnesium addition (Table 2.1.2).

### **5.2. Time Course of Struvite Precipitation in PSWW**

The time course experiment focused on determining the residence time needed to precipitate struvite and achieve an optimal removal of  $\text{PO}_4\text{-P}$  and  $\text{NH}_4\text{-N}$  in PSWW. The time required to remove the highest percentage of nutrients was attained after 30 min (Fig. 2.1.5), although precipitation may have commenced earlier, since 15 minutes were required for complete mixing and pH stabilization. Increasing the reaction time from 30 to 180 min did not increase struvite precipitation, and there was no further significant nutrient removal. There was no evidence of re-dissolution observed over this period. Our reaction time was shorter than the 1 h reaction time established for struvite precipitation in swine manure [26], and was comparable to the 20 to 30 min reaction time observed in anaerobic swine lagoon effluent [16]. In other work, a 30 min reaction time for struvite recovery was reported in a pilot plant using calf manure. In contrast, other studies concluded that most nitrogen and phosphate removal occurred over the first minute after adding a source of magnesium to swine wastewater [27]. Similar results were reported earlier [30], showing that increasing reaction time between 1 and 180 min had a negligible effect on struvite precipitation. Thus, struvite precipitation is relatively rapid and can be easily integrated in a farm swine treatment process.

### **5.3. Aeration of PSWW as a Method of Increasing pH.**

When Mg is present in excess, pH is the main driving variable for the formation of struvite. Increases in pH without the addition of base would be desirable to offset economic costs. Degassing of  $\text{CO}_2$  was attempted by aeration of the PSWW to increase pH. Aeration over 4 h did not result in significant pH elevation and no struvite formation was detected in the solution at the final pH of 6.8. However, extended aeration resulted in considerable oxidation of soluble iron, which precipitated along with adsorbed cations including magnesium prior to pH adjustment. Thus, addition of NaOH to increase pH was necessary to initiate struvite formation, possibly due to the higher buffering capacity of our liquor. Only after NaOH addition was removal of phosphates observed;  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  and Mg attained 73%, 68%

and 13% respectively (Fig. 2.1.6). A comparison of molar ratios suggests that there was NH<sub>3</sub> loss to the atmosphere, as has been observed in previous studies [31, 32].

In contrast to our study, increasing the pH of anaerobically digested sludge supernatant from 7.9 to ~8.3-8.6 by air stripping and CO<sub>2</sub> evasion only has been a successful approach [12]. Here, the initial supernatant alkalinity was low (1430 mg CaCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup>) and attributed by the authors to the large effluent flow rate, and the diluting effect of belt press washing. Working with swine manure, [33] found that with both intermittent (on and off every two hours) and continuous daily aeration, the pH increased by about one unit, from 6.5 to 7.5. Finally, [23] conducted experiments to precipitate minerals (struvite, hydroxyapatite) from raw swine wastewater by aeration to increase pH and settling of formed crystals. The authors reported a pH increase from 7 to 8 after 0.5 h of aeration and to pH 8.5 after 3 h, but there was no reference to the buffering capacity of their medium.

#### **5.4. Effect of pH on Struvite Precipitation in PSWW**

Between pH 7 and 9, struvite was the only crystalline precipitate detected by XRD analysis (Table 2.1.3). Beyond pH 9, struvite continued to precipitate, but so did traces of calcite, accounting for the decrease in calcium concentration (Fig. 2.1.7). Thus, for pH greater than 9, the removal of the nutrients continues but not only in the form of struvite. At pH 10.5 calcite is as readily detected as struvite. At pH 11, traces of dolomite CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were found. Some ammonium appeared to have been lost to the gas phase (as NH<sub>3</sub>) at elevated pH. Traces of sylvite (KCl) and halite (NaCl) were also found in the precipitate obtained at pH 11.5. Consequently, our pH was maintained below 9 to insure the precipitation of relatively pure struvite. Struvite precipitation studies in leather tanning wastewater revealed an optimal pH between 8.5 and 9.3 [34], and maximal removal of phosphates from anaerobic swine lagoon effluent was noted in a pH range of 8.5 to 9.

#### **5.5. Pilot-scale batch reactor**

The analysis of residual phosphates and ammonium, in the constructed reactor after settling, revealed a 99% and 15% removal of phosphates and ammonium respectively. From the chemical composition of PSWW (Table 2.1.4), the PO<sub>4</sub>-P: Mg molar ratio in the PSWW attained ~1:3, so as before, Mg was in excess relative to phosphates, and there is potential to remove even greater amounts of phosphate in the form of struvite. Several processes have been developed at bench and pilot scale to recover struvite from

wastewater. The majority of these processes usually induced struvite precipitation by enhancing pH and adding a Mg source. In this regard, magnesium hydroxide has been employed to both increase Mg and pH to achieve 90% phosphorus removal [35]. Using a pilot plant reactor based on the same principles as the Phosnix process of Unitika Ltd, magnesium hydroxide slurry was added to obtain a Mg:P ratio of 1.3 allowing a soluble phosphorus removal of 94% with a 1 to 2 h reaction time [13].

### **5.6. Continuously operated pilot scale reactor**

Using a continuously operated pilot scale reactor, the concentration of phosphate and ammonium decreased rapidly over the first 30 minutes and remained low over the experiment duration (Fig. 2.1.8). Removed nutrients amounted to 98% and 15% for phosphate and ammonium respectively and the recovered precipitate was identified as struvite by XRD. The crystal size distribution by weight was 3% for the  $>125\text{ }\mu\text{m}$  pore size fraction, 11% for the  $>100\text{ }\mu\text{m}$  pore size fraction and 86% for the  $>75\text{ }\mu\text{m}$  pore size fraction. Harvested struvite with a mean crystal size greater than 3.5 mm. Using the concept of 'crystal retention time', with residence time extending from 6 to 17 days, struvite with a mean crystal size greater than 3.5 mm has been obtained [11]. By seeding a reactor with 500 g of crushed and sieved (1mm) struvite deposit removed from a pipe, heterogeneous nucleation allowed a crystal size of 110  $\mu\text{m}$  [13]. Future experiments in our laboratory will be undertaken to study the effect of vigorous turbulence in the reactor and long residence times on the size of the struvite crystals.

### **5.7. PSWW struvite characterization**

Re-dissolution of the precipitate and chemical analysis of the solution showed a close correspondence between theoretical and calculated percentage weight composition confirming that struvite is the precipitate formed in PSWW, and contamination by other heavy metals was negligible (Table 2.1.5).

## **6. Conclusion**

Struvite precipitation and nutrient (P&N) removal from the liquid fraction of pre-treated swine wastewater occurs without requiring an external source of magnesium. Laboratory experiments were able to remove 98% of  $\text{PO}_4\text{-P}$  and 17% of  $\text{NH}_4\text{-N}$ . The optimal reaction time was 30 min, and a reaction  $\text{pH}<9$  allowed struvite formation, minimizing interference

from co-precipitating minerals. Scale-up of the process was done successfully and allowed removal of 99% and 15% of phosphates and ammonium respectively in a batch reactor. Experiments with a continuously operated reactor were able to remove 98% of  $\text{PO}_4\text{-P}$  and 15% of  $\text{NH}_4\text{-N}$ . While, it is true that the use of ferric salts removes a significant quantity of phosphorus, which limits the quantity of struvite, their use drastically lowers the suspended solids (SS) of the raw swine wastewater, which facilitates the production of rather pure struvite. In our study, the amounts of added  $\text{FeCl}_3$  were governed by levels of suspended solids targeted to prevent fouling of the trickling filter in the experimental treatment unit. Our work suggests that coupling solid/liquid separation and trickling filter technologies is efficient at not only lowering COD and  $\text{BOD}_5$  of swine effluents, but also allows simple, rapid and efficient recovery of struvite, without magnesium addition, greatly reducing phosphate release to the environment.

## 7. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support for this project from *Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ)* and an Industrial Research Fellowship granted to RL by the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT)*.

## 8. References

1. Rawn, A.M. Perry Banta, A and Pomeroy, R, Multiple stage sewage digestion. *Trans. ASAE*, 105, 93–132 (1939).
2. Borgerding, J., Phosphate deposits in digestion systems. *J. Water Pollut. Control Fed*, 44, 813-819 (1972).
3. Buchanan, J.R., Mote, C.R., Robinson, R.B, Thermodynamics of struvite formation. *Trans. ASAE*, 37, 617-621 (1994)
4. Ohlinger, K. N., Young, T. M. and Schroeder, E. D, Predicting struvite formation in digestion. *Water Res*, 32, 3607-3614 (1998).
5. Neethling, J.B and Benisch, M, Struvite control through process and facility design as well as operation strategy. *Water Sci. Technol*, 49, 191-199 (2004).

6. Mamais, D., Pitt, P.A., Cheng, Y.W., Loiacono, J. and D. Jenkins, Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water. Env. Res*, 66, 912-918 (1994).
7. Williams, A.E and Ellis, T.G, Recovery of nitrogen and phosphorus as struvite from anaerobically digested wastes. *Water Resources and the Urban Environment*. Proceeding of the ASCE 1998 national conference on environmental engineering, Jun 7-10, Chicago, Illinois, 161-166 (1998).
8. Bridger, G.L., Salutsky, M.L. and Starostka, R.W, Metal ammonium phosphates as fertilizers. *J. Agric. Food. Chem*, 10, 181–188 (1962).
9. Lunt, O.R., Kofranek, A.M., Clark, S.B, Availability of minerals from magnesium ammonium phosphates. *J. Agric. Food. Chem*, 12, 497–504 (1964).
10. Doyle, J.D and Parsons, S.A, Struvite formation, control and recovery. *Water Res*, 36, 3925-3940 (2002).
11. Adnan, A., Koch, F.A. and D.S. Mavinic, Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization-II. Applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter, *J. Environ. Eng. Sci*, 2, 473-483 (2003).
12. Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F, Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals : preliminary result. *Water Res*, 31, 2925-2929 (1997).
13. Münch, E.V., Barr, K, Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side-stream. *Water Res*, 35, 151-159 (2001).
14. Mohajit, k., Bhattarai, E., Taiganides, P., Yap, B.C, Struvite deposit in pipes and aerators. *Biological waste*, 30, 133-147 (1989).
15. Wrigley, T.J., Webb K.M and Venkitachalm, H, A, laboratory study of struvite precipitation after digestion of piggery wastes. *Bioresour. Technol*, 41, 117-121 (1992).
16. Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L., Hesterberg, D.L, Struvite formation to remove phosphorus from anaerobic swine lagoon effluent. Animal, agricultural and food processing wastes. *Proc. of the 8<sup>th</sup> international symposium*. Des Moines, IOWA, 18-26 (2000).

17. Burns, R.T., Moody, L.B., Walker, F.R and Raman, D.R, Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. *Environ. Technol.*, 22, 1273-1278 (2001).
18. McLellan, J.K and Rock, C.A, The application of peat in environmental pollution control : A review. *Int. peat J.*, 1 : 1-14 (1986).
19. Viraraghavan, and Ayyaswami, A, Use of peat in pollution control : a review. *Can. J. Civ. Eng.*, 14 : 230-233 (1987).
20. Aguilar, M.I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A and Ortúñoz, J. F, Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Res.*, 36, 2910-2919 (2002)..
21. Buelna, G., Dubé, R., Michel, M.C., Turgeon, N., Bernard, Y and Lessard, P, Traitement global du lisier de porc par le procédé de biofiltration BIOSOR<sup>MC</sup>-Lisier. 20<sup>e</sup> Symposium AQTE/AESEQ, Montréal (1997).
22. APHA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup> edition. *American Public Health Association*, Washington D.C (1998).
23. Suzuki, K., Tanaka, Y., Osada, T and Waki, M, Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Res.*, 36, 2991-2998 (2002).
24. Battistoni, P., Pavan, P., Cecchi, F and Mata-Alvarez, J, Phosphate removal in real anaerobic supernatants: modelling and performance of a fluidized bed reactor, *Water Sci. Technol.*, 38, 275-283 (1998).
25. Schuiling, R.D., Andrade, A, Recovery of struvite from calf manure. *Environ. Technol.*, 20, 765-768 (1999).
26. Maekawa, T., Liao, C.M., Feng, X.D, Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor following by ammonium crystallization process. *Water Res.*, 29, 2643-2650 (1995).
27. Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W., Koopman B, Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, 51, 265-271 (2003).

28. Beal, L.J., Burns, R.T and Stalder, K.J, Effect of anaerobic digestion on struvite production for nutrient removal from swine waste prior to land application. *Presented at the 1999 ASAE Annual International Meeting*. Paper No. 994042. ASAE, St. Joseph, MI (1999).
29. Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P and Parsons, S.A, Potential of phosphorus recovery by struvite formation. *Water Res*, 36, 1834-1842 (2002).
30. Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N, Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Res*, 35, 4191-4199 (2001).
31. Çelen and Türker, M, Recovery of ammonia from anaerobic digester effluents. *Environ. Technol*, 22, 1263-1272 (2001).
32. Çelen, I., Burns, R.T., Robinson, R.B., Raman, D.R., Moody, L.B and Buchanan, J.R, Reduction of dissolved reactive phosphorus from swine wastewater via struvite precipitation : Influence of pH changes an Mg addition. International conference, Struvite : Its role in phosphorus recovery and reuse. 17-18 June, Cranfield university, England (2004).
33. Zhu, J., Luo, A and Ndegwa, P.M, Raising pH by low-level aeration for swine manure soluble phosphorus removal. *Trans. ASAE*, 44, 391-396 (2001).
34. Tünay, O., Kabdasli, I., Orhon, D and Kolçak, S, Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Sci. Technol*, 36, 225-228 (1997).
35. Salustsky, M.L., Dunselt, M.G., Ries, K.M and Shapiro, J.J, Ultimate disposal of phosphate from wastewater by recovery as fertilizer. *Effluent Water Treat*, 22, 509-519 (1972).

**List of figures**

Figure 2.1.1 : Pilot-scale batch reactor (PSBR) for struvite precipitation.

Figure 2.1.2 : PO<sub>4</sub>-P and NH<sub>4</sub>-N removal from PSWW through struvite precipitation.

Figure 2.1.3: Diffractogram of struvite precipitate in PSWW compared to struvite standard.

Figure 2.1.4 : Mg solubilisation as a function of added iron.

Figure 2.1.5 : Time course of PO<sub>4</sub>-P and NH<sub>4</sub>-N removal from PSWW through struvite precipitation

Figure 2.1.6 : Effect of aeration time over 4 hours and subsequent addition of NaOH on dissolved chemical component concentrations.

Figure 2.1.7 : Effect of pH on struvite precipitation and removal of PO<sub>4</sub>-P, Mg, Ca and NH<sub>4</sub>-N from PSWW.

Figure 2.1.8 : Pilot-scale removal of PO<sub>4</sub>-P and NH<sub>4</sub>-N in PSWW under continuous regime.

Table 2.1.1: Physicochemical composition of raw (RSWW) and PSWW.

Variables	RSWW	PSWW	% change
NH <sub>4</sub> -N (mmol·l <sup>-1</sup> )	171±9	163±5	ns
PO <sub>4</sub> -P (mmol·l <sup>-1</sup> )	8.6±1	3.8±0.3	- 56%
Mg (mmol·l <sup>-1</sup> )	6.3±0.5	11.2±0.3	+78%
Ca (mmol·l <sup>-1</sup> )	6.4±0.3	6.5±0.5	ns
TS (mg·kg <sup>-1</sup> )	21235	11997±161	-45%
SS (mg·l <sup>-1</sup> )	9242	220±42	-98%
COD (mg·l <sup>-1</sup> )	42272	19188±2800	-55%
Alkalinity (mg·CaCO <sub>3</sub> l <sup>-1</sup> )	6321	6167	-2.5%
PH	6.4	5.9±0.2	*

mean±se (n= 10-12); ns= non-significant; \*-0.5 pH units.

Table 2.1.2: Phosphorus removal through struvite precipitation in selected studies.

Sources	Effluent	P removal
[13]	Municipal wastewater	94%
[16]	Swine wastewater	62 to 95%
[26]	Swine wastewater	88.5%
[27]	Swine wastewater	76 to 81%
[28]	Swine wastewater	92 to 98%
[29]	Municipal wastewater	95%

Table 2.1.3: Mineral precipitates formed in PSWW as a function of pH (++: major; +: present; -: absent).

Precipitates	pH			
	7	9	10.5	11.5
Struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ )	++	+	+	-
Calcite ( $CaCO_3$ )	-	trace	+	-
Dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ )	-	-	-	trace
Sylvite ( $KCl$ )	-	trace	trace	+
Halite ( $NaCl$ )	-	-	-	+

Table 2.1.4: Physicochemical composition of PSWW used in pilot-scale study.

Parameters	Concentration
NH <sub>4</sub> -N (mmol·l <sup>-1</sup> )	166
PO <sub>4</sub> -P (mmol·l <sup>-1</sup> )	5.14
Mg (mmol·l <sup>-1</sup> )	15.5
Ca (mmol·l <sup>-1</sup> )	6.44
TS (mg·kg <sup>-1</sup> )	11109
SS (mg·l <sup>-1</sup> )	260
COD (mg·l <sup>-1</sup> )	26540
Alkalinity (mg CaCO <sub>3</sub> ·l <sup>-1</sup> )	~6200
pH	6.3-6.4

Table 2.1.5: Elemental percent composition upon redissolution of the precipitate formed in PSWW and theoretical struvite stoichiometry.

Precipitate	P	N	Mg	K	Fe	Cu	Cd	Zn
PSWW struvite	12.4	5.0	9.8	0.7	2.9	0.08	0.002	0.12
Theoretical struvite	12.6	5.7	9.9	-	-	-	-	-

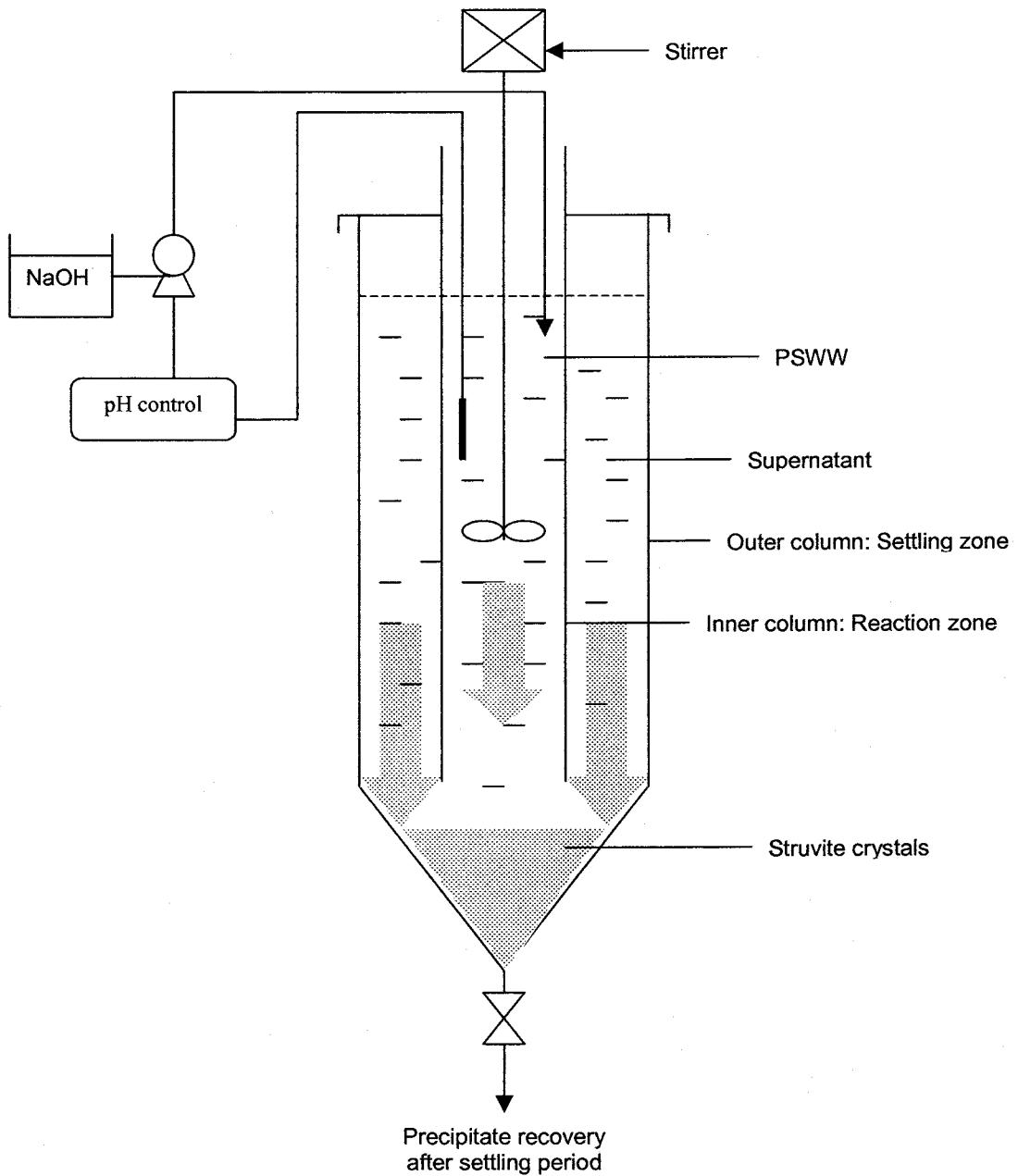


Figure 2.1.1 : Pilot-scale batch reactor (PSBR) for struvite precipitation.

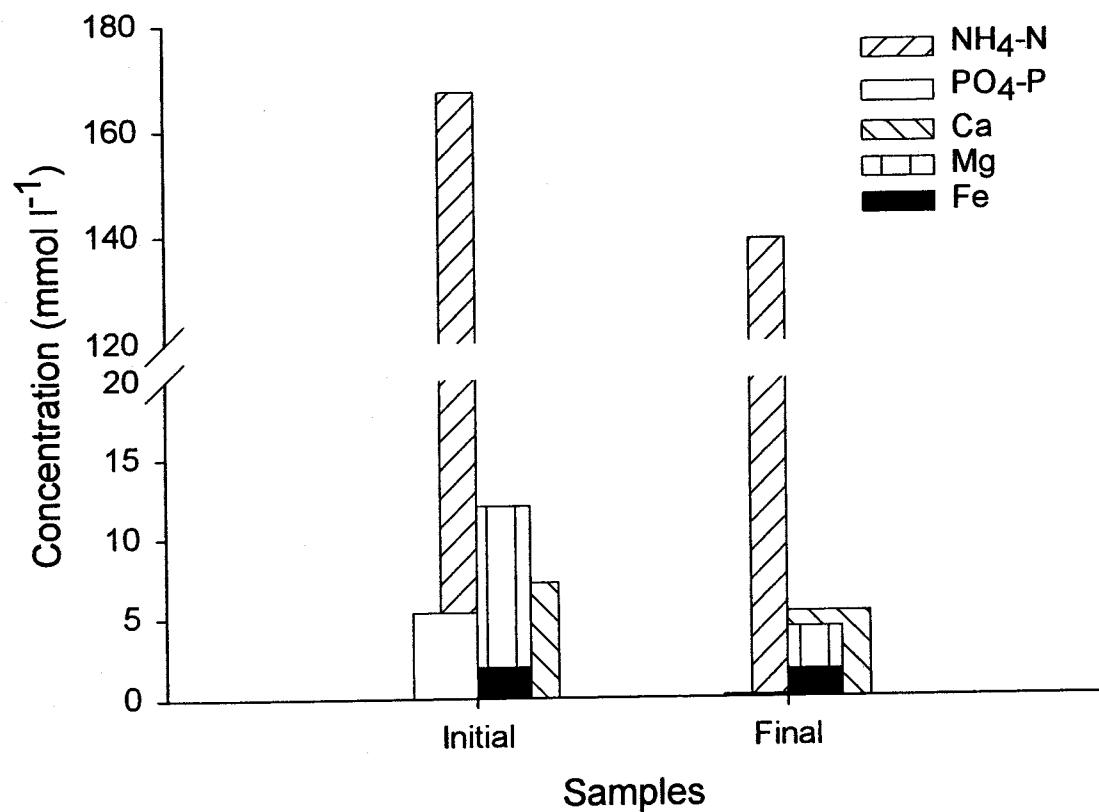


Figure 2.1.2 :  $\text{PO}_4\text{-P}$  and  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal from PSWW through struvite precipitation.

