

Projet ANR-09-ECOT-0014

Phosph'OR

Programme ECOTECH 2009

A	IDENTIFICATION.....	2
B	RESUME CONSOLIDE PUBLIC	2
B.1	Résumé consolidé public en français	2
B.1.1	Comment limiter l'eutrophisation des eaux douces et préserver la ressource en valorisant le phosphore des effluents sous forme d'engrais ?	2
B.1.2	Une approche scientifique partagée a permis de produire des connaissances utiles au développement des deux pilotes jusqu'au stade pré-industriel.	2
B.2	Résumé consolidé public en anglais.....	3
B.2.1	Avoiding fresh water eutrophication and saving limited resources by recycling P as mineral fertilizer	3
B.2.2	A scientific approach shared to produce knowledge used to develop two pilots at pre-industrial scale.	3
C	SYNTHESE SCIENTIFIQUE	4
C.1	Résumé du mémoire	4
C.2	Enjeux et problématique, état de l'art	4
C.3	Approche scientifique et technique	5
C.4	Résultats obtenus	5
C.4.1	Cristallisation de la struvite en milieu de force ionique élevé avec ou sans matière organique.	5
C.4.2	Cristallisation de l'hydroxyapatite au sein des granules biologiques.	6
C.4.3	Modélisation des différents mécanismes.	7
C.4.4	Valeur fertilisante des produits issus des procédés	7
C.4.5	Analyse économique et environnementale	8
C.5	Exploitation des résultats.....	8
C.6	Discussion	8
C.7	Conclusions.....	9
C.8	Références.....	9
D	LISTE DES LIVRABLES.....	10
E	IMPACT DU PROJET	14
E.1	Indicateurs d'impact	14
E.2	Liste des publications et communications.....	14
E.2.1	Publications scientifiques dans des revues à comité de lecture	14
E.2.2	Communications internationales	15
E.2.3	Communications Nationales	15
E.3	- Liste des éléments de valorisation	16
E.4	Bilan et suivi des personnels recrutés en CDD (hors stagiaires)	17
F	MEMOIRE SCIENTIFIQUE.....	19

A IDENTIFICATION

Acronyme du projet	Phosph'OR
Titre du projet	Développement de procédés de recyclage du phosphore sous une forme valorisable en agriculture
Coordinateur du projet (société/organisme)	Cemagref/Irstea
Période du projet (date de début – date de fin)	Mars 2010-Septembre 2014
Site web du projet, le cas échéant	https://phosphor.cemagref.fr/

Rédacteur de ce rapport	
Civilité, prénom, nom	Mme Marie-Line Daumer
Téléphone	02 23 48 21 29
Adresse électronique	Marie-line.daumer@irstea.fr
Date de rédaction	Novembre 2014

Si différent du rédacteur, indiquer un contact pour le projet	
Civilité, prénom, nom	
Téléphone	
Adresse électronique	

Liste des partenaires présents à la fin du projet (société/organisme et responsable scientifique)	Irstea, Marie-Line Daumer ; LISBP-INSAT, Mathieu Sperandio ; LGC, Béatrice Biscans ; INRA-LBE, Arnaud Hélias ; Evalor, Isabelle Robin ; Odipure, Charlène Marmignon ; Valbio, Sandra Rodière ; Solagro, Sylvaine Berger
---	---

B RESUME CONSOLIDE PUBLIC

B.1 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN FRANÇAIS

Recycler le phosphore (P) des effluents agro-industriels : du laboratoire aux pilotes pré-industriels.

B.1.1 COMMENT LIMITER L'EUTROPHISATION DES EAUX DOUCES ET PRESERVER LA RESSOURCE EN VALORISANT LE PHOSPHORE DES EFFLUENTS SOUS FORME D'ENGRAIS ?

Le P est un élément indispensable à la vie. On apporte le P aux plantes et aux animaux sous forme minérale, ressource dont les réserves minières sont estimées entre 100 et 250 ans. Mal assimilé, le P est excrété, en partie, dans l'environnement. Un excès de P dans les eaux de surface conduit à l'eutrophisation des cours d'eau et des lacs, dégradant leur état biologique, compromettant la pêche, la pisciculture ou la baignade et augmentant le coût de potabilisation.