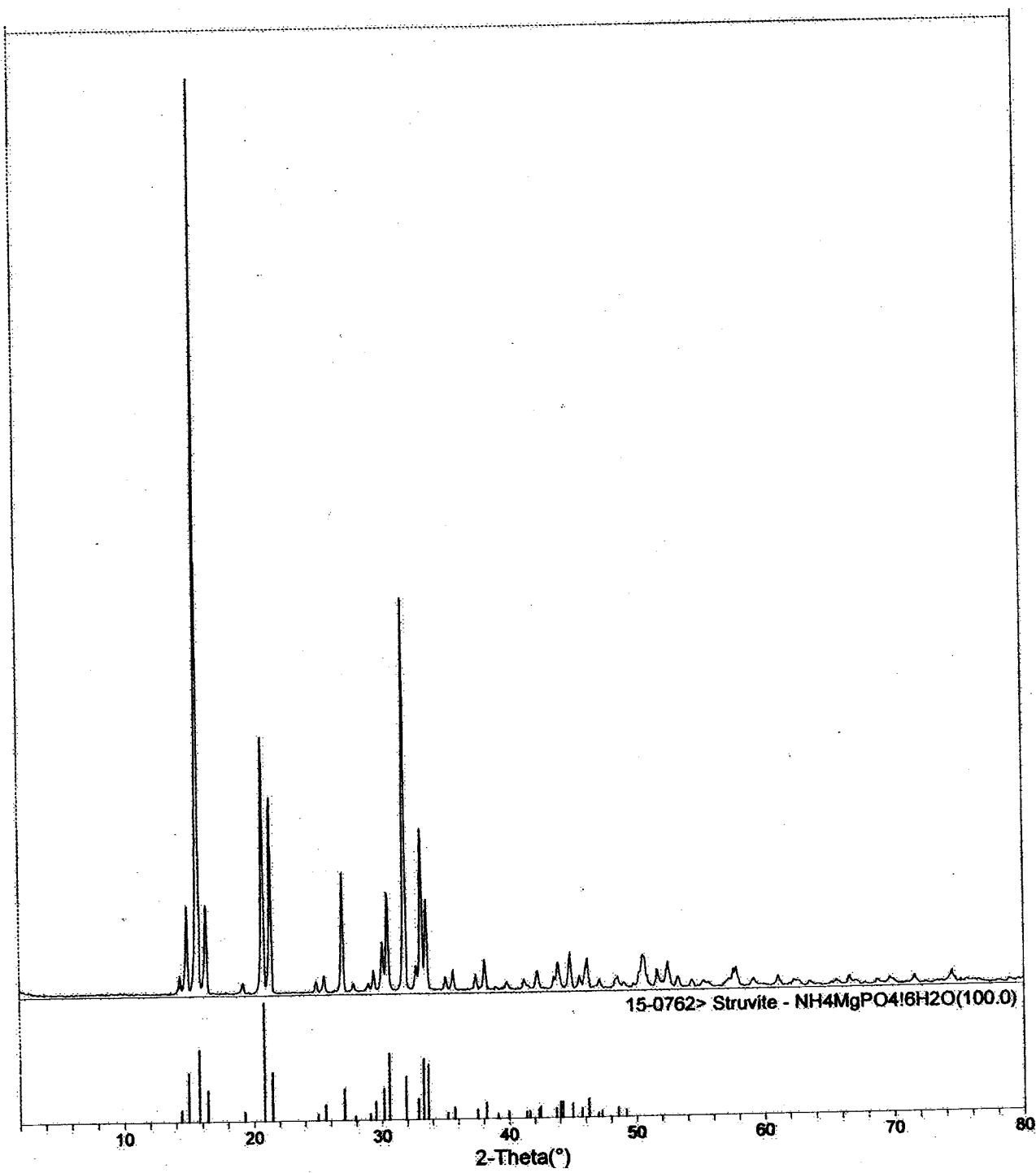


Figure 2.1.3: Diffractogram of struvite precipitate in PSWW (upper spectrum) compared to struvite standard (lower spectrum).

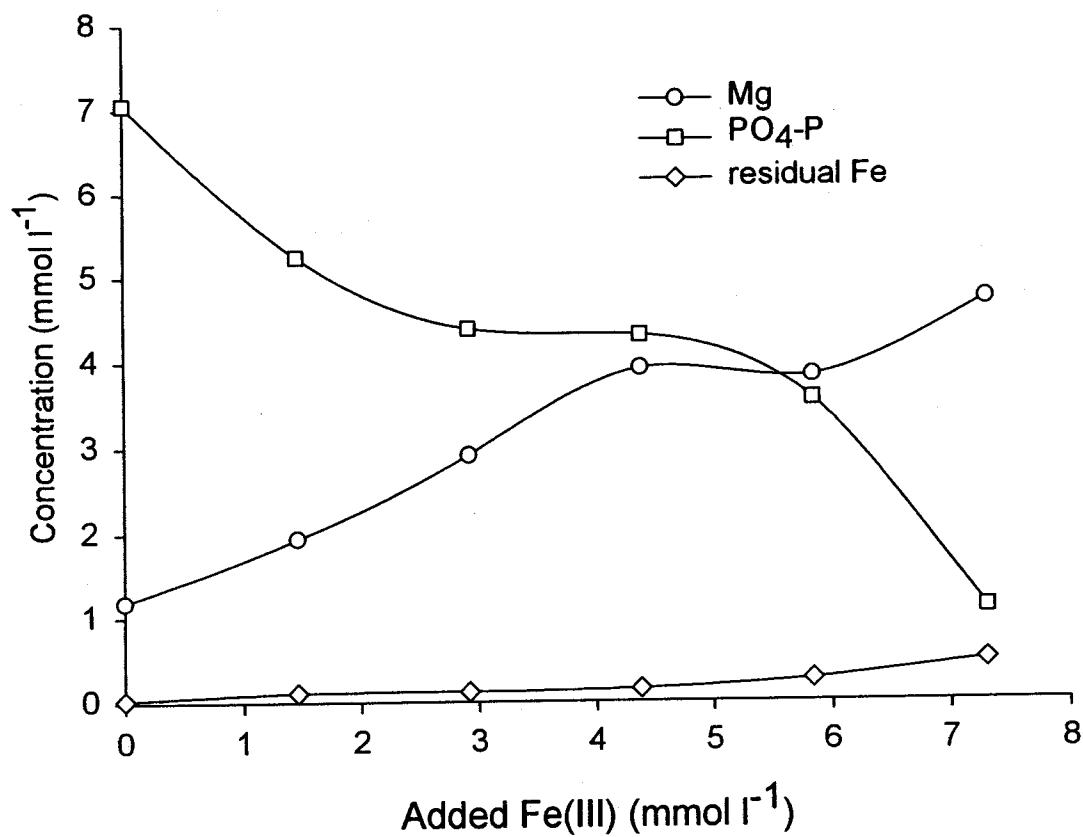


Figure 2.1.4: Mg solubilisation as a function of added iron.

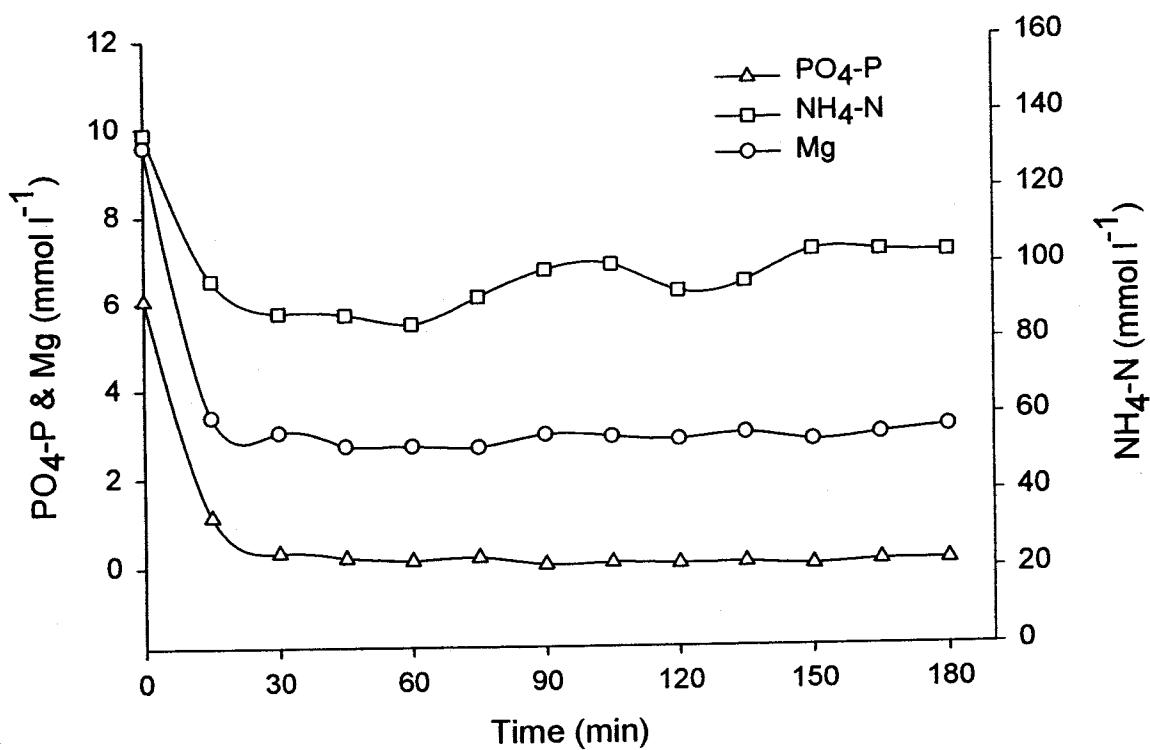


Figure 2.1.5 : Time course of PO<sub>4</sub>-P and NH<sub>4</sub>-N removal from PSWW through struvite precipitation

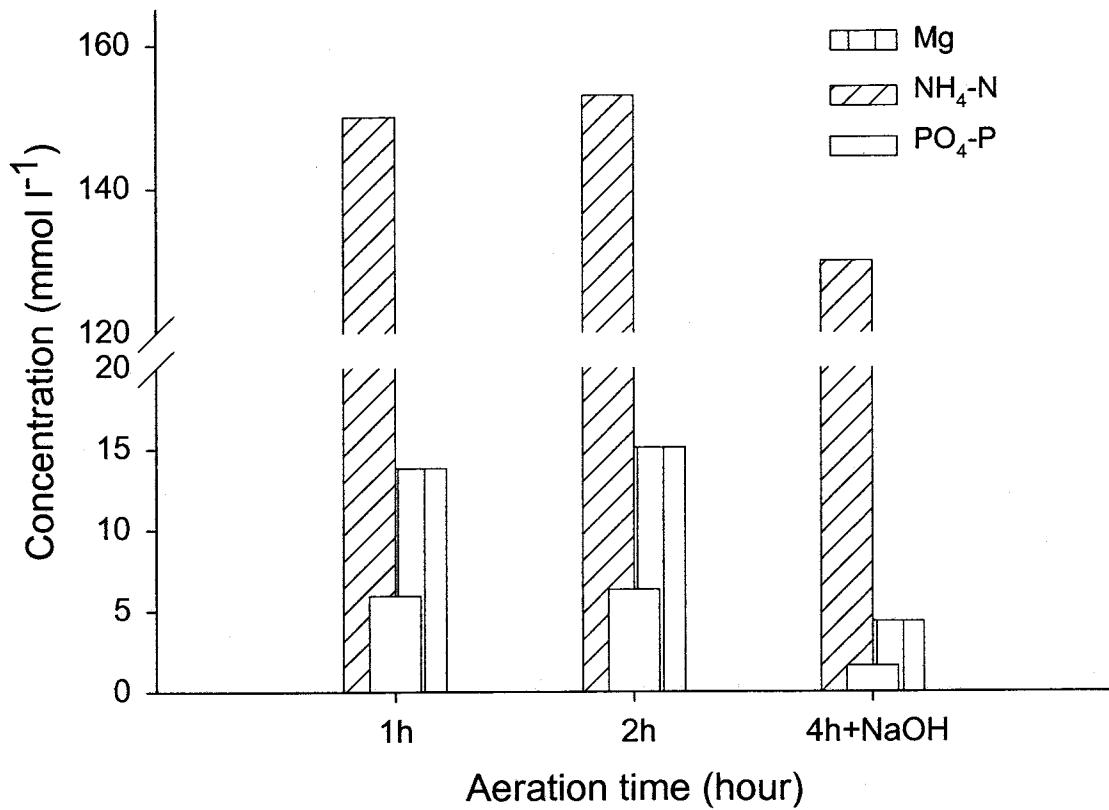


Figure 2.1.6 : Effect of aeration time over 4 hours and subsequent addition of NaOH on dissolved chemical component concentrations.

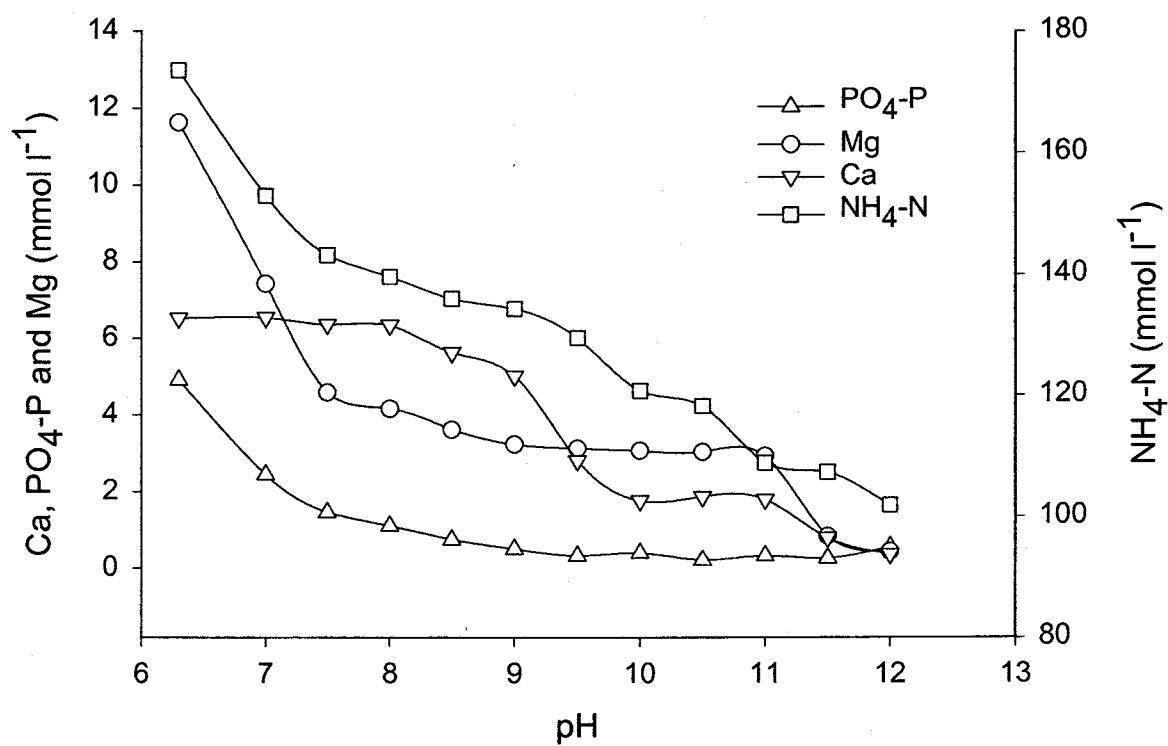


Figure 2.1.7 : Effect of pH on struvite precipitation and removal of PO<sub>4</sub>-P, Mg, Ca and NH<sub>4</sub>-N from PSWW.

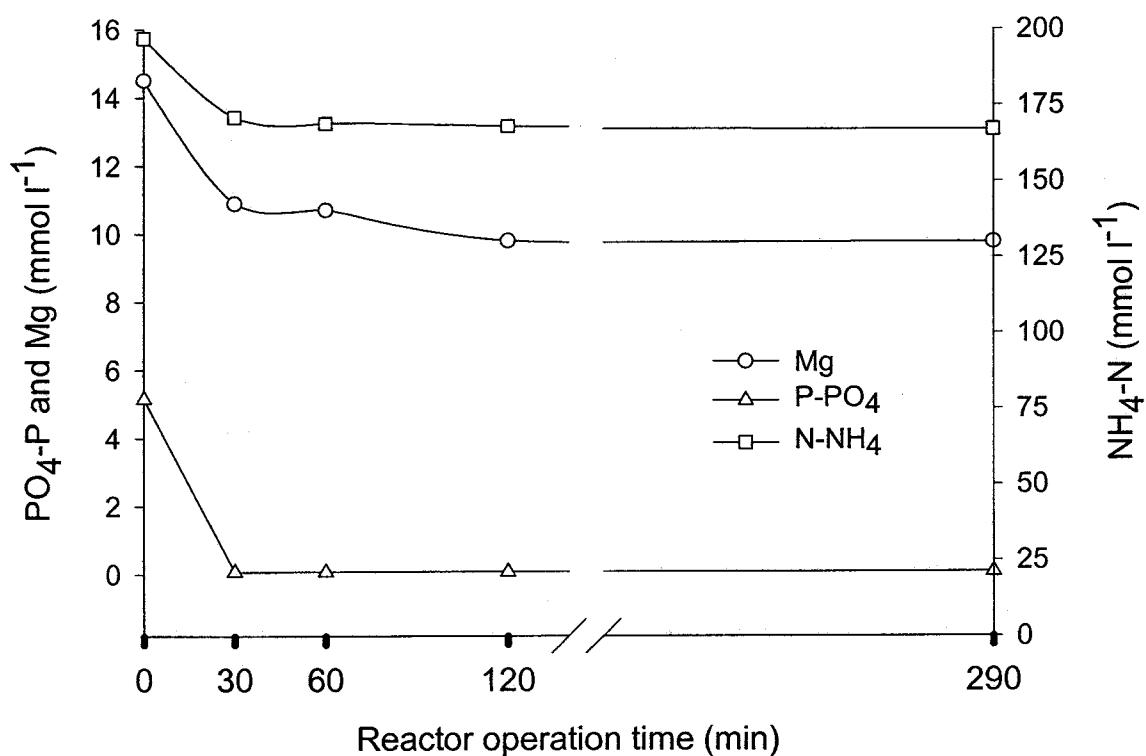


Figure 2.1.8 : Pilot-scale removal of  $\text{PO}_4\text{-P}$  and  $\text{NH}_4\text{-N}$  in PSWW under continuous regime.



**Article 2: Ferric chloride coagulation allows struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) recovery from swine manure: chemical mechanism and a new approach for the rapid removal of phosphate.**

**Laridi<sup>1,2</sup>, Rachid; Auclair<sup>1,\*</sup>,Jean-Christian and Benmoussa<sup>2</sup>, Hamel**

<sup>1</sup> INRS-Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, 490, de la Couronne (Québec) G1K 9A9, Canada.

<sup>2</sup> CRIQ, 333, Franquet Sainte-Foy, Québec, G1P 4C7 Canada.

\* corresponding author.



## 1. Résumé

Traditionnellement, des sels de fer sont ajoutés aux eaux usées pour réduire les concentrations des solides en suspension et des nutriments par les procédés de coagulation/précipitation; empêchant ainsi la formation de phases minérales phosphatées qui entraînent des dépôts et l'obstruction des installations de traitements subséquents. Cependant, et paradoxalement, la coagulation du lisier de porc frais entraîne une augmentation de la concentration en magnésium dissous, ayant pour résultat la précipitation de la struvite en aval des procédés de biofiltration. Pour expliquer le mécanisme chimique responsable de la solubilisation du Mg, des lisiers de porc ont été échantillonnés dans 17 fermes porcines, et traités avec des concentrations croissantes de  $\text{FeCl}_3$ . Il a été démontré que le Mg dissous provenait de la phase solide et sa solubilisation a été linéairement reliée à la quantité additionnée de fer pour toutes les fermes.

La digestion acides des échantillons de lisiers de porc a révélé que les proportions molaires de Mg et de P était de 1:1 suggérant la présence de struvite ou de newbéryte amorphes dans les lisiers ayant des concentrations en solides élevées ( $10\text{-}40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). À partir des mesures stoéchiométriques du Mg:Fe:P, nous avons démontré que, suite à l'addition du coagulant, on assiste à une dissolution de la struvite en même temps que la précipitation d'hydroxyphosphates de fer ( $\text{Fe}_r\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-3(s)}$ ) extrêmement insolubles; vraisemblablement sous l'effet d'ion Commun. La précipitation de la struvite déjà rapporté dans les conduites et pompes avant ajout de  $\text{FeCl}_3$  supporte cette interprétation.

En aval du procédé de coagulation, les composants de la struvite sont dans des conditions de sursaturation, et avec l'addition d'hydroxyde de sodium pour augmenter le pH à 8,5, la struvite peut être précipitée facilement dans sa forme pure, réduisant ainsi le phosphore dans la phase liquide du lisier porc à des concentrations négligeables ( $<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).



## 2. Abstract

Traditionally, iron salts are added to concentrated wastewaters to reduce suspended solid and nutrient concentrations through coagulation/precipitation processes preventing the formation of phosphorus mineral phases and scale deposits in post-treatment installations. However, paradoxically, coagulation of raw swine waste slurries increases dissolved magnesium, resulting in struvite precipitation in downstream biofiltration processes. To elucidate the chemical mechanism responsible for Mg solubilization, slurries were sampled from 17 swine farms and amended with increasing concentrations of  $\text{FeCl}_3$ . Dissolved Mg originated from the solid phase and was linearly related to Fe additions at all farms. Slurry acid-digested Mg and P concentrations revealed a 1:1 molar ratio suggesting the presence of amorphous struvite or newberyte in the highly solids concentrated ( $10\text{-}40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) swine wastes. From the measured Mg:Fe:P stoichiometry, we show that, upon coagulant addition, struvite dissolution occurs concomitantly with the precipitation of highly insoluble ferric-hydroxyphosphate ( $\text{Fe}_r\text{PO}_4(\text{OH})_{3r-3(s)}$ ) compounds presumably through the Common Ion Effect. Back-titration with  $\text{FeCl}_3$  of naturally precipitated struvite deposits supports this interpretation. Downstream of the coagulation process, struvite components are over-saturated, and upon sodium hydroxide addition to increase pH to 8.5, struvite can be rapidly recovered in pure form, reducing phosphorus in the swine waste liquid phase to negligible ( $<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) concentrations.



### 3. Introduction

Over the last quarter century, changes have occurred in the pork industry from limited traditional farming methods to large scale swine confinement facilities resulting in large local increases in swine waste. As of mid-2005, Canada's hog inventory was 15 million animals (1) producing 43 million metric tons of swine manure characterized by elevated  $BOD_5$ , suspended and colloidal-size organic matter, and nutrient concentrations (N- $NH_4$  and P- $PO_4$ ). Agricultural land application can thus exceed the soil assimilatory capacity on a regional level, resulting in runoff of nutrients and eutrophication of receiving waters.

Storage of raw manure and barn flushing waters in cement holding tanks or pits allows partial biodegradation, but due to the elevated suspended solids and nutrient concentrations, further treatment often requires a solid-liquid separation of the slurry through mechanical (screening/sedimentation/centrifugation) or chemical (coagulation/flocculation) approaches. Among the latter, ferric chloride has been shown to be an effective metal salt for removing fine colloidal size solids and nutrients through flocculation in dairy (2) and swine (3,4) manures in pre-treatment processes. In addition, the recovered solid yields a value-added product that may be used as a soil compost amendment.

In municipal wastewaters, spontaneous accumulation of struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) in post-digestion sludge supernatant lines and recycling facilities is widely documented in the literature, due to supersaturation of dissolved ammonium, magnesium and phosphates, upon solids degradation (5,6). Elevated costs incurred with pipeline and pump replacements (7) led to control strategies involving chemical prevention (8,9). Most recently, pellets are directly recovered from anaerobically digested sludge streams (10), given that struvite is an excellent slow-release fertiliser (11,12).

Concentrated animal waste holding facilities may also provide optimal chemical conditions for struvite supersaturation, and upon recovery the struvite could be exported from ecosystems alleviating eutrophication problems where agricultural soils are saturated with phosphorus.

The use of iron salts as coagulants to reduce total solids and phosphorus can, paradoxically, induce struvite precipitation and blockages in downstream components of biofiltration treatment systems. In our previous work,  $FeCl_3$  addition to raw swine wastewater resulted in a large unexplained increase in dissolved Mg (13). From an applied perspective, this is interesting as magnesium is often limiting for struvite formation in large scale recovery operations (14).

The purpose of the present study was to elucidate the chemical mechanism and extent of Mg solubilization to the aqueous phase by studying 17 swine manures representative of different geographical regions and animal breeding practices in the province of Québec.

#### 4. Experimental

##### 4.1. Swine manure sampling

Seventeen swine farms were visited in July and August 2004; at each farm LSM was sampled directly from the on-site waste storage reservoirs into 20L plastic carboys, which were transported and stored at 4°C prior to use. LSM was classified into three manure types by animal husbandry practice; sow/farrowing (S/F), nursery (N) and finishing (F), or mixed (M) when manures were combined prior to being sent to the storage basins. On-site storage times varied from 1 to 7 days, except for the RDI farm which was 90 days.

##### 4.2. General experimental approach

A two-phase approach was used to examine magnesium dissolution from LSM. The first phase involved the addition of a fixed concentration of coagulant to rapidly screen the 17 LSM samples to determine magnesium concentrations. Due to low magnesium concentrations encountered in most nursery-derived LSM, these were excluded from further analysis, and thirteen LSM samples with high Mg were retained for the second phase study designed to reveal the underlying stoichiometry between Mg dissolution and Fe precipitation.

##### 4.3. Phase 1 experiments

LSM samples were removed from refrigeration and allowed to attain room temperature over 1-2 hours prior to coagulation experiments. Samples were homogenized by gentle shaking and 1.5 L was measured into 2 L glass flasks and placed on a multi-stirrer mixing apparatus (Phipps & Bird, Inc. Richmond, VA). This device is able to mechanically stir six samples simultaneously, at constant speed, providing excellent reproducibility of test conditions. For all experiments, the coagulant used was an unhydrolyzed 2.44 mmol Fe·L<sup>-1</sup> solution (as commercial grade FeCl<sub>3</sub>, <1% free acid as HCl, Eaglebrook Environmental Corporation, Varennes, QC, Canada. We measured Mg contamination by ICP-AES as  $1.1 \times 10^{-5}\%$ ). Coagulation experiments were initiated by FeCl<sub>3</sub> addition to a final concentration of 12.20 mmol Fe·L<sup>-1</sup> with gentle mixing at 200 rpm for 5 minutes. Thereafter, to facilitate solid and liquid separation, a soluble cationic polymer (LPM 6952, LPM Technologies Inc, measured Mg contamination =  $7.9 \times 10^{-6}\%$ ) was added at a rate of 70 mg·L<sup>-1</sup> from a concentrated solution (1 g·L<sup>-1</sup>). Upon visible floc formation at the surface, the stirring speed

was reduced to 100 rpm over 2 to 3 min to allow complete floc formation with minimal disruption. Coagulated suspensions were allowed to separate by surface flotation for 15 min. Thereafter, the liquid fraction was sampled by pipetting and transferred to a serial vacuum filtration (Whatman 1.2, 0.8 and Millipore 0.45  $\mu\text{m}$  filters) device. For each studied swine manure, the pH was measured prior to and after the coagulation/flocculation treatment. To determine initial concentrations for total solids and alkalinity determinations, unfiltered sub-samples were taken and stored at 4°C. Dissolved components were obtained by centrifugation followed by vacuum filtration. A volume of 20 ml of the filtrate was acidified to 1% (HCl) and stored at 4°C prior to analysis.

#### 4.4. Phase 2 experiments

The experimental approach was identical to phase 1 experiments except that, to precisely establish the Mg:Fe stoichiometry, a range of final Fe concentrations (0=control, 2.44, 4.89, 7.33, 9.77, 12.21, 14.66, 17.10, 19.54, 21.99 and 24.30  $\text{mmol Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ) was established prior to the solid/liquid separation phase. Control samples were treated identically, except that there was no  $\text{FeCl}_3$  addition.

#### 4.5. Analytical techniques

Initial soluble (prior to coagulation), coagulant-soluble (after coagulation) and acid digested (total) concentrations of Ca, Mg, Fe, and P were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Varian Vista, axial torch). Ammonium was determined by the automated salicylate-hypochlorite method (Lachat method 10-107-06-2-C)

Soluble reactive phosphorus was determined by the automated molybdenum blue colorimetric method (Lachat method 10-115-01-1-B) and total phosphorus concentrations by ICP-AES. Comparisons throughout the study revealed that soluble reactive phosphorus was >95% of the total phosphorus concentrations and therefore analytically this is mostly orthophosphate and/or acid-labile polyphosphate (15). Analyses for total solids (TS), suspended solids (SS) and total alkalinity (as  $\text{CaCO}_3$ ) were carried out according to (16). The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 50) equipped with a double-junction electrode with Ag/AgCl reference cell (Cole Palmer).

Chemical speciation was calculated with the Visual MINTEQ computer code (version 2.32, KTH, Stockholm, Sweden).

To examine trends in the data and identify possible mineral phases which might be contributing to Mg solubilization, the raw data were verified for normality and homoscedasticity of variances, and analyzed statistically using simple and partial correlation and regression techniques.

## 5. Results and Discussion

### 5.1. Chemical composition of swine manures

The chemical composition of swine manure varied among farms depending on husbandry practice and storage duration in the settling basins. Total solids analysis ranged from 9 to 45 g·L<sup>-1</sup>, with higher values often associated to the finishing type manure (LEP,DUE,MDI) or very short residence times in the storage basins (PIT) which restrict gravitational settling, (Table 2.2.1). Swine manures obtained from S/F and M types presented lower total solids compared to finishing facilities, possibly due to dietary or metabolic differences, as well as animal age and frequency of facility cleaning.

Alkalinity was in the range of 4.5 to 13.0 g CaCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup> while pH varied from 6.1 to 7.2. Acid digestion revealed that most of the measured components were associated with the solid phase (Table 2.2.1).

Total magnesium concentrations were linearly related to total solids concentrations ( $r = 0.76$ ,  $p=0.002$ , Figure 2.2.1) demonstrating that magnesium originates from the solid phase. The relationship between acid digested Mg and P was also linear and highly significant ( $r=0.90$ ,  $p<0.0001$ ; Figure 2.2.2). The slope was not significantly different from 1.0 and the intercept not significantly different from 0, indicating an approximate 1:1 molar stoichiometry among these two elements in the LSM bulk phase. Such a close association suggests that they share a common mineral phase, as opposed to an organic phase. Since phosphorus is often less abundant in the hydrosphere, it is highly mobilized biologically relative to magnesium; therefore, it would be fortuitous to expect a 1:1 Mg:P ratio in particulate organic material. Chemical equilibrium modeling using nominal Mg, NH<sub>4</sub> and PO<sub>4</sub> aqueous phase concentrations reveals that, depending on LSM pH, the saturation indices of either MgHPO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (newberryite) or MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (struvite) may be exceeded; both have a 1:1 Mg: P molar ratio, but relative mass distribution diagrams reveal that struvite would be expected to predominate at pH values observed in storage lagoons (cf. Table 2.2.1).

Surprisingly, little variance in total phosphorus was accounted for by calcium compared to magnesium in our dataset. Stepwise multiple regression with total phosphorus as the dependent variable revealed that total magnesium explained 76% of the variance, while the partial regression

coefficient for total calcium was non-significant ( $p>0.7$ ). This suggests that in the bulk LSM solution, calcium phosphate minerals are under-represented; perhaps because their residence time in the storage pits is shorter (i.e. due to rapid precipitation and settling) compared to magnesium phosphate minerals. Conversely, the latter may be more amorphous or prone to over-saturation, lengthening their residence times in the LSM holding facilities.

During the phase 1 experiments, coagulant addition ( $\text{FeCl}_3$ , final concentration of 12.20 mmol  $\text{Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ) to the LSM samples removed a nearly constant proportion ( $78\pm5\%$ ;  $r = 0.97$ ,  $p<0.0001$ ) of the initial total solids, and resulted in an increase in coagulant-induced ( $\text{Mg}_c$ , Table 2.2.1) dissolved Mg concentrations. Excluding the JOP nursery sample, which had little change in dissolved magnesium after  $\text{FeCl}_3$  treatment; there was a 3 fold increase between dissolved initial ( $\text{Mg}_d$ ) and  $\text{Mg}_c$  concentrations (Figure 2.2.3). With respect to the latter, there was also a two fold decrease in soluble phosphorus ( $\text{P}_c$ ;  $\text{Mg}_c = 3.38\pm0.86 + 1.79\pm0.41\text{P}_c$ ;  $r=0.76$ ,  $p<0.0004$ ; cf. inset fig 2.2.3). The linearity of these observations, from a single added  $\text{FeCl}_3$  concentration, suggests that soluble magnesium and phosphorus are controlled by a magnesium phosphate solid phase which apparently changes upon  $\text{FeCl}_3$  addition.

There was no evidence of calcium phosphate mineral dissolution; calcium concentrations ( $\text{Ca}_c$ ) were poorly correlated to residual phosphate concentrations ( $r=0.28$ ,  $p>0.27$ ).

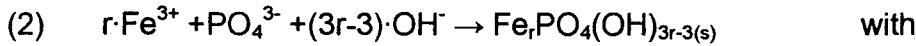
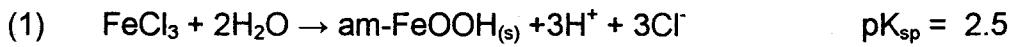
The phase 2 experiments revealed a highly linear increase in soluble magnesium with increasing  $\text{FeCl}_3$  concentrations. Linear regressions to determine the Mg:Fe ratios and associated 95% CI and goodness-of-fit statistics were excellent for all manures (Table 2.2.2). Some samples displayed a steady-state plateau, and results typical of stable and increasing Mg concentration profiles are presented for 4 farms (Figure 2.2.4). The ratio of the highest observed Mg concentrations ( $\text{Mg}_{\max}$ ) to  $\text{Mg}_d$  concentrations was variable and up to 10 fold greater (Table 2.2.2). Calcium concentrations were much less variable and there were no obvious trends with increasing iron concentration (Figure 2.2.4).

Regressions performed in the linear range of the soluble Mg vs added Fe curves (Table 2.2.2) allowed an approximate classification of the LSM samples into three categories centered on an Mg:Fe ratio of 0.33:1 (Figure 2.2.5 and see proposed mechanism below). A single farm (RDI) having very low concentrations of both total magnesium and phosphorus had a Mg:Fe ratio  $< 0.33:1$ . Seven LSM samples (LEP, RCO, BB1, SCM, ORL, JOM and DQM) had Mg:Fe ratios that were not significantly different from 0.33:1, and the remaining samples (BB3, MDI, SCE, PIT and DQE) had ratios that were significantly greater than 0.33:1. This latter group also had the highest concentrations of acid-digested magnesium and phosphorus concentrations (Fig. 2.2.2) From a

prediction perspective, the Fe:Mg ratios were significantly correlated with  $Mg_{max}$  (0.86\*\*\*), total solids (0.59\*), precipitated solids (0.70\*\*), alkalinity (0.59\*),  $P_{tot}$  (0.57\*) and  $Mg_{res}$  (0.55\*). However, regressing  $Mg_{max}$  against the Mg:Fe ratios rendered the partial correlations with the other variables non-significant, indicating strong co-linearities and little additional information content among the remaining variables.

## 5.2. Proposed mechanism of coagulant-induced Mg solubilization in LSM

At the elevated added iron concentrations utilized here, iron hydrolysis is accompanied by simultaneous formation of both amorphous iron oxide and ferric-hydroxyphosphate compounds according to:



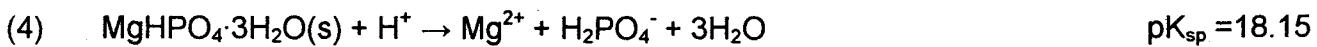
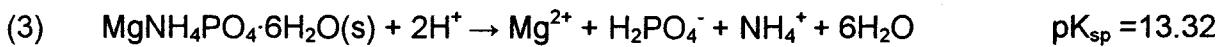
$$pK_{sp} = 23 \text{ for } r=1 \text{ (strengite; 17)}$$

$$pK_{sp} = 67 \text{ for } r=1.6 \text{ (18)}$$

$$pK_{sp} = 97 \text{ for } r=2.5; \text{ (19)}$$

While strengite precipitates at stoichiometric Fe:P ratios (20), and is predicted as the thermodynamically stable mineral from chemical equilibrium modeling, 'higher order' ferric-hydroxyphosphate compounds are typical of municipal wastewaters (18) with  $r$  values ranging from 1.2 (20) to 4 (21).

Due to the very low solubility of these compounds and following the Common Ion Effect, concomitant dissolution of amorphous struvite or newberryite occurs, which are both considerably more soluble:



The formation of ferric-hydroxyphosphate compounds in our LSM samples is consistent with the observed alkalinity reductions, which at all farms, were linearly related to added Fe and mostly less than the 3:1 molar ratio expected from the sole precipitation of iron hydroxide (Figure 2.2.5).

In accordance with the statistical 3:1  $Mg_c:Mg_d$  ratio (Figure 2.2.3), where  $Mg_c > P_d$ , and for farms where the Mg:Fe ratio was not significantly different from 0.33:1, the inferred reaction stoichiometry ( $r$  factor in equation 2) would be 3 Fe:P (assuming Mg:P::1:1, as in  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) and the ferric-hydroxyphosphate compound formed would be  $Fe_3PO_4(OH)_6$ . If formation of this compound dominates over  $Fe(OH)_3$ , the alkalinity: Fe ratio will approximate 2, as observed statistically for the overall data set (cf. Figure 2.2.5), and specifically at farms RCO, BB1, SCM and ORL (cf. Figure 2.2.5); otherwise for mixtures, the expected ratio would be variable between 2 and 3.

For farms with more concentrated wastes, where Mg:Fe ratios were  $> 0.50:1$  (Figure 2.2.5), the corresponding  $r$  values would be between 1 and 2 as observed in municipal wastewaters (19).

At the MDI farm (Figure 2.2.4), soluble phosphorus and magnesium displayed distinct slope breaks over the entire  $FeCl_3$  titration range, so an approximate mass balance can be attempted. At the observed Mg saturation plateau the P:Fe ratio was  $-0.58 \pm 0.03$  ( $r^2=0.99$ ,  $p<0.002$ ) consistent with the formation of  $Fe_{1.6}PO_4(OH)_2$  and accounting for 1.2 alkalinity equivalents. Within experimental error, an identical ratio is found from the linear portion of the magnesium curve ( $0.60 \text{ Mg:Fe} \pm 0.02$ ,  $r^2=0.99$ ,  $p<0.002$ ), where ferric hydroxyphosphate precipitation occurs presumably at the expense of struvite dissolution, and where there is only a small change in soluble P concentration ( $-0.18 \text{ P:Fe} \pm 0.04$ ,  $p<0.05$ ). The slope of the alkalinity vs. added Fe indicates a consumption of  $2.18 \pm 0.15$  equivalents (Table 2.2.2), and adding the 1.2 equivalents above, slightly exceeds the theoretical value of 3.

Finally to confirm our interpretation of the proposed mechanism, struvite deposits obtained from our pilot-scale reactors (13) were added to ultrapure water and titrated with  $FeCl_3$ . The Mg:Fe linear ratio was  $0.59 \pm 0.02$  ( $r^2=0.99$ ,  $n=7$ ) identical to our observations at the MDI farm as previously discussed above.

The apparent ubiquitous presence of amorphous struvite and/or newberryite in solids-concentrated LSM samples examined was unexpected, given that controlled precipitation of struvite usually requires total solids concentrations less than  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (22). However, recently it has been demonstrated (23) that depending on the Mg:P solution ratio, pH and prevailing temperature, there are two additional struvite crystal habits in the form of dendritic and rod-like forms, in addition to the well established rhombohedral crystal form. The authors also showed that activation energies and dissolution rates depended on crystal form, so conceivably, our inferred 'amorphous struvite' need not be only rhombohedral crystals.

As we published earlier (13), after the coagulation/flocculation step, the solubilized magnesium can be utilized to reduce soluble phosphorus from the swine manure liquid phase using a pH-controlled precipitation reactor set at 8.5 and the struvite periodically recovered as a fine precipitate (mean crystal size 100 $\mu$ m) at the reactor bottom. This reaction is very rapid and phosphate is reduced to negligible ( $<1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) concentrations in the swine manure liquid phase within 10 minutes, and we anticipate considerably shortening this time in an optimized continuous process. This is a novel and unforeseen original approach to the pre-treatment of concentrated swine and perhaps other animal manures, as it combines solids reduction and complete phosphate and partial ammonium removal strategy in a single-step. The resulting liquid manure can then be further microbially metabolized through biofiltration to reduce BOD and complete nitrification/denitrification processes (24) prior to effluent discharge to the environment.

## 6. Literature cited

1. Statistics Canada. Agriculture Division, Hog Statistics, (23-010-XIE), **2005**, 4, 1-34
2. Zhang, R.H.; Lei, F. Chemical treatment of animal manure for solid-liquid separation. *Trans. ASAE*. **1998**, 41, 1103-1108.
3. Westerman, P.W.; Bicudo, J.R. Tangential flow separation and chemical enhancement to recover swine manure solids, nutrients and metals. *Bioresource Technology* **2000**, 73, 1-11.
4. Ndegwa, P.M.; Zhu, J.; Luo, A. Effects of solid levels and chemical additives on removal of solids and phosphorus in swine manure. *Journal of Environmental Engineering*. **2001**, 127, 1111-1115.
5. Buchanan, J.R.; Mote, C.R.; Robinson, R.B. Thermodynamics of struvite formation. *Trans. ASAE*. **1994**, 37, 617-621.
6. Ohlinger, K. N.; Young, T. M.; Schroeder, E. D. Predicting struvite formation in digestion. *Water Res.* **1998**, 32, 3607-3614.
7. Borgerding, J. Phosphate deposits in digestion systems. *J. Water Pollut. Control Fed.* **1972**, 44, 813-819.
8. Mamais, D.; Pitt, P.A.; Cheng, Y.W.; Loiacono, J.; Jenkins, D. Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters. *Water. Env. Res.* **1994**, 66, 912-918.
9. Williams, A.E.; Ellis, T.G. Recovery of nitrogen and phosphorus as struvite from anaerobically digested wastes. Water Resources and the Urban Environment. Proceeding of the ASCE 1998 national conference on environmental engineering, Jun 7-10, Chicago, Illinois, 161-166 (1998).
10. Doyle, J.D.; Parsons, S.A. Struvite formation, control and recovery. *Water Res.* **2002**, 36, 3925-3940.
11. Bridger, G.L.; Salutsky, M.L.; Starostka, R.W. Metal ammonium phosphates as fertilizers. *J. Agric. Food. Chem.* **1962**, 10, 181-188.
12. Lunt, O.R.; Kofranek, A.M.; Clark, S.B. Availability of minerals from magnesium ammonium phosphates. *J. Agric. Food. Chem.* **1964**, 12, 497-504.
13. Laridi, R.; Auclair, J.C.; Benmoussa, H. Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater. *Environ. Technol.* **2005**, 26, 525-536.

- 14 Münch, E.V.; Barr, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side-stream. *Water Res.* **2001**, 35, 151-159.
- 15 Stainton, M.P. Errors in molybdenum blue methods for determining orthophosphate in freshwater. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1980**, 37, 472-478.
- 16 APHA, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup> edition. *American Public Health Association*, Washington D.C, (1998).
- 17 Stumm, W. and J. Morgan. *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 18 Jenkins, D.; Hermanowicz, S.W. 2<sup>nd</sup> Ed. Principles of chemical phosphate removal. In *Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and Practice*. Ed. R. Sedlak. Lewis publishers, New York 1991.
- 19 Luedcke C.; Hermanowicz, S.W.; Jenkins, D. Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: a chemical model and its verification. *Wat. Sci. Tech.* **1989**, 21, 325-337.
- 20 Recht, H.S.; Ghassemi, M. Kinetics and mechanism of precipitation and nature of the precipitate obtained in phosphate removal from wastewater using aluminium(III) and iron (III) salts. Report No. 17010 EKI for the Federal Water Quality Administration, 1970.
- 21 Kavanaugh, M.; Krejci, V.; Weber, T.; Eugster, J.; Roberts, P. Phosphorus removal by post-precipitation with Fe(III). *Jour. Water Poll. Control Fed.* **1978**, 50, 216-233.
- 22 Schuiling, R.D.; Andrade, A. Recovery of struvite from calf manure. *Environ. Technol.* **1999**, 20, 765-768.
- 23 Babic-Ivancic, V; Kontrec, J.A.; Kralj, D.; Brecevic L. Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. *Croatica Chimica Acta.* **2002**, 75, 89-106.
- 24 Garzón-Zúñiga, M.; Lessard, P.; Aubry, G.; Buelna, G. Nitrogen Elimination Mechanisms in an Organic Media Aerated Biofilter Treating Pig Manure. *Environ. Technol.* **2005**, 26, 361-372.

### Acknowledgements

Financial support for this project was obtained from the Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ) for which we are grateful. RL benefited from an Industrial Research Fellowship from the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT). Drs. André Tessier and Claude Fortin provided constructive improvements to the manuscript.

Table 2.2.1. Chemical characteristics of the 17 swine manures<sup>1</sup>.