On se trouve dans la situation paradoxale d'un excès de P dont le traitement est coûteux, d'une part et la nécessité d'importer des engrais phosphatés dont les réserves naturelles sont limitées, d'autre part.

Les principales sources de P recyclable sont les effluents d'élevage et des industries agro-alimentaires

Ce projet a permis d'acquérir de nouvelles connaissances sur l'extraction et la cristallisation du P des effluents. Elles ont été utilisées pour développer deux nouveaux procédés. Les engrais phosphatés à base de struvite produits à partir des effluents agricoles et agro-alimentaires ont une efficacité identique à celle des engrais phosphatés, réduisant les impacts agricoles et industriels sur le sol et l'eau tout en préservant la ressource.

B.1.2 UNE APPROCHE SCIENTIFIQUE PARTAGEE A PERMIS DE PRODUIRE DES CONNAISSANCES UTILES AU DEVELOPPEMENT DES DEUX PILOTES JUSQU'AU STADE PRE-INDUSTRIEL.

Le premier procédé (P1) est destiné aux effluents dans lequel le P est présent majoritairement sous forme minérale particulière et l'autre (P2) aux effluents dont le P est principalement dissous. Dans les deux cas, le P est recyclé sous forme de struvite et/ou de phosphate calcique dans un milieu chargé en matière organique. Des essais batch ont été réalisés pour confirmer ou compléter les connaissances sur la cristallisation du P en milieu organique chargé (influence des paramètres, interactions ioniques, rôle de la matière organique). Une sonde Raman, technique innovante de suivi de la cristallisation in situ, a été utilisée pour étudier l'influence de

différents facteurs sur la cristallisation et déterminer les constantes thermodynamiques et cinétiques des modèles explicatifs.

Les pilotes de laboratoire ont permis d'étudier les paramètres influents et dimensionner les pilotes pré-industriels testés sur effluents in situ.

La valeur fertilisante phosphatée des produits issus du recyclage a été testée lors d'essais en pots avec du P marqué. Les données acquises ont permis d'alimenter l'étude économique et environnementale visant à comparer les procédés innovants aux filières de référence.

A l'issue du projet un procédé P2 est en construction à l'échelle industrielle. Le pilote P1 est efficace et le produit obtenu, composé principalement de struvite, est un bon substitut des engrais chimiques phosphatés mais il se révèle peu compétitif sur le plan économique et de nouveaux travaux sont en cours pour l'améliorer. La dynamique nationale créée autour du recyclage du P par ce projet a permis d'acquérir une visibilité internationale des équipes de recherche impliquée sur le sujet qui se concrétise par la poursuite des travaux sur le procédé P1 programmée dans le cadre d'un projet européen déposé en octobre 2014.

Un brevet a été déposé sur le procédé P2 par le LISBP et Valbio. Les résultats décrivant les mécanismes chimiques et biologiques et leurs modèles ont été publiés dans des revues scientifiques internationales. Les pilotes ont été présentés aux professionnels concernés lors de journées techniques comme les Journées de la recherche porcine ou les journées techniques de l'eau et deux séminaires destinés à tous les acteurs publics ou privés concernés par le recyclage du P ont été organisés à Toulouse et à Rennes.

Le projet Phosph'OR est un projet de recherche industrielle coordonné par Irstea (anciennement Cemagref). Il associe aussi quatre PME industrielles (Evalor, Odipure, Valbio) un bureau d'études (SOLAGRO), ainsi que des laboratoires LISBP de l'INSA de Toulouse, Le LGC (Toulouse) et deux laboratoires de l'INRA. Le projet a commencé en mars 2010 et a duré 54 mois. Il a bénéficié d'une aide ANR d'environ 1150k€ pour un coût global de l'ordre de 2100 k€.

B.2 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN ANGLAIS

Phosphorus recycling from agro-industrial effluents: from lab-scale to pre-industrial pilots.