Farm	Location	MT	g·L <sup>-1</sup>					mmol·L <sup>-1</sup>							
			TS	TS <sub>c</sub>	Alk	pH	Ca <sub>t</sub>	Ca <sub>d</sub>	Ca <sub>c</sub>	Mg <sub>t</sub>	Mg <sub>d</sub>	Mg <sub>c</sub>	P <sub>t</sub>	P <sub>d</sub>	P <sub>c</sub>
RCO	46°35' 71°12'	M	19.4	5.3	8.1	6.7	12.4	4.9	3.3	12.5	1.2	6.4	21.3	4.5	2.6
MDI	46°39' 70°53'	F	39.6	13.0	8.8	6.9	128.5	3.4	8.9	28.2	1.1	5.9	43.4	5.4	1.0
RDI	46°39' 70°53'	F	13.0	4.1	6.9	6.5	19.2	7.8	2.6	12.8	1.1	5.9	17.8	3.4	2.5
BRU	46°41' 71°04'	FN	25.8	7.2	8.8	7.7	22.9	2.8	2.5	2.4	0.4	1.5	7.6	1.5	0.1
JOM	45°57' 73°42'	S/F	20.0	6.3	4.6	6.9	121.8	4.5	10.2	29.1	0.9	6.2	25.9	1.8	1.4
JOP	45°57' 73°42'	N	28.6	4.1	5.3	5.4	17.9	11.0	12.9	26.8	8.5	9.4	22.2	10.1	3.7
DUM	45°57' 73°42'	M	24.8	3.8	11.5	6.1	56.8	5.0	7.4	20.5	4.1	12.3	29.2	7.0	4.5
DUE	45°57' 73°42'	F	38.4	5.1	11.5	6.5	199.5	5.7	7.1	29.1	2.9	13.8	30.6	3.6	2.2
SCM	45°54' 73°39'	S/F	28.4	4.8	10.0	7.0	100.2	4.5	3.0	12.8	1.7	6.1	17.9	2.3	2.9
SCE	45°54' 73°39'	F	22.8	6.9	13.1	6.7	86.0	3.7	7.5	27.4	1.2	6.3	34.0	3.4	1.1
LEP	45°55' 73°36'	F	31.1	9.6	9.9	6.9	164.3	3.3	13.4	17.7	0.9	6.0	15.8	1.4	1.5
PIT	45°50' 73°29'	F	45.2	11.8	9.8	6.6	136.0	4.2	5.3	34.6	1.6	8.8	35.9	1.5	2.3
BB1	46°73' 72°28'	S/F	13.8	3.2	7.5	7.2	9.7	3.6	4.5	4.9	0.7	3.5	7.9	2.2	0.1
BB3	46°73' 72°28'	F	25.9	5.2	9.0	7.3	24.8	4.2	9.2	26.8	0.6	5.0	30.1	6.0	1.5
BRE	46°73' 72°28'	S/F	9.2	5.0	6.5	6.8	21.2	5.7	4.5	10.3	1.3	3.3	11.2	0.9	0.2
TEC	46°73' 72°28'	F	15.2	2.2	5.5	6.9	9.3	3.6	3.9	3.5	0.5	2.2	5.2	1.8	0.2
ORL	46°55' 70°52'	M	22.8	5.6	7.7	7.1	7.6	5.4	4.0	14.3	1.4	5.6	4.8	3.5	0.1

1. MT: manure type; M=mixed, F=finishing, N=nursery, S/F=sow/farrowing. Subscripts: c=concentrations measured in the presence of the coagulant, d= dissolved, t=acid-digested concentrations. Alk=alkalinity in gCaCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup>, nd=not determined.

Table 2.2.2. Summary of Mg:Fe and  $\text{HCO}_3^-:\text{Fe}^{3+}$  ratios observed at the 13 swine farms studied in phase 2 experiments,

Farm	$\text{Mg}_{\text{max}}:\text{Mg}_{\text{d}}$	Sat?	Mg:Fe	$\pm 95\% \text{ CI}$	$r^2$	$\text{HCO}_3^-:\text{Fe}^{3+}$	$\pm 95\% \text{ CI}$	$r^2$
BB1	7.2	Y	0.36	0.05	0.99	1.9	0.23	0.98
BB3	8.8	Y	0.46	0.03	1.00	2.7	0.49	0.95
SCE	8.9	N	0.62	0.14	0.96	2.2	0.20	0.99
SCM	2.6	N	0.38	0.22	0.96	2.0	0.48	0.95
ORL	10.7	N	0.39	0.07	0.97	2.1	0.41	0.95
RCO	9.9	Y	0.35	0.05	0.98	2.1	0.21	0.98
JOM	5.9	N	0.39	0.10	0.97	1.5	0.29	0.94
MDI	3.4	Y	0.51	0.09	0.98	2.2	0.15	0.99
RDI	1.2	Y	0.06	0.02	0.91	2.5	0.53	0.94
DQE	3.3	N	0.79	0.11	0.98	1.8	0.13	0.99
DQM	1.7	Y	0.56	0.25	0.98	3.1	0.33	0.98
LEP	3.0	Y	0.34	0.05	0.99	2.8	0.19	0.99
PIT	5.0	N	0.68	0.08	0.98	2.1	0.40	0.95

**Ratios and associated 95% confidence intervals and goodness-of-fit statistics ( $r^2$ )  
determined by linear regression, n= 6-9.**

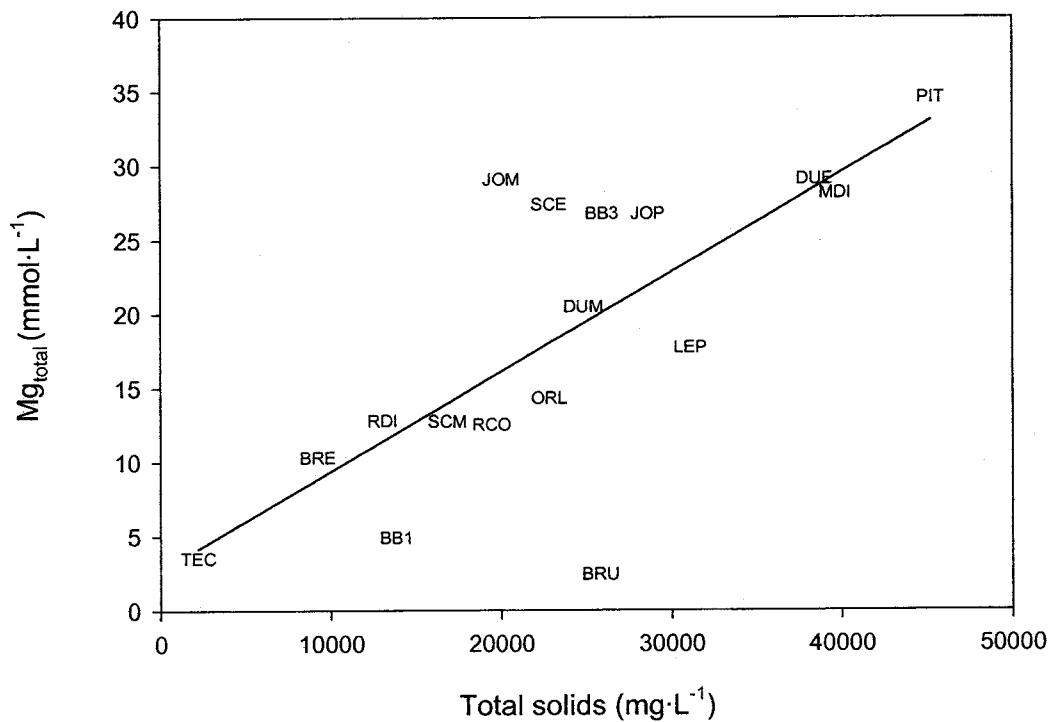


Figure 2.2.1. The relationship between total solids and total magnesium among the 17 farms. Codes are farm designations,  $r^2=0.58^*$  ( $p<0.05$ ).

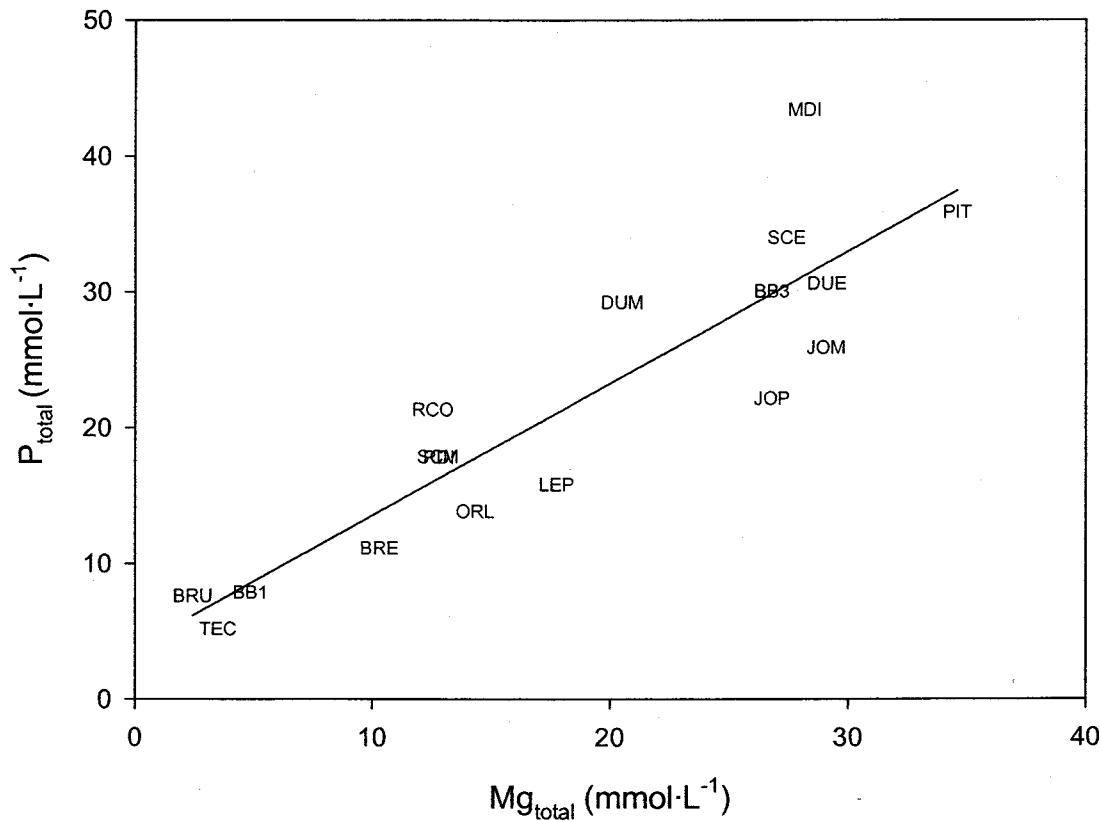


Figure 2.2.2: The relationship between acid digested  $Mg_{total}$  and  $P_{total}$  in the 17 farms. The slope ( $0.97 \pm 0.12$ ,  $p < 0.0001$ ) is not significantly different from 1.0 and the intercept on the ordinate ( $3.79 \pm 2.60$ ,  $p > 0.16$ ) is not significantly different from 0. Symbols designate farm codes;  $r^2 = 0.80$ .

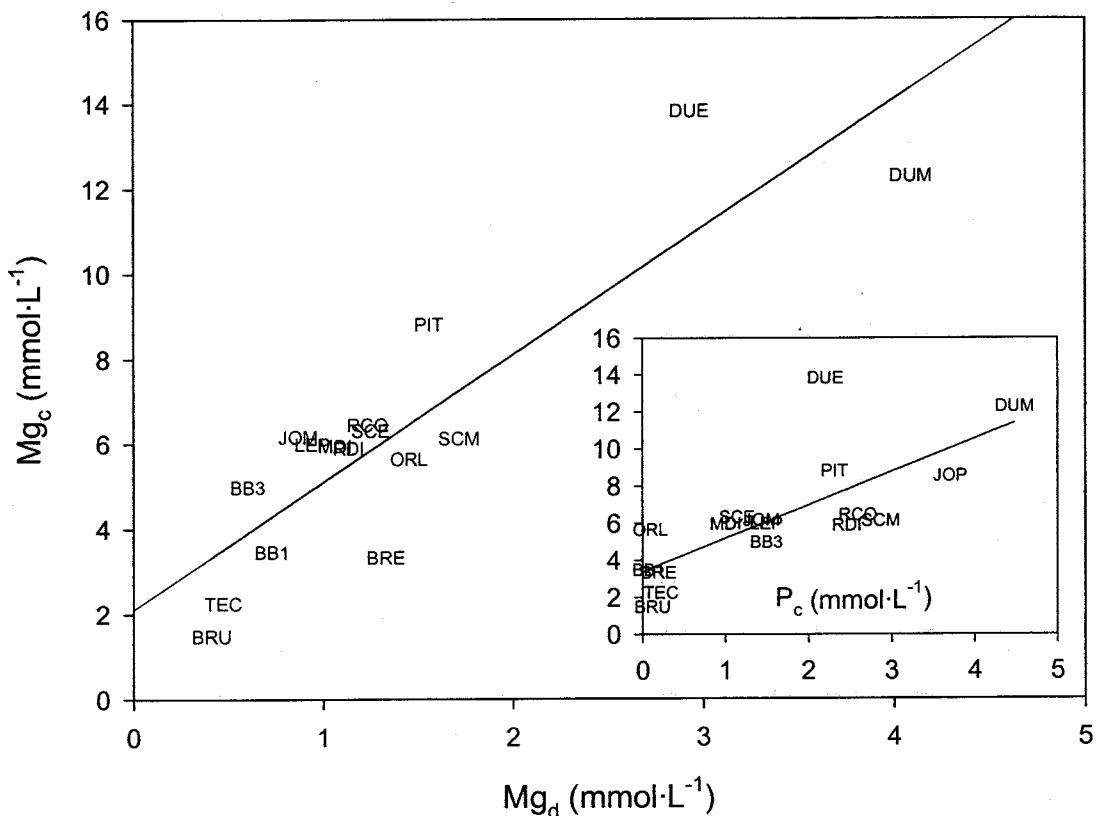


Figure 2.2.3: The relationship between Initial dissolved magnesium ( $Mg_d$ ) and coagulant-induced magnesium ( $Mg_c$ ) in the LSM samples. Line of best fit is  $Mg_c = 2.10 \pm 0.74 + 3.0 \pm 0.45 Mg_d$ ,  $r^2 = 0.76$ ,  $p < 0.0001$ . Inset shows relationship as a function of  $P_c$  ( $Mg_c = 3.33 \pm 0.85 + 1.86 \pm 0.41 P_c$ ;  $r = 0.76$ ,  $p < 0.0004$ ).

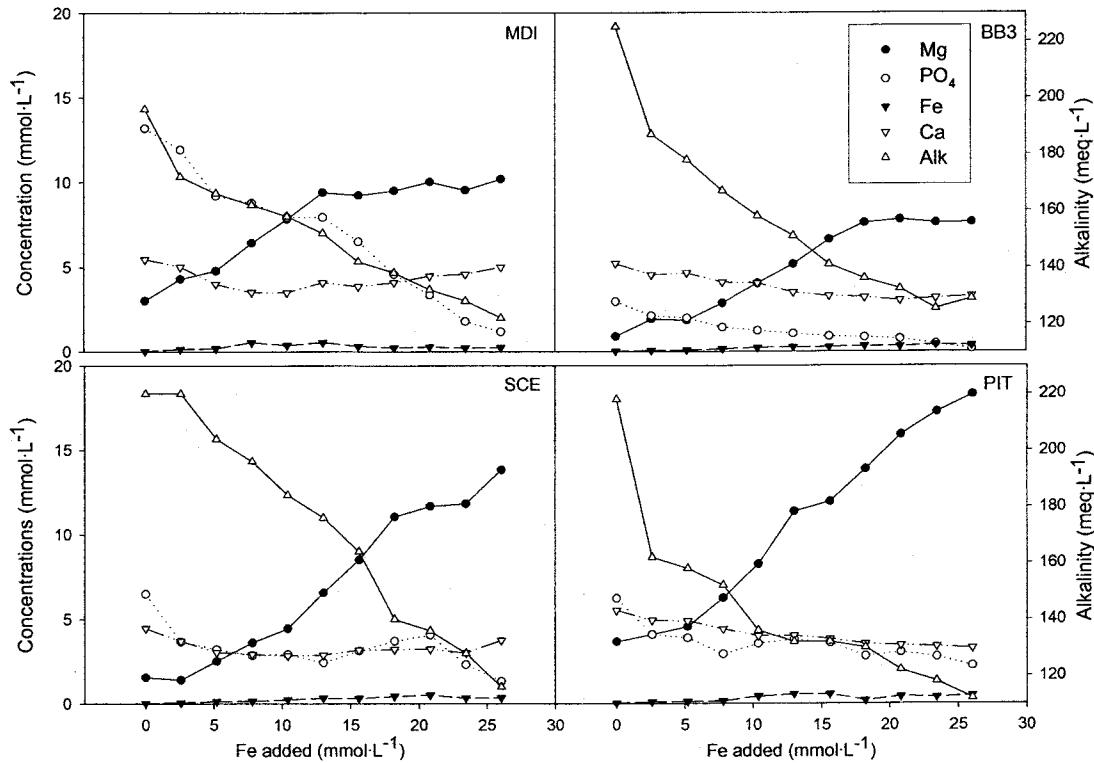


Figure 2.2.4 : Calcium, magnesium, phosphate, alkalinity and residual iron concentrations in iron chloride amended LSM showing Mg saturation (farms MDI and BB3) or non-saturation (SCE and PIT) profiles.

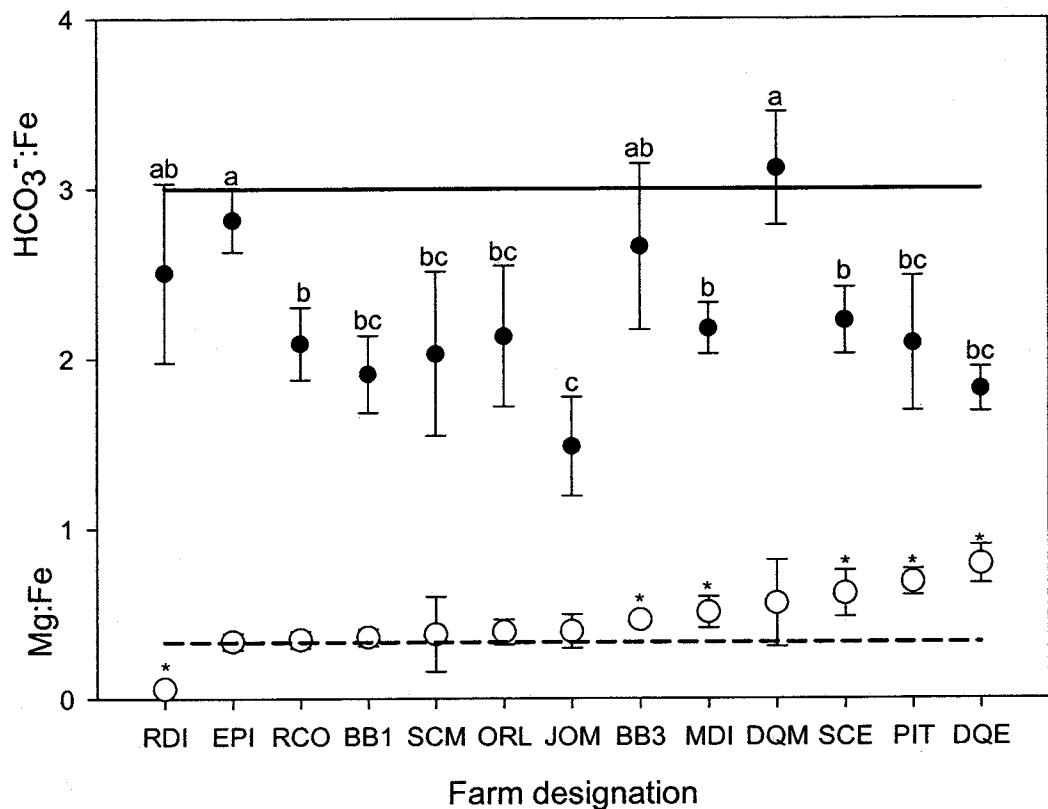


Figure 2.2.5 : Linear regression coefficients and associated 95% confidence intervals for Mg:Fe ratios (open circles) and alkalinity:Fe ratios (dark circles) determined at each farm. Horizontal lines represent an Fe:Mg (dotted line) and Alk:Fe (solid line) ratio of 3:1. Single letters designate statistically homogeneous groups and multiple letters, group ownership. Asterisks reveal farms that had Mg:Fe ratios significantly different from 0.33.



**SECTION 3 : ANNEXES**



**Annexe 1 : Précipitation de la struvite dans une solution aqueuse**



## 1. Mise en contexte

Dans le cadre des travaux du présent projet de recherche, des expériences préliminaires ont été réalisées mais ne figurent pas dans les articles rédigés. En effet, l'étude de la précipitation de la struvite dans une solution synthétique, l'étude de l'effet de la température et de l'agitation sur la précipitation de la struvite, l'étude du traitement par biofiltration de l'effluent généré après précipitation de la struvite ainsi que l'étude technico-économique de l'implantation du procédé de précipitation de la struvite dans une chaîne de traitement de lisier de porc ont été réalisées.

Dans cette optique, ces travaux sont présentés sous forme d'annexes pour alléger la partie synthèse du présent document et de respecter la chronologie des travaux par rapport aux résultats présentés sous forme d'articles.

## 2. Synthèse de la struvite en solution synthétique aqueuse

Les expériences de synthèse de la struvite en solution aqueuse ont été réalisées à  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  en premier lieu dans des Erlenmeyers de 1 L. Par la suite, ces essais ont été réalisés sur des volumes d'un litre dans un réacteur à agitation continue de deux litres (Multigen<sup>TM</sup>, New Brunswick Scientific, Co. Inc. USA). Ce dernier permet un meilleur contrôle du pH, de la température et de l'agitation du système.

Une série d'expériences en mode statique (batch) a été réalisée pour examiner l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le potentiel de précipitation de la struvite (PPS). Des sels de sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$  (Anachemia Science, Cat-N°. 54096-300) et de phosphate d'ammonium monobasique  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Fisher Scientific, Cat-N°. A684-3) ont été utilisés pour préparer des solutions dans l'eau ultrapure à une concentration de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La concentration dans la solution aqueuse a été choisie pour atteindre une force ionique proche de celle du lisier de porc ( $\sim 0,2$ ) utilisé pour la présente étude. Durant les expériences, le pH a été ajusté par une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  1N (Fisher Scientific, Cat-N°. SS410-4) et mesuré par un pH mètre digital (Accumet pH/Ion conductivity meter, modèle 50).

Les premières expériences ont porté sur une étude du potentiel de précipitation de la struvite (PPS) en solution aqueuse. Dans un erlenmeyer de 1 L, on prend 400 ml de solution de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) pour laquelle le pH est ajusté à environ  $8,5 \pm 0,2$  par du

NaOH 1N. Par la suite, 400 ml d'une solution de MgSO<sub>4</sub> (0,1 mol·L<sup>-1</sup>) sont ajoutés rapidement. Le mélange est laissé à l'équilibre pendant trente minutes pour atteindre la sursaturation avant d'ajuster le pH de nouveau à 8,5±0,2 et de commencer l'agitation magnétique à 165 rpm pendant 30 minutes. À la fin de la réaction, la solution est filtrée à travers des membranes micro-poreuses (Millipore) de 0,45 µm. Le surnageant a été conservé à un pH acide (pH < 2) pour le dosage de Mg, PO<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub> résiduels. Les orthophosphates et l'azote ammoniacal sont dosés par colorimétrie à l'autoanalyseur Lachat QuikChem. Les PO<sub>4</sub> sont dosés par colorimétrie à l'acide ascorbique (méthode 10-115-01-1-B), alors que les NH<sub>4</sub> sont dosés par réaction colorimétrique avec l'hypochlorite (méthode 10-107-06-2-B). Pour ce qui est du magnésium, il a été dosé par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma (Modèle Varian Vista).

Le précipité récolté est séché à 40°C pendant 48 heures pour une caractérisation par diffractométrie de Rigaku Rotaflex au rayon X (XRD) à l'aide d'une anode de cuivre pour l'irradiation de l'échantillon. Le signal a été balayé de 2° à 80° à intervalles 0,05°C. La limite de détection dépend des phases cristallines présentent dans l'échantillon et était approximativement 2%.

La deuxième série d'expériences a porté sur l'étude de la cinétique de précipitation de la struvite et de la solubilité des ions PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub> et Mg en fonction du temps de la réaction. Dans un erlenmeyer, on introduit 400 ml de solution de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,1 mol·L<sup>-1</sup>). Le pH est ajusté à environ 8,5±0,2 avant l'introduction de 400 ml d'une solution de MgSO<sub>4</sub> (0,1 mol·L<sup>-1</sup>). Un échantillon est prélevé juste avant de commencer l'agitation à 165 rpm et d'ajuster le pH à 8,5±0,2. Par la suite des échantillons ont été prélevés aux 5 minutes pendant la première heure, et à toutes les 15 minutes pendant la deuxième heure de l'expérience pour suivre la cinétique de précipitation de la struvite ainsi que la solubilité des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup> en fonction du temps. Les échantillons prélevés ont été filtrés à travers des membranes micro-poreuses de 0,45 µm et conservés à pH < 2 et à 4 °C pour un dosage postérieur.

Le pH optimal pour la précipitation de la struvite en solution aqueuse a été étudié dans une solution renfermant les deux sels NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et MgSO<sub>4</sub>, à différents pH entre 5 et 10. Le mélange pour chaque erlenmeyer a été agité pendant 30 minutes, puis le précipité filtré et le

surnageant conservé pour doser les ions restants en solution. Les précipités formés ont été séchés à 40°C pendant 48h.

### 3. Résultats et discussion

Dans l'expérience de synthèse de la struvite en solution aqueuse, une réduction importante des concentrations des  $\text{PO}_4$ , du  $\text{NH}_4$  et du Mg a été observée comme illustré sur la figure 3.1.1. Le ratio molaire d'enlèvement de Mg,  $\text{PO}_4$  et  $\text{NH}_4$  à pH 8,5 était tel que prévu par le modèle d'équilibre chimique. Les concentrations des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et Mg en solution ont été respectivement réduites d'une valeur initiale de  $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $5,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $7,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $6,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

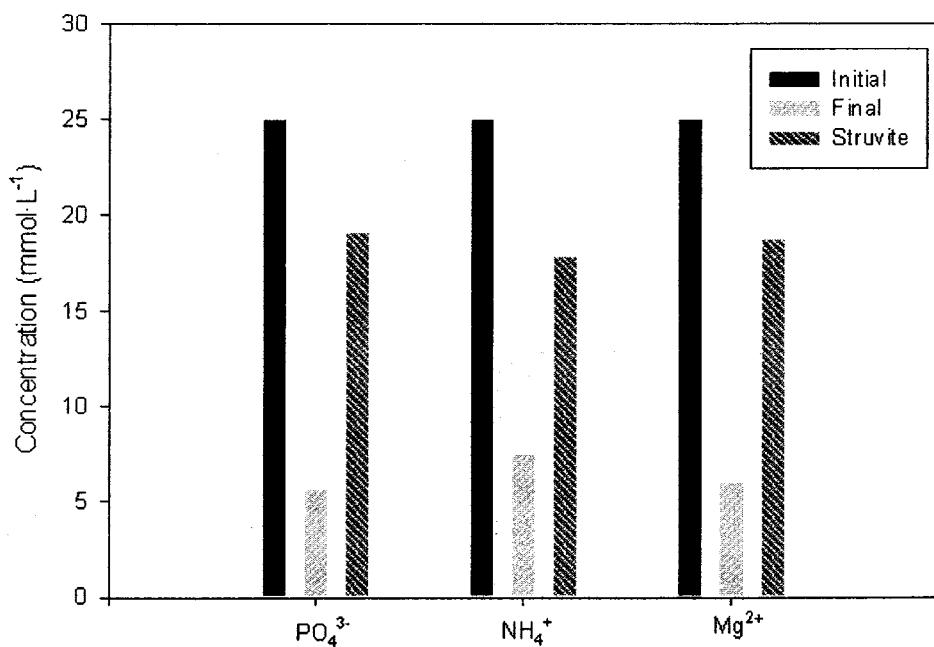


Figure 3.1.1 : Réduction des P- $\text{PO}_4$  et N- $\text{NH}_4$  dans une solution aqueuse par précipitation de la struvite

L'analyse du précipité par diffraction XRD a indiqué la présence d'une seule phase cristalline, correspondant à la struvite (Figure 3.1.2). La redissolution de la struvite précipitée a révélé une concentration en P- $\text{PO}_4$ , N- $\text{NH}_4$  et Mg de  $1,91 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1,79 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $1,88 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement. Ces valeurs confirment la nature du précipité

comme étant de la struvite, qui se caractérise par un ratio molaire 1:1:1 des trois constituants de la molécule.

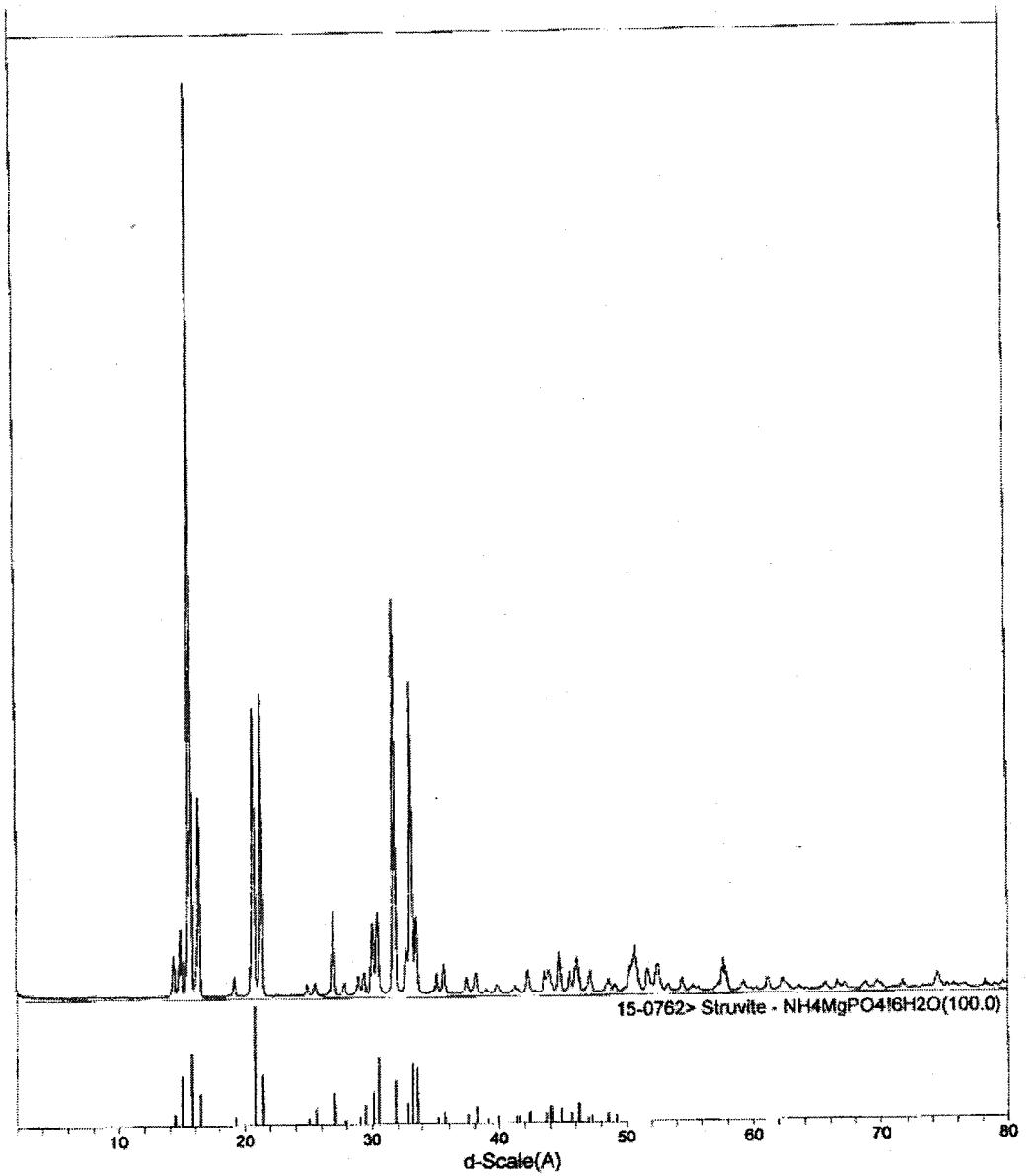


Figure 3.1.2 : Spectre aux rayons X de la struvite précipitée en solution aqueuse (a) comparée au spectre théorique de la struvite (b)

Le temps de réaction nécessaire pour la précipitation de la struvite en solution aqueuse a été étudié en suivant la réduction des ions dans la solution en fonction du temps. Comme indiqué sur la figure 3.1.3, le temps requis pour la précipitation de la struvite dans une solution pure est très court. En effet, les concentrations en solution des trois composants diminuent fortement durant les 10 premières minutes, pour demeurer constant même après 120 minutes de réaction.

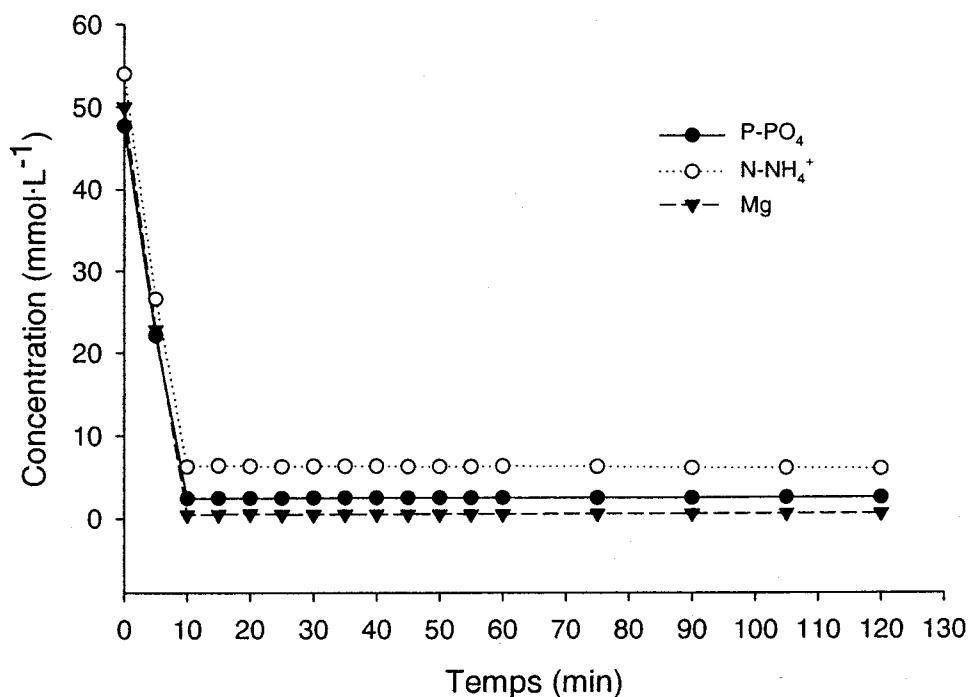


Figure 3.1.3 : Cinétique de précipitation de la struvite dans une solution aqueuse

Le pH optimal pour la précipitation de la struvite selon les résultats obtenus se situait entre 8,5 et 9,0, bien qu'une réduction continue des concentrations de P-PO<sub>4</sub> et N-NH<sub>4</sub> et Mg, ait été observée sur la gamme de pH entre 5 et 9 comme illustré sur la figure 3.1.4. Ces résultats sont comparables avec ceux de Tünay et al. (1997) qui a rapporté un pH optimal de précipitation de la struvite entre 8,5 et 9,3 dans son étude sur la précipitation de struvite dans les eaux usées de tanneries, et également avec ceux de Booker *et al* (1999) qui

rapporte un pH de 9,2 pour la précipitation optimale des phosphates et de l'ammonium sous forme de struvite.

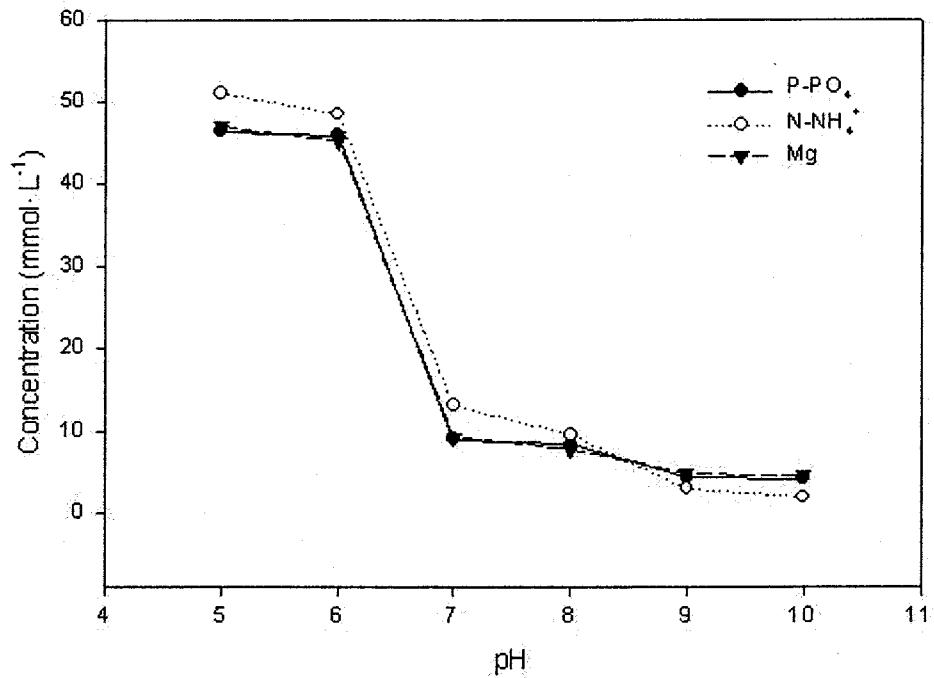


Figure 3.1.4: Effet du pH sur la précipitation de la struvite dans une solution aqueuse

**Annexe 2 : Étude de l'effet de l'agitation et de la température sur la précipitation  
de la struvite dans le lisier de porc**



## 1. Étude de la distribution de taille des cristaux de struvite

Afin de comparer la distribution de la taille des cristaux de struvite récupérés lors de notre étude aux valeurs rapportées dans la littérature, des cristaux de struvite, produits à partir du lisier de porc à l'échelle du laboratoire, ont été tamisés à travers des tamis dont la taille des pores était comprise entre 600 et 75  $\mu\text{m}$ . En se basant sur la masse des cristaux retenus par chaque taille de pores des tamis, le pourcentage de distribution en taille de la struvite a été déterminé.

La distribution de la taille des cristaux de struvite en poids après tamisage à travers des tamis de pores décroissants était comme suit : 3% sont retenus par les pores  $> 25 \mu\text{m}$ , 11% sont retenus par les pores  $> 100 \mu\text{m}$  et 86 % sont retenus par les pores  $> 75 \mu\text{m}$ . Adnan *et al.* (2003) ont rapporté une taille moyenne en cristaux de struvite de 3,5 millimètres. Cependant, le temps de rétention des cristaux était considérablement plus long (entre 6 et 17 jours), comparativement au temps de rétention hydraulique de 1h obtenu lors de la présente étude. Münch et Barr (2001) ont produit de la struvite avec une taille de cristaux de 110  $\mu\text{m}$ , suite à une nucléation hétérogène en ensemencant le réacteur avec 500 g de struvite récupérée à partir des conduites obstruées, écrasée et tamisée sur un tamis de 1 mm. Les futures expériences en laboratoire seront entreprises pour étudier l'effet d'une turbulence vigoureuse dans le réacteur et des temps de séjour plus longs sur la taille des cristaux de struvite.

## 2. Effet de l'agitation sur la taille des cristaux de struvite

L'étude de l'effet de l'agitation sur la taille des cristaux a été réalisée à différentes vitesses (200, 300, 400 et 500 rpm). Dans différents bêchers de 2 L, on a introduit 1 L de lisier prétraité, puis l'agitation a été fixée aux vitesses désirées avant d'ajuster le pH à  $8,5 \pm 0,2$ . La réaction s'est déroulée pendant 30 minutes, suivie d'une période de décantation de 30 minutes. Par la suite, les précipités formés ont été séparés des surnageants, séchés à 40°C pendant 48 h et observés au microscope optique pour déterminer la distribution de taille moyenne correspondant à chaque vitesse d'agitation.

Le tableau 3.2.1 ci-après démontre qu'une augmentation de la vitesse d'agitation dans le réacteur de précipitation de la struvite a permis une augmentation de la taille des cristaux. En effet, la taille de ces derniers est passée d'une moyenne de 70  $\mu\text{m}$  avec une vitesse

d'agitation de 200 rpm à une moyenne de 220, 200 et 280  $\mu\text{m}$  à des vitesses de 300, 400 et 500 rpm respectivement. On peut donc conclure que la vitesse d'agitation a un effet positif sur la croissance des cristaux comme il a été rapporté antérieurement dans la littérature sur l'importance de la turbulence pour la formation et la croissance des cristaux de struvite (Ohlinger et al, 1999).

Tableau 3.2.1 : Effet de la vitesse d'agitation sur la taille des cristaux de struvite

Cristaux	Agitation							
	200 (rpm)		300 (rpm)		400 (rpm)		500(rpm)	
	Lignes	Taille (mm)	Lignes	Taille (mm)	Lignes	Taille (mm)	Lignes	Taille (mm)
1	7	0,056	37	0,296	15	0,12	25	0,2
2	7	0,056	38	0,304	18	0,144	39	0,312
3	5	0,04	38	0,304	62	0,496	40	0,32
4	5	0,04	50	0,4	27	0,216	121	0,968
5	4	0,032	43	0,344	19	0,152	65	0,52
6	5	0,04	46	0,368	28	0,224	20	0,16
7	9	0,072	43	0,344	90	0,72	24	0,192
8	8	0,064	46	0,368	10	0,08	11	0,088
9	10	0,08	28	0,224	9	0,072	23	0,184
10	7	0,056	30	0,24	22	0,176	15	0,12
11	5	0,04	17	0,136	15	0,12	47	0,376
12	4	0,032	40	0,32	33	0,264	44	0,352
13	3	0,024	25	0,2	19	0,152	38	0,304
14	4	0,032	19	0,152	11	0,088	30	0,24
15	7	0,056	16	0,128	35	0,28	37	0,296
16	25	0,2	23	0,184	17	0,136	32	0,256
17	8	0,064	18	0,144	16	0,128	12	0,096
18	7	0,056	30	0,24	29	0,232	40	0,32
19	14	0,112	23	0,184	39	0,312	38	0,304
20	12	0,096	20	0,16	23	0,184	35	0,28
21	6	0,048	25	0,2	32	0,256	47	0,376
22	8	0,064	18	0,144	30	0,24	22	0,176
23	11	0,088	17	0,136	28	0,224	43	0,344
24	10	0,08	21	0,168	18	0,144	34	0,272
25	9	0,072	19	0,152	27	0,216	28	0,224
26	12	0,096	23	0,184	19	0,152	18	0,144
27	7	0,056	16	0,128	21	0,168	37	0,296
28	8	0,064	20	0,16	16	0,128	22	0,176
29	11	0,088	17	0,136	13	0,104	28	0,224
30	9	0,072	15	0,12	15	0,12	19	0,152
<b>Moyenne</b>	<b>8,23</b>	<b>0,07</b>	<b>27,37</b>	<b>0,22</b>	<b>25,20</b>	<b>0,20</b>	<b>34,47</b>	<b>0,28</b>

### 3. Effet de la température sur la précipitation de la struvite

Le procédé de précipitation de la struvite développé dans notre laboratoire devrait être utilisé dans une ferme expérimentale du CRIQ dans un premier lieu. Sachant qu'au Québec les conditions climatiques varient entre des températures très froides l'hiver et des conditions douces et humides l'été, il était donc impératif de savoir si la température du lisier avait une grande influence sur le potentiel de précipitation de la struvite.

Dans cette optique, une étude a été menée pour précipiter la struvite dans du lisier prétraité à différentes températures (5, 15, 25, 35°C). Pour chacune des températures étudiées, on a

introduit 500 ml de lisier dans un bêcher de 1 L. Ce dernier a été installé dans un bain-marie contrôleur de température automatiquement thermostaté (Haake circulators modèle F3/001, Haak Mess-Technik GmbH u.Co. Germany) et préalablement ajusté à la température désirée. Avant de commencer l'expérience de précipitation de la struvite, une mesure de la température du lisier dans le bêcher a été faite pour s'assurer que le liquide est à la température visée. Par la suite, sous une agitation à 200 rpm, le pH du lisier a été ramené à  $8,5 \pm 0,2$  et la réaction s'est déroulée pendant 30 minutes. Après arrêt de l'agitation et une période de décantation de 30 minutes, un échantillon a été prélevé, filtré à  $0,45 \mu\text{m}$  et acidifié comme décrit précédemment pour analyse. L'expérience a été répétée dans les mêmes conditions pour chaque température étudiée en triplicata.

La figure 3.2.1 illustre l'effet des températures étudiées sur l'enlèvement des  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Mg}$  et  $\text{Ca}$ . Il paraît évident que la précipitation de la struvite n'est pas grandement influencée par la température, puisque le taux d'enlèvement qui a été atteint à  $5^\circ\text{C}$  n'a pratiquement pas changé lors des expériences à  $15$ ,  $25$  et  $35^\circ\text{C}$ . Les informations rapportées dans la littérature demeurent très contradictoires concernant l'effet de la température sur la précipitation de la struvite. Dans leur étude sur l'enlèvement de l'azote sous forme de struvite à partir d'un effluent d'une digestion anaérobiose des eaux usées industrielles de production de mélasse, Çelen et Turker (2001) ont rapporté que la variation de la température entre  $25$  et  $40^\circ\text{C}$  avait un effet négligeable sur la précipitation de la struvite. Un taux d'enlèvement de l'azote ammoniacal sous forme de struvite de plus de 95 % a été atteint aux différentes températures étudiées de  $25$ ,  $30$ ,  $35$  et  $40^\circ\text{C}$ . Cependant dans une autre recherche Adnan *et al.* (2004) rapportent que la température a un effet apparent sur la précipitation de la struvite. Dans leurs travaux de précipitation de la struvite en continu à partir d'une solution synthétique, les auteurs ont observé que lorsque les autres paramètres (pH, ratio  $\text{Mg:P}$ ,  $\text{NH}_4:\text{P}$ , taux de recirculation et durée de traitement) sont maintenus stable, une basse température permettrait une meilleure précipitation de la struvite. En effet, les auteurs rapportent qu'à  $15^\circ\text{C}$ , le taux d'enlèvement du phosphore a atteint 38%, alors qu'à  $25^\circ\text{C}$  cet enlèvement était seulement de 27%. Toutefois dans la même étude, dès que les conditions d'opération ont changé, le taux d'enlèvement du phosphore était plus important à  $22^\circ\text{C}$  avec 56% d'élimination. On peut alors conclure, qu'il est difficile d'émettre des constations précises concernant l'effet de la température sur la précipitation de la struvite,

sachant qu'en traitement des eaux usées municipales et agricoles, la composition de l'effluent à traiter est très variable d'une station à une autre et même d'une journée à l'autre.

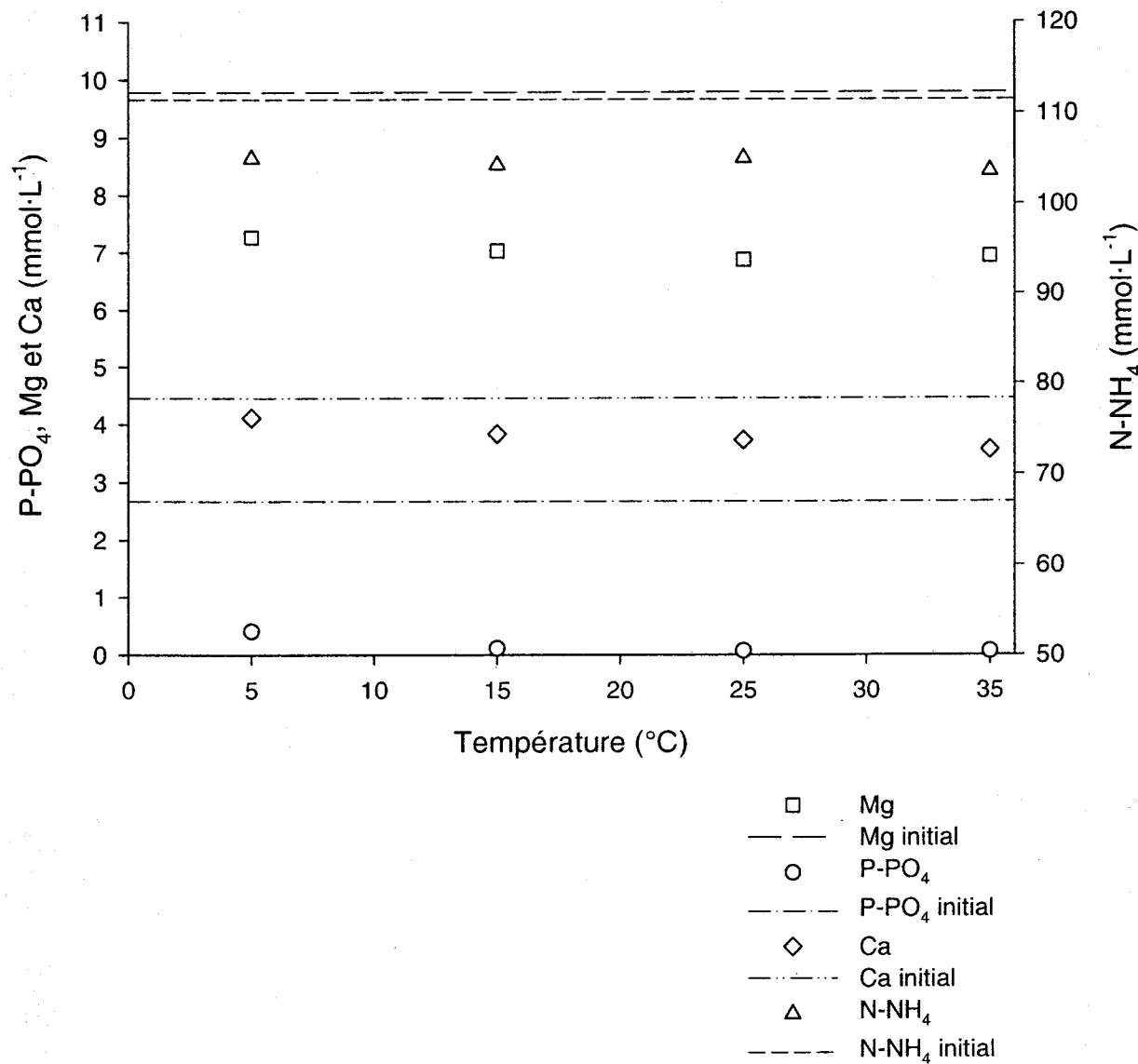


Figure 3.2.1 : Effet de la température sur la précipitation de la struvite



**Annexe 3 : Étude de la biofiltration du lisier généré après précipitation de la struvite**



## 1. Généralités sur la biofiltration

L'objectif initial du projet consistait à implanter le procédé de précipitation de la struvite après le traitement physico-chimique, de façon à minimiser le rejet de phosphore et l'accumulation de la struvite dans la tuyauterie du procédé Biosor<sup>MD</sup>. Dans cette optique, il nous a paru nécessaire de mener une étude pour évaluer l'effet de cette élimination du phosphore sur le traitement biologique. L'étude a été menée dans une colonne de biofiltration au laboratoire. Cette colonne a été alimentée en premier lieu par du lisier ayant subi un prétraitement par coagulation /floculation, par la suite la colonne a été alimentée par du lisier ayant subi un traitement de précipitation de la struvite.

Le traitement par biofiltration sur support organique est un procédé de traitement qui a connu un essor important depuis les années 80 (Buelna *et al.*, 1997). La biofiltration sur milieu organique comporte des avantages marqués au niveau de la surface de traitement requise et de la stabilité microbiologique du lit filtrant. Ce dernier met en jeu l'action d'au moins quatre mécanismes d'enlèvement des polluants : la filtration physique permet de retenir les matières en suspension, la biodégradation par le développement d'une biomasse dans le lit filtrant favorise l'élimination de la matière organique dissoute, alors que l'adsorption et l'absorption contribuent à retenir et à fixer plusieurs types de polluants. Le procédé de biofiltration consiste à faire circuler l'effluent à traiter (lisier de porc) à travers un biofiltre garni d'un support organique (tourbe, copeaux, écorces, etc.).

## 2. Montage et composition des biofiltres

La biofiltration a été réalisée dans une colonne en PVC ayant 15 cm de diamètre intérieur et 150 cm de longueur. Les sorties d'échantillonnage étaient situées sur les côtés, à 40 cm, 90 cm et 130 cm du bas de la colonne comme illustré sur la figure 3.3.1. La colonne était garnie d'une combinaison de différents matériaux supports permettant le développement de souches bactériennes pour le traitement biologique du lisier (élimination de la DBO<sub>5</sub>, de la DCO et de l'azote ammoniacal).

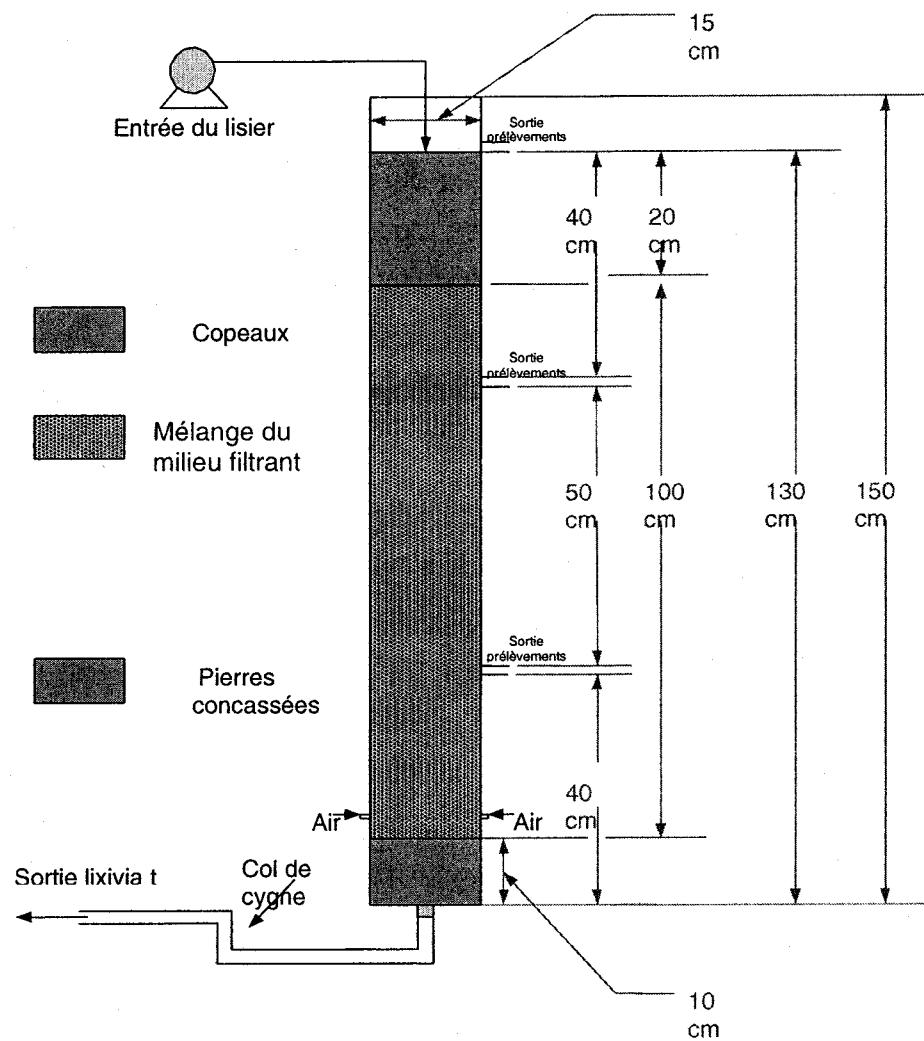


Figure 3.3.1 : Montage du biofiltre pour le traitement du lisier issu de la précipitation de la struvite

La colonne utilisée pour le traitement du lisier provenant de la précipitation de la struvite, était déjà en opération pendant environ 220 jours auparavant. Le liquide qui alimentait la colonne provenait du traitement physico-chimique de coagulation et floculation. Ce même lisier a été utilisé pour précipiter la struvite, donnant ainsi un affluent qui présente à peu près les mêmes caractéristiques en terme de teneur en  $\text{DBO}_5$  et en DCO avec une teneur un peu inférieure en azote. Cependant, la concentration de phosphore est beaucoup plus faible vu la réduction importante d'enlèvement lors de la précipitation de la struvite, en plus du pH plus élevé qui passe d'environ 6-6,3 à 8,2-8,5. L'objectif de traiter cet effluent par biofiltration était de vérifier si l'augmentation du pH et les faibles concentrations en

phosphore auraient un effet sur l'activité bactérienne du biofiltre et donc sur le rendement épuratoire du biofiltre.

Les analyses suivantes étaient effectuées à l'entrée et à la sortie du biofiltre lors de chaque échantillonnage : azote ammoniacal ( $\text{N-NH}_4$ ), nitrites ( $\text{NO}_2$ ), nitrates ( $\text{NO}_3$ ),  $\text{P}_{\text{total}}$ , pH,  $\text{DBO}_5$ , DCO et  $\text{SO}_4$ . Toutes les techniques utilisées pour caractériser les échantillons prélevés sont conformes aux méthodes courantes (APHA, 1995). Le pH était déterminé avec un potentiomètre « Fisher Acumet model 915 ».

### 3. Résultats du traitement par biofiltration

#### 3.1. Suivi de l'azote ammoniacal, des nitrites et nitrates

Le remplacement du lisier floculé par du lisier provenant de la précipitation de la struvite ne semble pas affecter la performance du traitement. En effet, l'analyse des paramètres étudiés a permis de constater que l'enlèvement de l'azote ammoniacal, de la  $\text{DBO}_5$  et la DCO se poursuivait même en alimentant le biofiltre par un lisier présentant des teneurs en phosphore aussi basses que  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et un pH plus élevé (8,2-8,5).

La figure 3.3.2a illustre la réduction de l'azote ammoniacal en fonction du temps à l'entrée et à la sortie du bioréacteur. Tout d'abord, il faut préciser que les concentrations en azote ammoniacal à l'entrée du biofiltre n'étaient pas constantes. En effet, durant les 50 premiers jours, la concentration moyenne en  $\text{N-NH}_4$  était de  $1289 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Entre le jour 64 et le jour 139, cette concentration était de  $2631 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et finalement entre les jours 155 et 428 elle était de  $2258 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le rabattement de l'azote ammoniacal a atteint un pic de 99,25 % avec une alimentation par le lisier floculé, bien que des baisses de rendement aient été observées lors des prélèvements du jour 120. Ceci peut être attribué à des problèmes de colmatage dans le biofiltre comme il a été rapporté par Garzon-Zuniga (2001), qui a expliqué que la perte de charge hydraulique due au colmatage lors de la biofiltration a été si importante qu'il ait fallut remplacer les premiers 20 cm du biofiltre pour rendre le biofiltre opérationnel. Dans notre cas, le colmatage a causé une perturbation de l'aération qui n'était plus répartie dans le biofiltre pour assurer un apport en oxygène suffisant pour la flore microbienne, et une perte d'air a été observée à la sortie du réacteur, avec le liquide traité. Pour cela, un décolmatage par ajout d'air et un rétrolavage de la colonne ont été effectués.

Le problème de colmatage a été aussi rencontré après alimentation de la colonne par le lisier provenant de la précipitation de la struvite. En effet, une baisse du rendement a été notée lors du prélèvement des jours 343, 400 et 414. Cependant, le décolmatage du biofiltre a permis d'augmenter les performances d'enlèvement de l'azote ammoniacal lors du dernier prélèvement à 92%.

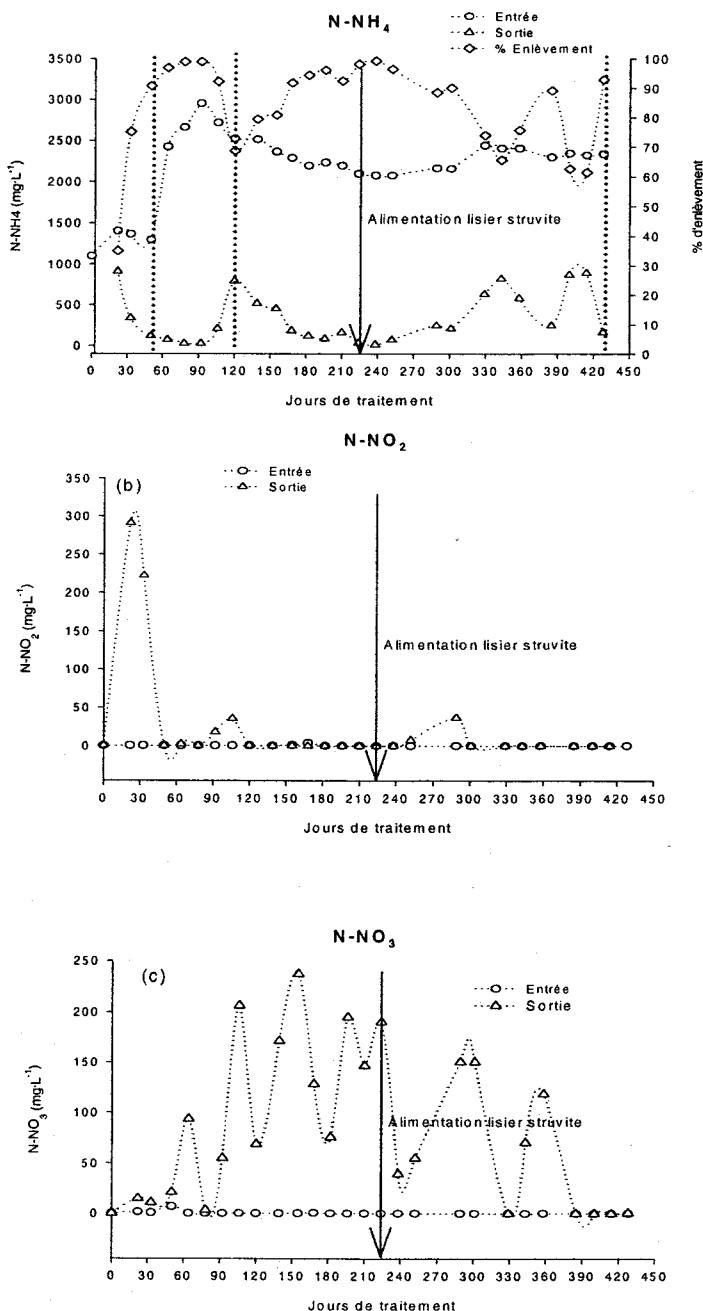


Figure 3.3.2 : Suivi de l'azote ammoniacal (a), des nitrites (b) et nitrates (c) en fonction du temps lors de la biofiltration

D'autre part, la figure 3.3.2b et 3.3.2c présente le suivi de l'activité nitrifiante en fonction du temps dans le biofiltre. On peut remarquer que cette activité débute à partir du jour 33 où on observe une diminution de la concentration des nitrites qui ont été produits lors de cette période. Cette production des nitrites qui a atteint  $290 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a été rapportée dans la littérature comme un phénomène normal lors de la période de démarrage d'un biofiltre. Tremblay (2001) a constaté qu'il a fallut une période de 36 jours pour que le processus de nitrification débute dans un biofiltre non inoculé, alors que l'inoculation a permis de réduire cette période à 13 jours seulement. En favorisant l'établissement de la microflore participant à l'enlèvement de l'azote, Kim et al (2003) dans leur étude sur la nitrification d'une eau usée fortement chargée en azote ammoniacal ont rapporté ce phénomène d'accumulation des nitrites lors de la période de démarrage du biofiltre. Les auteurs ont expliqué ce mécanisme par le fait que les bactéries nitrifiantes ne commencent à consommer les nitrites que lorsque l'azote ammoniacal est épuisé ou atteint un seuil minimal de  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . C'est à ce moment que les nitrites commencent à être oxydés en nitrates, d'où l'augmentation de ces derniers à la sortie du réacteur. Ce phénomène d'accumulation des nitrites a légèrement été observé après alimentation du biofiltre par le lisier provenant de la précipitation de la struvite. Ceci est probablement dû au changement des caractéristiques physico-chimiques du lisier. Il a fallu alors une période d'acclimatation pour que la flore bactérienne reprenne une nitrification optimale jusqu'à la fin du traitement comme illustré sur la figure 3.3.2b.

La figure 2c montre un phénomène cyclique d'augmentation et de diminution des nitrates à la sortie du biofiltre en fonction du temps d'opération. Ce phénomène est probablement dû à la faible aération du biofiltre. De plus, la concentration des nitrites est restée proche de zéro tout au long du traitement de biofiltration comme illustré sur la figure 3.3.2b.

Un autre paramètre qui démontre une présence du phénomène de dénitrification dans le biofiltre, c'est la production importante de sulfates comme illustré sur la figure 3.3.3. Ce phénomène est dû à la présence de sulfure dans la composition du lit filtrant de la colonne. En effet, on peut observer sur cette figure, que l'alimentation du biofiltre par le lisier provenant de la précipitation de la struvite a un effet très marqué sur l'évolution des sulfates durant le traitement.

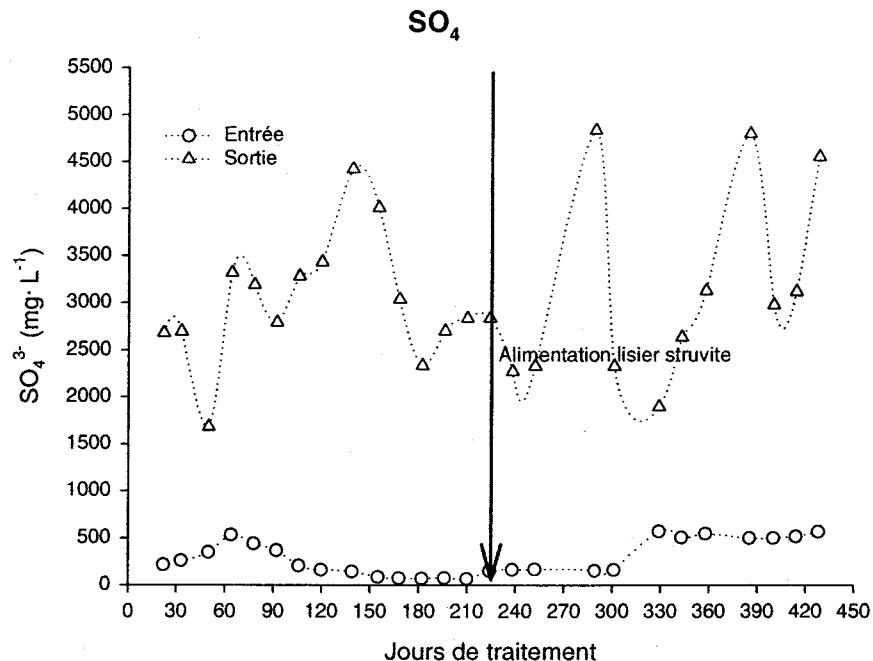


Figure 3.3.3 : Suivi des sulfates en fonction du temps lors de la biofiltration

### 3.2. Suivi de la DBO<sub>5</sub> et DCO

La figure 3.3.4 (a,b) présente le suivi des concentrations en DBO<sub>5</sub> et DCO à l'entrée et à la sortie du biofiltre ainsi que le taux d'enlèvement en fonction du temps. On peut observer que ces concentrations en DBO<sub>5</sub> et DCO ont été plus faibles à l'entrée pendant les 50 premiers jours de traitement avec des valeurs moyennes de 7025 et 10475 mg·L<sup>-1</sup> respectivement. Après avoir atteint des valeurs maximales de 19000-20000 de DBO<sub>5</sub> et 27000-28000 de DCO lors des prélèvements des jours 78 et 92, les teneurs ont baissé pour la suite du traitement à des valeurs moyennes de 13722 mg·L<sup>-1</sup> en DBO<sub>5</sub> et 20150 mg·L<sup>-1</sup> en DCO. Malgré ces fluctuations de la charge à l'entrée du biofiltre, l'élimination de la DBO<sub>5</sub> a été très stable durant toute la période du traitement avec des taux d'élimination de plus de 99% comme illustré sur la figure 3.3.4a. Ces réductions de la DBO<sub>5</sub> ont été observés dès les premiers jours de traitement. Même après alimentation du biofiltre par du lisier provenant du procédé de précipitation de la struvite, l'efficacité du biofiltre n'a pas diminué. D'autre part, l'enlèvement de la DCO a atteint des pourcentages entre 85 et 95 % comme illustré sur la figure 3.3.4b.

Lors des prélèvements des jours 329, 343 et 358 les concentrations en DCO à la sortie ont été légèrement plus élevées avec des valeurs de 3 877, 2 200 et 3 027 mg·L<sup>-1</sup> respectivement (pourcentage d'enlèvement de 86, 89 et 86%). Ce phénomène est probablement dû à l'augmentation de la concentration en DCO à l'entrée du biofiltre où la teneur est passée de 18 687 à 25 534 mg·L<sup>-1</sup> entre les prélèvements des jours 301 et 329 respectivement.

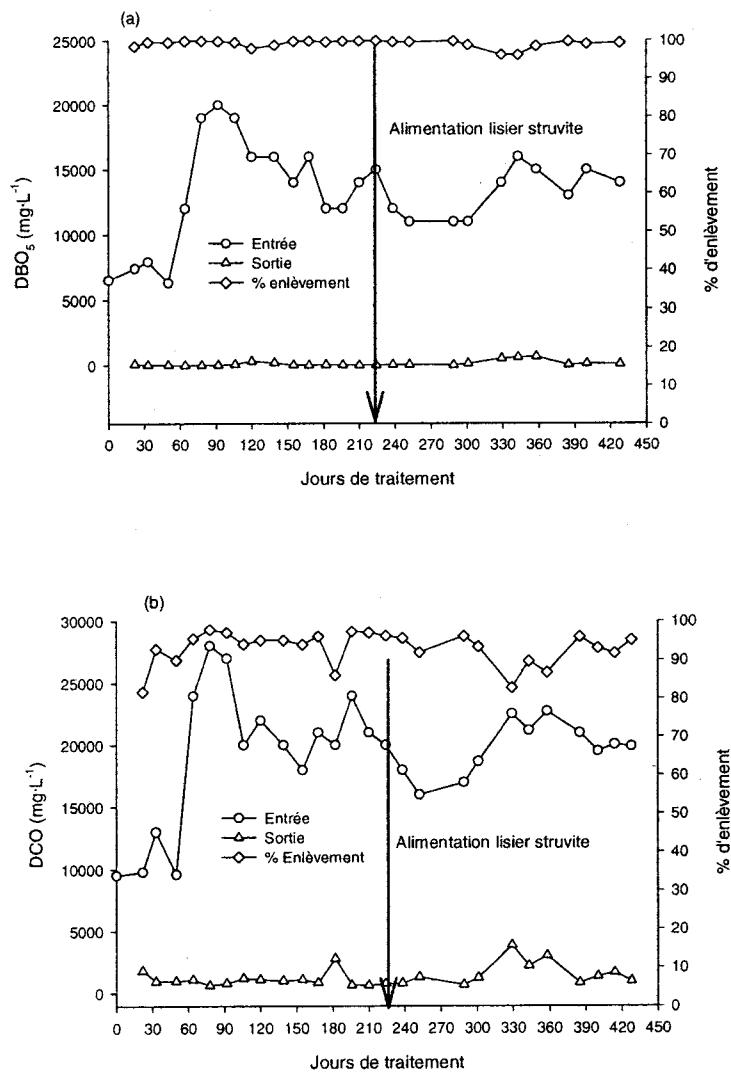


Figure 3.3.4 : Suivi de la DBO<sub>5</sub> (a), et de la DCO (b) en fonction du temps lors de la biofiltration

### 3.3. Suivi du pH

Le suivi du pH durant toute la période de traitement, démontre que ce paramètre n'est pas grandement affecté par le processus de nitrification/dénitrification comme illustré sur la figure 3.3.5. Même après alimentation du réacteur par du lisier provenant de la précipitation de la struvite (ayant un pH plus élevé de 8,3-8,5), le pH n'a pas subi des variations importantes, ce qui est probablement dû au caractère tampon du milieu filtrant.

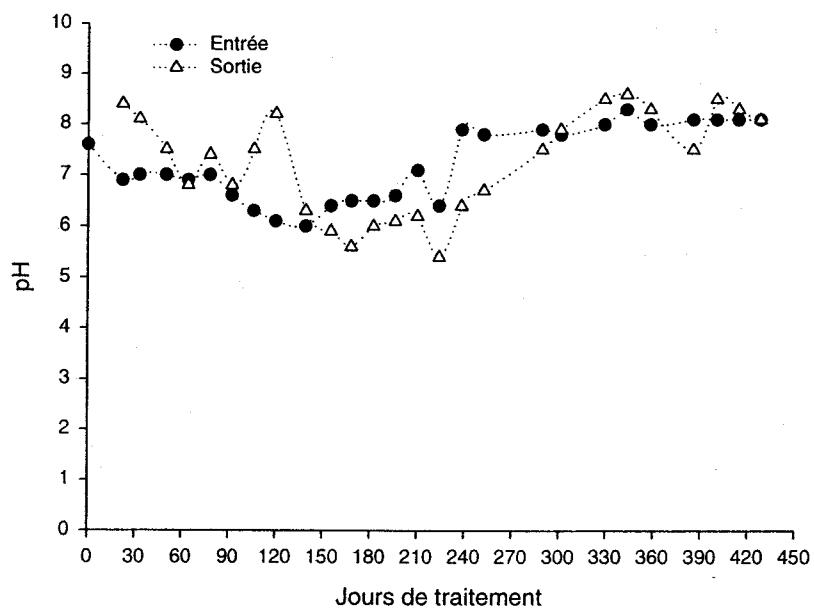


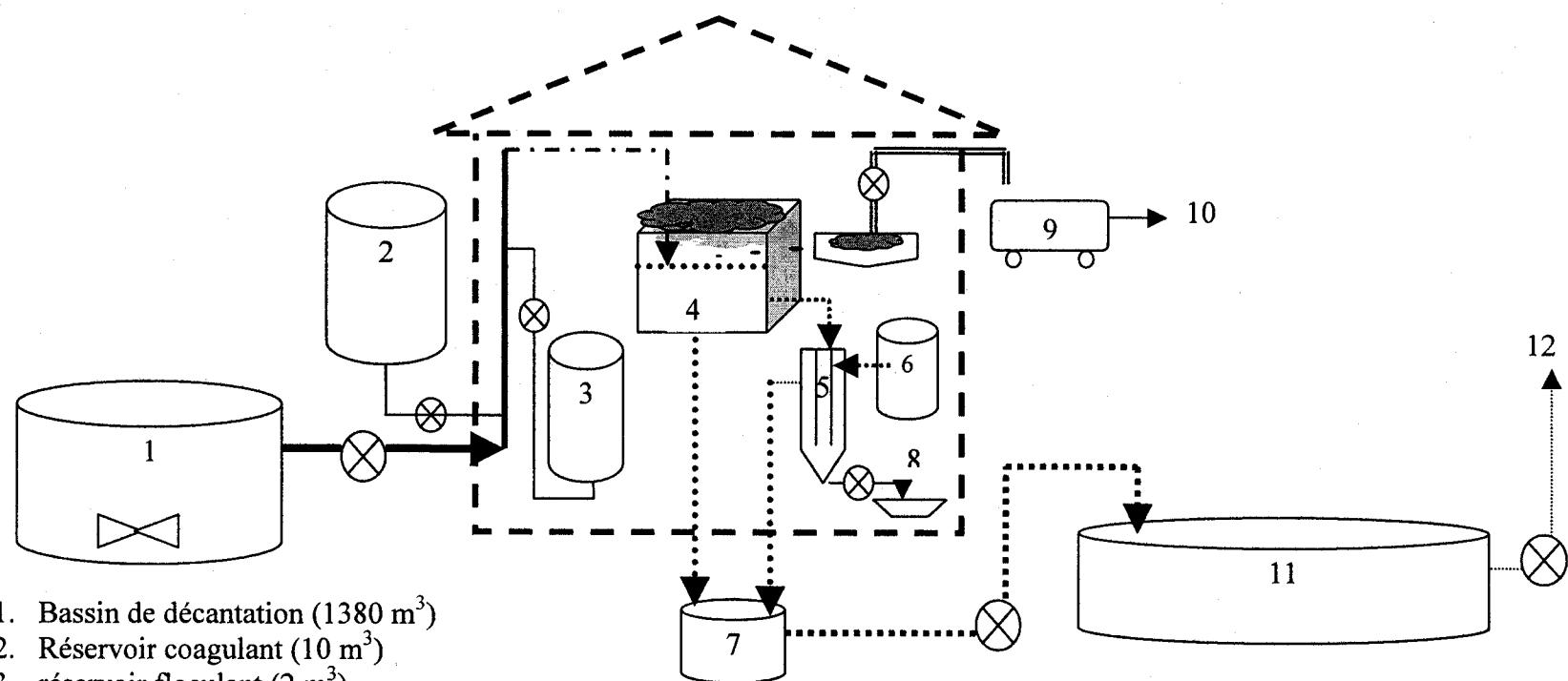
Figure 3.3.5 : Suivi du pH en fonction du temps lors de la biofiltration

**Annexe 4 : Évaluation des coûts d'implantation du procédé de précipitation de la struvite dans une chaîne de traitement du lisier de porc**



## 1. Mise en contexte

La présente étude technico-économique a été réalisée dans un contexte d'implantation du procédé de précipitation du phosphore, sous forme de struvite, dans une unité de traitement du lisier de porc déjà existante qui comprend les trois étapes suivantes : (i) Décantation dans un bassin d'égalisation, (ii) Un traitement physico-chimique par coagulation/flocculation et (iii) Un traitement biologique sur support organique. Pour des fins d'estimation des coûts, l'unité de traitement du lisier de porc provenant d'une ferme porcine représentative de la région de Québec a été considérée pour la présente étude. Le procédé mis en place dans cette unité de traitement a actuellement une capacité de traitement de  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ . Par conséquent, notre estimation se fera en construisant un modèle sur une base de capacité de traitement pour notre réacteur de  $8,4 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ , considérant une réduction de 30 % de volume après l'étape de coagulation flocculation. Le modèle qui sera monté sur un fichier Excel pourra être utilisé par la suite pour que le procédé puisse être implanté dans des unités de traitement de capacité supérieure ou inférieure à la présente étude. La figure 4.4.1 illustre la disposition du procédé de précipitation de la struvite au sein de la chaîne de traitement existante.



1. Bassin de décantation ( $1380 \text{ m}^3$ )
2. Réservoir coagulant ( $10 \text{ m}^3$ )
3. réservoir flocculant ( $2 \text{ m}^3$ )
4. Bassin de séparation ( $45 \text{ m}^3$ )+ racleur+bassin boues ( $5\text{m}^3$ )
5. Réacteur précipitation struvite ( $1 \text{ m}^3$ )
6. Réservoir NaOH
7. Bassin entreposage lisier prétraité ( $72 \text{ m}^3$ )
8. Bassin de récupération struvite ( $4 \text{ m}^3$ )
9. Transport des boues
10. Compostage
11. biofiltre ( $490 \text{ m}^3$ )
12. Épandage lisier traité

Figure 4.4.1 : Schéma de la chaîne de traitement du lisier de porc incluant la précipitation de la struvite

## 2. Scénarios de précipitation du phosphore à partir du lisier de porc

La précipitation du phosphore sous forme de struvite à partir du lisier de porc peut se faire selon différents scénarios en fonction de l'objectif de réutilisation ou non du phosphore enlevé. Le choix de l'un ou l'autre des différents scénarios envisagés dépendra alors des infrastructures de traitement existantes dans une ferme qui sera intéressée à planter le procédé de précipitation du phosphore développé.

Scénario # 1 : Enlever le phosphore à partir du lisier ayant subi un prétraitement par coagulation/flocculation. L'enlèvement important des solides totaux et solides en suspension atteint par ce prétraitement permettra de récupérer le phosphore et une partie de l'azote sous forme de struvite réutilisable comme fertilisant à dissolution lente.

Scénario # 1.1 : Enlever le phosphore du lisier prétraité en mode continu. Le réacteur sera alimenté en continu par du lisier prétraité à tous les jours. La réaction de précipitation de la struvite, par augmentation du pH, sera assurée par un contrôleur de pH qui alimentera continuellement la zone de réaction par du NaOH. Lors de ce scénario d'opération, le réacteur sera opéré sous une configuration en deux colonnes, permettant ainsi d'avoir une zone de réaction et une zone de décantation.

Scénario # 1.2 : Enlever le phosphore du lisier prétraité en mode discontinu. Dans ce cas le réacteur sera utilisé en batch en traitant un plus gros volume de lisier. Le dimensionnement du réacteur sera alors différent en fonction du volume à traiter et prendra la forme d'un bassin à fond conique sans présence de la colonne interne.

Scénario # 2 : Enlever le phosphore à partir du lisier de porc frais n'ayant subi aucun prétraitement de séparation solide/liquide. Dans ce cas, le phosphore sera précipité par ajout de source de magnésium pour atteindre un ratio molaire  $Mg/PO_4$  égale à 1. Le phosphore précipité ne sera donc pas récupéré sous forme de struvite, mais sera mélangé aux matières solides, organiques et colloïdales du lisier traité.

### 3. Traitement en continu du lisier prétraité

Pour évaluer les coûts d'enlèvement du phosphore par précipitation de la struvite, ainsi que les répercussions économiques au niveau des coûts d'investissement et d'opération, les étapes de coagulation/flocculation et de précipitation de la struvite ont été considérées lors de la présente étude. Cependant, le bassin de décantation ne sera pas considéré pour le calcul des coûts, sachant que dans chaque ferme porcine, une installation pour le stockage du lisier est toujours présente sur la ferme. Dans cette optique, la présente étude se basera sur l'implantation du procédé de précipitation de la struvite dans une chaîne de prétraitement du lisier par coagulation/flocculation d'une ferme porcine représentative de la région de Québec. Les paramètres qui seront considérés pour développer le modèle sont les suivants :

- Bilans massiques et volumiques
- Estimation du coût d'acquisition des équipements
- Estimation des coûts fixes en capitaux
- Paramètres d'exploitation de base
- Paramètres de marché
- Paramètres de capitalisation
- Paramètres d'opération
- Estimation du coût total de traitement

#### 3.1. Paramètres d'évaluation technico-économique

Cette section présente sous forme de tableau une synthèse des paramètres technico-économiques qui seront utilisés dans le modèle d'évaluation des coûts reliés à l'implantation et l'opération du procédé développé pour la précipitation du phosphore. Le tableau 4.4.1, présente une synthèse des différents paramètres considérés qui sont subdivisés en quatre groupes : i) Les paramètres d'exploitation de base, ii) Paramètres du marché, iii) Paramètres de capitalisation et iv) Paramètres d'opération.

Les paramètres d'exploitation de base résument la période d'opération annuelle du procédé qui peut être variable en fonction du volume à traiter quotidiennement. Pour la présente étude, un volume de traitement de  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$  a été considéré en se basant sur la capacité de traitement actuelle à la ferme porcine représentative de la région de Québec. Finalement, le

Le prix de vente de la struvite produite a été estimé à 500 \$ par tonne sachant que sur le marché mondial le prix de vente de la struvite est compris entre 200 et 800 \$ la tonne.

Tableau 4.4.1: Paramètres d'évaluation technico-économique

Items	Unités	Code	Valeurs
<b>Paramètres d'exploitation de base</b>			
Période d'opération	$j \cdot an^{-1}$	FJOA	350
Capacité de traitement de lisier	$m^3 \cdot j^{-1}$	FCAJ	12
Contrat de traitement du lisier	$\$/Can \cdot m^{-3}$	FCTL	20
Facteur d'efficacité d'opération	%	FEFF	95
Rendement enlèvement du phosphore	%	FREP	98
Production de struvite précipitée	$Kg \cdot m^{-3}$	FPSP	0,25
Prix de vente de la struvite produite	$\$/Can \cdot t \cdot m^{-1}$	FPRO	500
<b>Paramètres de marché</b>			
Taux d'inflation annuel	%	FINF	2,5
Taux d'intérêt annuel	%	FINT	8
Taux d'escompte annuel	%	FTES	6,5
Imposition sur le revenu	%	FIMP	30
<b>Paramètres de capitalisation</b>			
Frais d'installation et isolation des équipements	% équipements livrés	FIIE	25
Frais d'instrumentation et de contrôle	% équipements livrés	FICE	18
Frais de conduites et tuyauterie	% équipements livrés	FCTY	11
Frais du système électrique	% équipements livrés	FSEL	3
Frais des bâtiments de procédés et de services	% équipements livrés	FBPS	18
Frais de facilités et services	% équipements livrés	FFSE	10
Frais d'ingénierie et supervision	% équipements livrés	FDIN	10
Frais de dépenses de construction	% équipements livrés	FDCO	30
Frais de gestion de la construction	% capital	FGCO	5
Frais contingents	% capital	FCON	10
Période d'amortissement	années	FAMO	10
Durée de vie moyenne des équipements	années	FVIE	10
Fonds de roulement	mois d'opération	FROP	1
Gestion de l'inventaire	mois d'opération	FGIN	3
<b>Paramètres d'opération</b>			
Coût unitaire de l'eau du procédé	$\$/Can \cdot m^{-3}$	FEAU	0
Coût unitaire de transport des boues	$\$/Can \cdot m^{-3}$	FTRB	10
Coût unitaire de compostage	$\$/Can \cdot m^{-3}$	FENF	15
Coût unitaire de la main-d'œuvre	$\$/Can \cdot h^{-1}$	FTMO	20,5
Proportion de boues séparées	%	FPBS	30
Concentration de la solution de struvite	$Kg \cdot m^{-3}$	FCSS	50
Frais d'entretien et de réparation	% capital	FMAI	6
Frais des matériaux courants	% entretien et réparation	FMCO	15
Frais de laboratoire	% M.O. opération	FLAB	15
Taxes	% capital	FTAX	0
Assurances	% capital	FASS	2
Dépenses générales	% M.O.	FDEG	20

### 3.2. Bilans massiques et volumiques

L'évaluation des coûts de traitement ainsi que le dimensionnement des équipements est en dépendance directe du volume de lisier traiter. Ainsi, considérant la capacité actuelle de traitement de  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$  à la ferme, le tableau 3.4.2 présente les différents débits massiques et volumiques de lisier traité et de produits chimiques consommés. Dans le chiffrier Excel développé, les débits sont calculés en fonction du volume quotidien à traiter par des liens entre les cellules. La quantité de coagulant ajoutée est calculée sur une base d'ajout de  $5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$ , celle du floculant de  $70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$  et finalement, la quantité de base ajoutée pour précipiter le phosphore est de  $2,88 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$  de NaOH 50% ( $14 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$  de NaOH 4N). Les volumes ajoutés de chaque réactif sont pris en considération pour les calculs tout au long de la chaîne de traitement comme illustré sur le tableau 4.4.2. Sur une base de traitement de  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ , et un pourcentage de boues enlevées par coagulation/flocculation de 30 %, le volume à traiter quotidiennement par précipitation de la struvite sera alors de  $8,98 \text{ m}^3$ . Considérant ce volume et un temps de rétention hydraulique de 2,5 h dans le réacteur, le volume nominal de ce dernier sera donc  $1,04 \text{ m}^3$ . D'autre part, la quantité de struvite produite est estimée sur une base de production de  $0,25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Le réacteur sera muni d'une pompe programmable pour la soustraction de la struvite périodiquement afin éviter un long séjour de la struvite dans le fond du réacteur entraînant un précipité mélangé avec les matières colloïdales du lisier et difficile à nettoyer comme il a été observé lors de nos expériences à la ferme.

Tableau 4.4.2 : Bilans massiques et volumes considérés pour le calcul des coûts de traitement.

Items	Unités	Code	Valeurs
<b>Coagulation et flocculation</b>			
Débit volumique - lisier traité	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVMD	12,00
Débit volumique - solution coagulant	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVSC	0,06
Débit volumique - lisier coagulé	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVLF	12,06
Débit volumique - solution flocculant	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVSF	0,84
Débit volumique - lisier flokulé	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVLT	12,90
Débit volumique - boues flokulée	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVBF	3,87
<b>Précipitation de la struvite</b>			
Débit volumique - lisier précipitation struvite	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVLP	9,03
Débit volumique - base NaOH 4N	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVBD	0,13
Débit volumique - base 50%	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVBC	0,026
<b>Récupération de la struvite</b>			
Débit volumique de la struvite (humide)	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVST	0,0452
Débit volumique de l'effluent final	$m^3 \cdot j^{-1}$	QVEF	8,98
Débit massique de struvite (sèche)	$Kg \cdot j^{-1}$	QMSR	2,26

### 3.3. Estimation des coûts d'acquisition des équipements

Le tableau 4.4.3 présente une évaluation des coûts d'acquisition des équipements nécessaires pour l'implantation d'une chaîne de traitement de séparation solide/liquide et d'une précipitation du phosphore à partir du lisier de porc. Les prix rapportés dans ce tableau représentent les coûts réels en fonction du dimensionnement nécessaire pour répondre à une capacité de traitement actuelle de  $12 m^3 \cdot j^{-1}$ . Dans le tableau 4.4.3, les coûts des équipements sont subdivisés en fonction des trois étapes de la chaîne de traitement, à savoir la coagulation, la flocculation et la précipitation de la struvite. À la base des ses coûts, le montant total de l'acquisition directe des différents équipements a été calculé à 58 797 \$CA. Cependant, à ces coûts directs s'ajouteront des coûts indirects reliés à l'installation des équipements, des instruments de contrôle, la tuyauterie, les contrats ingénierie ainsi que des dépenses de construction du bâtiment où sera installé le procédé comme illustré sur le tableau 4.4.4. Ses coûts indirects sont estimés à différents pourcentages de l'investissement direct à partir d'une table de calcul rapporté par Remer

et Chai (1990) dans leur publication sur l'estimation des coûts de mise à l'échelle des procédés en ingénierie. Considérant les coûts directs et indirects, l'implantation du procédé de traitement du lisier par coagulation/flocculation et précipitation du phosphore soluble par précipitation de la struvite nécessitera un investissement initial de 132 294 \$CA comme illustré dans le tableau 4.4.4.

Tableau 4.4.3 : Estimation du coût d'acquisition des équipements

Items	Code	Unités	Capacité unitaire	Nombre	Capacité totale	Coût (\$Can)
<b>Coagulation</b>						
Réervoir (fosse) de lisier	DR1	m <sup>3</sup>	1380	1	1380,00	0 \$
Réervoir de coagulant	CR1	m <sup>3</sup>	2,00	1	2,00	5 624 \$
Pompe du réservoir de coagulant	CP1	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	5 074 \$
Pompe de lisier frais	CP2	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	5 149 \$
<b>Flocculation</b>						
Réervoir de flocculant	FR1	m <sup>3</sup>	2,00	1	2,00	1 059 \$
Pompe du réservoir de flocculant	FP1	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	3 256 \$
Agitateur du réservoir de flocculant	FA1	kW	1,50	1	1,50	3 565 \$
Pompe de boues	FP2	L·min <sup>-1</sup>	0-400	1	0-400	2 530 \$
Bassin avec racleur de boues	FR2	m <sup>3</sup>	10,00	1	10,00	6 900 \$
Bassin de boues	FR3	m <sup>3</sup>	5,00	1	5,00	2 875 \$
<b>Struvite</b>						
Réacteur de struvite	SR1	m <sup>3</sup>	0,80	1	0,80	2 875 \$
Agitateur du réacteur de struvite	SA1	kW	0,60	1	0,60	2 381 \$
Contrôleur de pH	SC1	-	-	1	-	1 794 \$
Réervoir de struvite	SR2	m <sup>3</sup>	4,20	1	4,20	1 380 \$
Agitateur du réservoir de struvite	SA2	kW	0,60	1	0,60	2 381 \$
Pompe alimentation du réacteur de struvite	SP1	L·min <sup>-1</sup>	0-2	1	0-2	2 806 \$
Pompe de soustraction de la struvite	SP2	L·min <sup>-1</sup>	0-1,5	1	0-1,5	2 070 \$
<b>Base</b>						
Réervoir de la solution mère	BR1	m <sup>3</sup>	1,00	1	1,00	2 348 \$
Pompe du réservoir de la solution mère	BP1	L·min <sup>-1</sup>	0-1,5	1	0-1,5	2 070 \$
Réervoir de la solution diluée4N	BR2	m <sup>3</sup>	0-0,8	1	0-0,8	592 \$
Pompe du réservoir de la solution 4N	BP2	L·min <sup>-1</sup>	0-1,5	1	0-1,5	2 070 \$
Coagulation						15 846 \$
Flocculation						20 185 \$
Struvite						15 686 \$
Base						7 081 \$
<b>Total du coût d'acquisition des équipements</b>						<b>58 797 \$</b>

Tableau 4.4.4 : Estimation des coûts fixes en capitaux

Items	Coût (\$Can)
<b>I. Coûts directs</b>	
A. Équipements	
1. Achat et transport des équipements	58 797 \$
2. Installation et isolation des équipements	14 699 \$
3. Instrumentation et contrôle	10 583 \$
4. Conduites et tuyauterie	6 468 \$
5. Système électrique	1 764 \$
B. Bâtiments de procédés et services	10 583 \$
C. Facilités et services	5 880 \$
<b>Total des coûts directs</b>	<b>108 775 \$</b>
<b>II. Coûts indirects</b>	
A. Ingénierie et supervision	5 880 \$
B. Dépenses de construction	17 639 \$
<b>Total des coûts indirects</b>	<b>23 519 \$</b>
<b>Total des coûts fixes en capitaux</b>	<b>132 294 \$</b>

Cependant, pour une augmentation de la capacité de traitement du procédé étudié, le modèle « Excel » développé permettra de calculer une estimation des coûts d'acquisition des équipements en utilisant un coefficient R tiré à partir d'une table de calcul en fonction de l'équation suivante adaptée des travaux de Remer et Chai (1990) sur la détermination des facteurs reliés au coût de la mise à l'échelle des procédés en ingénierie :

$$\frac{Coût_2}{Coût_1} = \left[ \frac{Capacité_2}{Capacité_1} \right]^R$$

Où :

- Coût<sub>1</sub> : Coût de l'équipement actuel
- Coût<sub>2</sub> : Coût de l'équipement à acquérir
- Capacité<sub>1</sub> : Capacité de traitement actuelle
- Capacité<sub>2</sub> : Capacité de traitement souhaitée

En fonction du coefficient R rapporté par les auteurs pour différents types d'équipements, le coût d'acquisition peut être facilement estimé à la partir de ladite équation.

### 3.4. Estimation des coûts directs d'opération

Le calcul des coûts d'opération est évalué principalement en fonction des coûts de produits chimiques, coûts de main-d'œuvre, coûts de disposition des boues générées ainsi que des coûts d'entretien et de contrôle. Le tableau 4.4.5 résume ces différents coûts directs d'opération qui s'élèvent à 70 000 \$CA par année pour une capacité de traitement de 12  $\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$  et un volume de traitement annuel de 4 200  $\text{m}^3$  de lisier. On peut remarquer à partir du tableau 3.4.5 qu'environ 57 % des coûts d'opération ne sont pas reliés au procédé proprement dit, mais surtout au coût de transport et de disposition des boues générées après traitement de coagulation et flocculation. Les coûts considérés dans la présente étude représentent les coûts en vigueur dans la région de Québec ainsi que les coûts de compostage de la compagnie Les Composts Québec inc. pour une revalorisation de ces boues. Cependant, ces coûts peuvent varier d'une région à l'autre en fonction du procédé de disposition des boues pratiqué et de leur valorisation ou non. Une soustraction des coûts de transport et de disposition des boues réduirait les coûts d'opération pour le procédé de prétraitement et de précipitation de la struvite à seulement 29 364 \$CA par année pour un coût de 6,99 \$CA· $\text{m}^{-3}$  de lisier traité. En outre, si les coûts de transport et de disposition des boues sont considérés, le coût total de traitement s'élèvera à 16,67 \$CA· $\text{m}^{-3}$  de lisier traité.

Tableau 4.4.5 : Estimation des coûts directs d'opération

Items	Unités	Quantité	Coût unitaire	Coût (\$Can·an <sup>-1</sup> )	Coût (\$Can·m <sup>-3</sup> )
<b>A. produits chimiques</b>					
Coagulant	L·j <sup>-1</sup>	60,00	0,250	5 250,00 \$	1,25
Floculant	Kg·j <sup>-1</sup>	0,84	6,500	1 911,00 \$	0,46
NaOH 50%	Kg·j <sup>-1</sup>	26,01	0,530	4 824,19 \$	1,15
<b>B. Main-d'œuvre d'opération</b>					
Coagulation flocculation	h·j <sup>-1</sup>	0,20	20,50	1 435,00 \$	0,34
Évacuation boues flokulées	h·j <sup>-1</sup>	0,20	20,50	1 435,00 \$	0,34
Préparation NaOH	h·j <sup>-1</sup>	0,20	20,50	1 435,00 \$	0,34
Précipitation struvite	h·j <sup>-1</sup>	0,20	20,50	1 435,00 \$	0,34
Récupération struvite	h·j <sup>-1</sup>	0,20	20,50	1 435,00 \$	0,34
<b>C. Disposition des boues</b>					
Transport des boues	m <sup>3</sup> ·j <sup>-1</sup>	3,87	10,00	13 545,00 \$	3,23
Compostage des boues	m <sup>3</sup> ·j <sup>-1</sup>	3,87	15,00	20 317,50 \$	4,84
<b>D. Entretien et réparation</b>					
				7 938 \$	1,89
<b>E. Matériaux courants</b>					
				1 191 \$	0,28
<b>F. Frais de laboratoire</b>					
				1 076,25 \$	0,26
A. Matériaux bruts (produits chimiques)				11 985,19 \$	2,85
B. Main-d'œuvre d'opération				7 175,00 \$	1,71
C. Disposition des boues				40 635,00 \$	9,68
D. Entretien et réparation				7 937,62 \$	1,89
E. Matériaux courants				1 190,64 \$	0,28
F. Frais de laboratoire				1 076,25 \$	0,26
<b>Coûts directs d'opération</b>					
				63 227,20 \$	15,05

### 3.5. Estimation du coût total de traitement

Les coûts présentés dans le tableau 4.4.5 représentent une évaluation des coûts directs d'opération. À ces coûts s'ajouteront des coûts indirects dont les plus importants sont les assurances ainsi que les dépenses générales (bureautique, communications, etc.). Finalement, considérant un taux d'intérêt sur le financement de 6,5 % et une période d'amortissement sur l'investissement de dix ans, le coût total de traitement pour l'implantation du procédé de coagulation/flocculation et précipitation du phosphore sous forme de struvite à partir du lisier de porc est évalué à 89 137 \$CA par année, soit 21,22 \$CA·m<sup>-3</sup> de lisier traité pour une capacité de traitement de 12 m<sup>3</sup>·j<sup>-1</sup>. Comme illustré sur le tableau 4.4.6.

Tableau 4.4.6 : Estimation du coût total annuel de traitement

Items	Coût (\$Can·an <sup>-1</sup> )	Coût (\$Can·m <sup>-3</sup> )
<b>I. Coûts directs</b>		
A. Produits chimiques	11 985 \$	2,85 \$
B. Main-d'œuvre d'opération	7 175 \$	1,71 \$
D. Transport et disposition des boues	33 863 \$	8,06 \$
E. Entretien et réparation	7 938 \$	1,89 \$
F. Matériaux courants	1 191 \$	0,28 \$
G. Frais de laboratoire	1 076 \$	0,26 \$
<b>Total des coûts directs</b>	<b>70 000 \$</b>	<b>16,67 \$</b>
<b>II. Coûts indirects</b>		
A. Taxes	0 \$	0,00 \$
B. Assurances	2 646 \$	0,63 \$
C. Dépenses générales	1 435 \$	0,34 \$
<b>Total des coûts indirects</b>	<b>4 081 \$</b>	<b>0,97 \$</b>
Financement (intérêt sur le capital)	8 599 \$	2,05 \$
Amortissement	13 229 \$	3,15 \$
<b>Coût total de production</b>	<b>89 137 \$</b>	<b>21,22 \$</b>

À partir du tableau 4.4.6, on peut remarquer que les coûts de disposition des boues (8,06 \$CA·m<sup>-3</sup>) et des coûts indirects reliés au financement et à l'amortissement de l'investissement (5,20 \$CA·m<sup>-3</sup>) qui représentent ensemble 62,48 % du coût total du

traitement évalué à  $21,22 \text{ \$CA} \cdot \text{m}^{-3}$ . Toutefois, il est important de noter que les coûts directs reliés au traitement du lisier par coagulation/flocculation et précipitation du phosphore sous forme de struvite, ne dépasse pas  $8,61 \text{ \$CA} \cdot \text{m}^{-3}$  de lisier traité. Ce coût de traitement est une option intéressante pour les fermiers si on considère les taux importants d'enlèvement du phosphore, ce qui leur permettra d'épandre des volumes plus élevés de lisier. L'achat de nouvelles terres ainsi que le transport vers des régions lointaines pour épandre le lisier peuvent donc être éviter, ce qui représente des économies d'échelle très importantes.

### 3.6. Analyse du flux monétaire

Ayant estimé les coûts reliés à l'implantation (tableau 4.4.2, 4.4.3 et 4.4.4), ainsi que les coûts annuels d'opération et d'entretien (tableau 4.4.5 et 4.4.6), il serait impératif de faire une évaluation du coût économique annuel et total, qui seront normalement à la base pour examiner la rentabilité ou non du procédé développé. Le tableau 3.4.7 illustre une synthèse du flux monétaire étendu sur une période de dix ans d'amortissement, et considérant les revenus recueillis sous forme de contrat de traitement de lisier mise en route par le CRIQ ou par un autre opérateur qui va acheter les droits de commercialisation du procédé. Les calculs sont faits sur une base d'un contrat de traitement par mètre cube de lisier traité évalué pour le moment à  $20 \text{ \$Can} \cdot \text{m}^{-3}$  de lisier traité. À ce revenu annuel de traitement s'ajoutera un mince montant de vente éventuelle de la struvite produite. Dans cette analyse des flux monétaires, un remboursement sur l'investissement, dans le cadre du programme provincial « Prime-vert » octroyé par le gouvernement provincial pour promouvoir l'implantation de technologies permettant la protection de l'environnement en vigueur depuis le 1<sup>er</sup> avril 2004.

Considérant les coûts d'implantation du procédé qui s'élèvent à 132 294 \$CA et les coûts d'exploitation pour la première année d'opération de 75 907 \$CA (en rouge dans le tableau), l'exploitant enregistrera un déficit de 123 806 \$CA. Cependant, pour la deuxième année durant laquelle l'exploitant serait éligible au programme de remboursement « Prime-vert » qui peut atteindre 200 000 \$CA, percevra un remboursement sur l'investissement et pourra couvrir le frais d'exploitation (taux d'inflation de 2,5 % par année) tout en ayant un profit à chaque année comme illustré sur le tableau 4.4.7. Une lecture globale de ce tableau permet de constater que l'implantation du procédé développé, avec une période d'amortissement de dix ans, engendrera un profit net total de 42 578 \$CA sur ces dix années d'exploitation. De plus, considérant un taux d'escompte de 6,5 %, le profit actualisé sera de 26 721 \$CA,

ce qui représente un taux de rendement interne de 25,02 %, qui représente la valeur actualisée nette de l'investissement. En d'autres termes, le rendement du projet après dix ans correspondrait au rendement d'un placement dans une banque de la valeur investie à un taux d'intérêt de 25,02 %; ce qui n'est pas envisageable dans la réalité.

Tableau 4.4.7 : Analyse des flux monétaires

#### 4. Traitement en discontinu du lisier prétraité

Le traitement en discontinu du lisier prétraité pour précipiter le phosphore sous forme de struvite impliquera les mêmes étapes de traitement mentionnées plus haut pour le traitement continu. Cependant, pour répondre à la capacité de traitement quotidienne de  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ , le volume du réacteur pour précipiter le phosphore sera plus élevé en conséquence. Considérant un temps de réaction optimal de 2,5 h, et un volume à traiter de  $9,03 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ , le réacteur pourra être conçu pour traiter deux batchs par jour avec un volume nominal de  $5 \text{ m}^3$ . Comme dans le cas du traitement continu, le réacteur sera muni d'un fond conique pour récupérer la struvite lors de la période de décantation.

L'impact de cette configuration sur l'estimation des coûts de traitement affectera principalement les coûts d'investissement et d'acquisition des équipements. En effet, le coût d'acquisition du réacteur dont le prototype est présenté sur la figure 4.4.2, ainsi que l'agitateur qui possédera une force plus importante seront ajoutés dans le modèle de calcul.

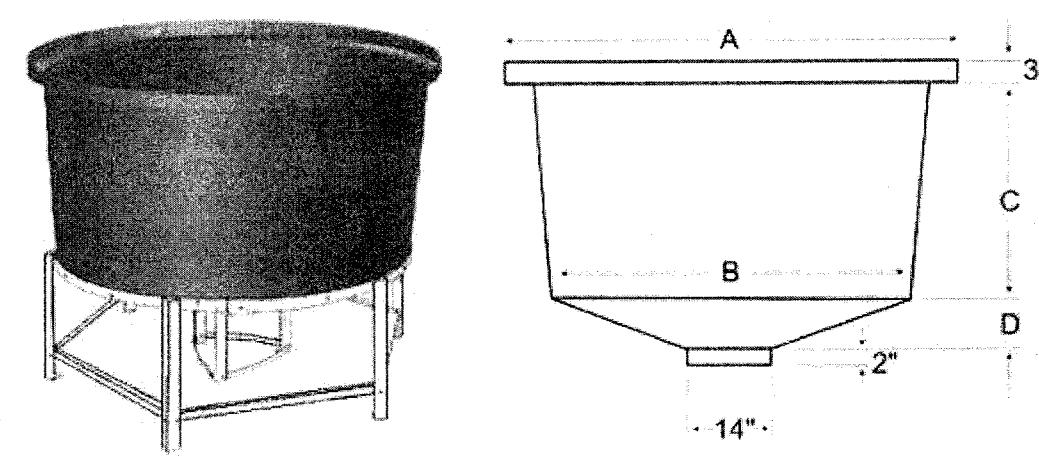


Figure 4.4.2 : Prototype du réacteur pour précipiter la struvite en batch à partir du lisier prétraité

Selon une estimation du fournisseur « Aquamerik », le bassin présenté à la figure 2 a un coût de 1 073 \$CA et le support un coût de 1 200 \$CA pour un total d'acquisition, de transport et d'installation du réacteur de 2 614 \$CA. Pour assurer une agitation optimale et une turbulence suffisante à la précipitation de la struvite dans un volume aussi important,

l'acquisition d'un agitateur de 1,5 KW nécessitera un investissement de 3 565 \$CA. Afin d'assurer le remplissage et l'évacuation du surnageant après décantation de la struvite dans le fond du réacteur, deux pompes seront nécessaires pour un coût de 3 256 \$CA chacune et un total de 6 512 \$CA. Les répercussions d'une modification de configuration du procédé sur les coûts d'acquisition des équipements pour le traitement en batch du lisier prétraité sont présentées dans les tableaux 4.4.8 et 4.4.9. Considérant ces nouvelles données, Les coûts fixes en capitaux pour l'implantation du procédé de traitement de précipitation de la struvite en batch à partir du lisier prétraité seront de 142 708 \$CA.

Tableau 4.4.8 : Estimation du coût d'acquisition des équipements pour le traitement en batch du lisier prétraité

Items	Code	Unités	Capacité unitaire	Nombre	Capacité totale	Coût (\$Can)
<b>Coagulation</b>						
Réservoir (fosse) de lisier	DR1	m <sup>3</sup>	1380	1	1380,00	0 \$
Réservoir de coagulant	CR1	m <sup>3</sup>	2,00	1	2,00	5 624 \$
Pompe du réservoir de coagulant	CP1	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	5 074 \$
Pompe de lisier frais	CP2	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	5 149 \$
<b>Flocculation</b>						
Réservoir de flocculant	FR1	m <sup>3</sup>	2,00	1	2,00	1 059 \$
Pompe du réservoir de flocculant	FP1	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	3 256 \$
Agitateur du réservoir de flocculant	FA1	kW	1,50	1	1,50	3 565 \$
Pompe de boues	FP2	L·min <sup>-1</sup>	0-400	1	0-400	2 530 \$
Bassin avec racleur de boues	FR2	m <sup>3</sup>	10,00	1	10,00	6 900 \$
Bassin de boues	FR3	m <sup>3</sup>	5,00	1	5,00	2 875 \$
<b>Struvite</b>						
Réacteur de struvite	SR1	m <sup>3</sup>	0,80	1	0,80	2 614 \$
Agitateur du réacteur de struvite	SA1	kW	0,60	1	0,60	3 565 \$
Contrôleur de pH	SC1	-	-	1	-	1 794 \$
Réservoir de struvite	SR2	m <sup>3</sup>	4,20	1	4,20	1 380 \$
Agitateur du réservoir de struvite	SA2	kW	0,60	1	0,60	2 381 \$
Pompe alimentation du réacteur de struvite	SP1	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	3256 \$
Pompe évacuation surnageant traité	SP2	L·min <sup>-1</sup>	0-500	1	0-500	3256 \$
Pompe de soustraction de la struvite	SP3	L·min <sup>-1</sup>	0-1,5	1	0-1,5	2 070 \$
<b>Base</b>						
Réservoir de la solution mère	BR1	m <sup>3</sup>	1,00	1	1,00	2 348 \$
Pompe du réservoir de la solution mère	BP1	L·min <sup>-1</sup>	0-1,5	1	0-1,5	2 070 \$
Réservoir de la solution diluée4N	BR2	m <sup>3</sup>	0-0,8	1	0-0,8	592 \$
Pompe du réservoir de la solution 4N	BP2	L·min <sup>-1</sup>	0-1,5	1	0-1,5	2 070 \$
Coagulation						15 846 \$
Flocculation						20 185 \$
Struvite						15 686 \$
Base						7 081 \$
<b>Total du coût d'acquisition des équipements</b>						<b>63 426 \$</b>

Tableau 4.4.9 : Estimation des coûts fixes en capitaux pour le traitement en batch

Items	Coût (\$Can)
<b>I. Coûts directs</b>	
A. Équipements	
1. Achat et transport des équipements	63 426 \$
2. Installation et isolation des équipements	15 856 \$
3. Instrumentation et contrôle	11 417 \$
4. Conduites et tuyauterie	6 977 \$
5. Système électrique	1 903 \$
B. Bâtiments de procédés et services	11 417 \$
C. Facilités et services	6 343 \$
<b>Total des coûts directs</b>	<b>117 338 \$</b>
<b>II. Coûts indirects</b>	
A. Ingénierie et supervision	6 343 \$
B. Dépenses de construction	19 028 \$
<b>Total des coûts indirects</b>	<b>23 519 \$</b>
<b>Total des coûts fixes en capitaux</b>	<b>142 708 \$</b>

Le changement de configuration d'un traitement en continu vers un traitement en batch n'aura par d'effet significatif sur les coûts d'opération du moment que les bilans massiques et volumiques ainsi que les étapes de traitement seront les mêmes dans les deux cas. Cependant, le calcul des flux monétaires sera affecté suite à la différence du coût d'investissement comme présenté sur le tableau 4.4.10.

En effet, avec un coût fixe en capital de 142 708 \$CA ainsi que des coûts d'exploitation pour la première année d'opération de 77 711 \$CA, l'implantation du procédé entraînera un déficit de 135 824 \$CA. Profitant du programme de remboursement « Prime-vert » qui peut couvrir la totalité de l'investissement pour la deuxième année comme expliqué précédemment, l'implantation du procédé développé, avec une période d'amortissement de dix ans, engendrera un profit net total de 28 470 \$CA. D'un autre côté, considérant un taux d'escompte de 6,5 %, le profit actualisé sera seulement de 15 826 \$CA en comparaison avec le profit net pour un traitement en continu qui était de 26 721 \$CA.

Finalement, si une configuration de traitement en batch est retenue, le taux de rendement interne sera de 17,91 % ce qui est nettement inférieur au taux de rendement interne déjà calculé 25,02 % pour le traitement en continu.

Tableau 4.4.10 : Analyse des flux monétaires pour le traitement en batch.

## Revenus d'exploitation

Remboursement (Prime-vert) (\$Can·an<sup>-1</sup>) 142 708 \$ 142 708 \$

Vente de struvite (\$Can·an<sup>-1</sup>) 3 951 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$ 395 \$

## Revenus totaux

#### **Coûts d'opération**

Coûts directs (\$Can/an<sup>-1</sup>) 716 409 \$ 63 946 \$ 65 544 \$ 67 183 \$ 68 863 \$ 70 584 \$ 72 249 \$ 74 158 \$ 76 011 \$ 77 912 \$ 79 860

Coûts de financement (\$Can/an<sup>1</sup>) 51 018 \$ 9 276 \$ 8 348 \$ 7 421 \$ 6 493 \$ 5 566 \$ 4 638 \$ 3 710 \$ 2 783 \$ 1 855 \$ 928 \$

## Coûts totaux d'opé

**Scouts totaux à l'opération** (\$millions) 375 137 77 517 7 75 255 7 75 715 7 75 551 7 75 551 7 75 452 7 72 555 7 75 555 7 75 1 755

### Coûts en capitaux

**Coûts en capitaux**  
Investissement (coûts fixes en capitaux) (\$Can) 142 708 \$142 708 \$

**Flux monétaire net annuel** (\$Can/an<sup>-1</sup>) 135 824 \$148 814 \$ 5285 \$ 4 420 2 \$ 3 511 \$ 2 555 \$ 1 553 \$ 502 \$ 598 \$ 1 749 \$

**Flux monétaire net cumulatif** (SCan) 135 824 \$ 12 990 \$ 18 275 \$ 22 695 \$ 26 206 \$ 28 761 \$ 30 314 \$ 30 816 \$ 30 218 \$ 28 470 \$

**Coût global de traitement du  
fisier** (\$·m<sup>-3</sup>) 16,02 \$

Période de remboursement (PRI) (années) 1-91

**Profit net total** (\$Can) 28 470 \$

**Profit net total** (\$Can) 25 776 \$

<b>Taux de rendement interne</b>	(%)	17,81
----------------------------------	-----	-------

## 5. Précipitation du phosphore à partir du lisier frais

Le dernier scénario envisagé dans le cadre de cette étude technico-économique porte sur la précipitation du phosphore à partir du lisier frais prélevé directement dans le bassin de décantation. Les expériences pour ce scénario ont été entreprises au début du projet à l'échelle laboratoire par ajout de source de magnésium ( $MgCl_2$ ) et augmentation du pH par du NaOH. Les résultats de ces expériences ont démontré une efficacité d'enlèvement du phosphore soluble de 98 %. Cependant, à cause de la forte charge du lisier frais en matière organique et colloïdale, il était impossible de distinguer la formation de struvite ou sa récupération. De plus, le traitement de précipitation du phosphore n'améliore pas la décantabilité des solides totaux et en suspension. De ce fait, l'estimation des coûts de traitement du lisier frais devront inclure obligatoirement une étape subséquente de séparation solide/liquide si le lisier doit être acheminé au traitement par biofiltration. Cependant, un traitement de séparation solide/liquide par coagulation/flocculation, ne pourra être envisageable, du fait que l'ajout du chlorure ferrique entraîne une redissolution de la struvite déjà précipité comme il a déjà été démontré (chapitre 2, section 2). Une option qui serait intéressante à explorer, serait de précipiter le phosphore directement dans la fosse de décantation et de faire des tests par l'ajout du polymère tout seul, qui n'a aucun effet de dissolution sur les phases minérales précipitées.

Considérant que le traitement du lisier frais engendrera des coûts supplémentaires par rapport au traitement du lisier prétraité et en conséquence, réduira la rentabilité du procédé développé, l'évaluation des coûts pour ce scénario ne nous a pas paru pertinente, en plus de ne pas permettre de récupérer la struvite après le traitement.

## 6. Conclusions et perspectives

L'objectif principal de cette étude était d'évaluer les coûts reliés à l'implantation du procédé d'enlèvement du phosphore et de l'azote ammoniacal du lisier de porc dans une chaîne de traitement de lisier. Par ailleurs, il arrive que des projets ou des procédés soient très efficaces de point de vue technique, mais dont l'application ou la commercialisation reste inabordable à cause des coûts exorbitants que peut occasionner leur implantation ou tout simplement parce que la démarche commerciale n'est pas entreprise d'une manière appropriée. À travers la présente étude technico-économique, différents scénarios ont été considérés pour pouvoir évaluer la rentabilité ou non de l'implantation du procédé de précipitation de la struvite dans une chaîne de traitement de lisier de porc.

Une brève analyse, tirée du modèle développé pour l'estimation des coûts d'investissement et d'opération pour le premier scénario de traitement du lisier prétraité en continu, a permis de constater que l'implantation du procédé avec toutes ces composantes nécessitera un investissement en capital de 132 294 \$CA. Alors que les coûts de traitement s'élèveront à 89 137 \$CA par année soit 21,22 \$CA par mètre cube de lisier traité. Cependant, l'analyse des flux monétaires pour une période d'amortissement sur dix ans, et profitant du programme de subvention « Prime-vert » octroyé par le gouvernement, l'exploitant enregistrera un taux de rendement interne de 25,02 % sur les dix années d'exploitation du procédé développé.

Considérant le traitement en batch, un coût fixe en capital de 142 708 \$CA ainsi que des coûts d'exploitation pour la première année d'opération de 77 711 \$CA, l'implantation du procédé entraînera un déficit de 135 824 \$CA. L'implantation du procédé développé, avec une période d'amortissement de dix ans, engendrera un profit net total de 28 470 \$CA. D'autre part, considérant un taux d'escompte de 6,5 %, le profit actualisé sera seulement de 15 826 \$ CA en comparaison avec le profit net pour un traitement en continu qui était de 26 721 \$CA.

Finalement, si le traitement en batch est retenu, le taux de rendement interne sera de 18 % ce qui est nettement inférieur au taux de rendement interne déjà calculé 25 % pour le traitement en continu.

L'estimation des coûts d'implantation du procédé de précipitation de la struvite dans une chaîne de traitement du lisier de porc étant réalisée, la perspective et l'aboutissement à une

implantation réelle du procédé ainsi que sa commercialisation, nécessiteront obligatoirement une étude de marché auprès des éleveurs porcins pour pouvoir évaluer l'intérêt porté à cette technologie. Néanmoins, des démarches devront être faites auprès du gouvernement pour démontrer l'importance du procédé développé aussi bien du point de vue économique qu'écologique pour un développement durable et la prévention des risques d'eutrophisation qui ne cessent d'augmenter.



## REPROGRAPHIE DE LA REMISE FINALE DU MÉMOIRE OU DE LA THÈSE

Lors de la remise finale de mon mémoire ou de ma thèse, les photocopies ont été effectuées par :

Johanne Des Rosiers

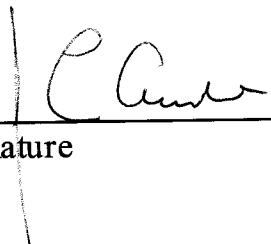
l'étudiant(e) :



*Les photocopies effectuées par l'étudiant(e)  
seront sous sa responsabilité.*

Nom

Signature



Nom du directeur de recherche: Jean-Christophe Dufour

Nom du co-directeur de recherche: Hamed Ben Moussa

Boursier ou non-boursier: PQR&T - bourse en milieu industriel  
Bourse du CRIQ.