B.2.1 AVOIDING FRESH WATER EUTROPHICATION AND SAVING LIMITED RESOURCES BY RECYCLING P AS MINERAL FERTILIZER

P is an essential component for life. P is provided to plants and animals as mineral form, resource whose mining reserves are estimated between 100 and 250 years. P is badly assimilated and partly excreted in the environment. An excess of P in surface water leads to eutrophication, degrading the biological status, compromising fishing, fish farming or leisure and increasing the drinkable water production cost. We are facing a paradoxical situation with an excess of P whose treatment is expensive, on one hand and the need for importing phosphate-enriched fertilizers whose reserves are limited, on the other hand. The main sources of P which can be recycled are livestock and agro-industrial effluents. This project made it possible to acquire knowledge on the extraction and the crystallization of P from these effluents. This knowledge will be used to develop two new processes. The phosphate-enriched fertilizers, containing struvite, produced from effluents is as effective as phosphate-enriched fertilizers from mines, reducing the agricultural and industrial impacts on ground and water while preserving the resource.

B.2.2 A SCIENTIFIC APPROACH SHARED TO PRODUCE KNOWLEDGE USED TO DEVELOP TWO PILOTS AT PRE-INDUSTRIAL SCALE.

The first process (P1) is designed for the effluents in which P is present mainly in particulate mineral form and the other (P2) for the effluents whose P is mainly dissolved. In both cases, P is recycled as struvite and/or calcium phosphate in a medium containing a high amount of organic matter. Batch tests were carried out to confirm or implement knowledge on P crystallization in organic medium (influence of the process parameters, ionic interactions, role of the organic matter). A Raman probe, innovating technical to following-up in situ crystallization, was used to study the influence of various factors on crystallization and to determine the thermodynamic constants and kinetics of the models. The lab-scale pilots allowed to study the influent parameters and to design the preindustrial pilots tested on effluents, in situ. The P fertilizing value of the products from recycling processes was tested by pot tests with ³²P. Data obtained made it possible the economic and environmental studies aiming at comparing the innovating processes with references. At the end of the project, a P2 process is in construction on an industrial scale. The P1 pilot is effective and the product, composed mainly of struvite, is a good substitute of the chemical fertilizers but it appears not very competitive on the economic point of view. So, new works are in going to improve it. The national dynamic created around P recycling by this project, made it possible to acquire an international visibility of the research teams implied. That is concretized by the continuation of work on the P1 process within the framework of a European project submitted in October 2014. A patent was deposited on the process P2 by the LISBP and Valbio. The results, describing the chemical and biological mechanisms and their models, were published in international scientific journals. The pilots were presented to the professionals involved in effluent management during technical days as the "Journées de la recherche porcine" or the "journées d'informations sur l'eau" and during two seminars, intended for all the stakeholders concerned with the recycling of P, which were organized in Toulouse and

Rennes. The Phosph' OR project is an industrial research project coordinated by Irstea (new name of CEMAGREF). It associates also four SME (Evalor, Odipure, Valbio, SOLAGRO), as well as public research institutes LISBP (INSA de Toulouse), the LGC (ENSIACET) and two INRA research units. The project started in March 2010 and lasted 54 months. It was funded by ANR (approximately 1150k€) for overall costs of about 2100 k€.

C SYNTHÈSE SCIENTIFIQUE

C.1 RESUME DU MEMOIRE

Le P est un élément indispensable à la vie. On apporte le P aux plantes et aux animaux sous forme minérale, ressource dont les réserves minières sont estimées entre 100 et 250 ans. Mal assimilé, le P est excrété, en partie, dans l'environnement. Un excès de P dans les eaux de surface conduit à l'eutrophisation des cours d'eau et des lacs, dégradant leur état biologique, compromettant la pêche, la pisciculture ou la baignade et augmentant le coût de potabilisation.

On se trouve dans la situation paradoxale d'un excès de P dont le traitement est coûteux, d'une part et la nécessité d'importer des engrais phosphatés dont les réserves naturelles sont limitées, d'autre part.

Les principales sources de P recyclable sont les effluents d'élevage et des industries agro-alimentaires

Ce projet a permis d'acquérir de nouvelles connaissances sur l'extraction et la cristallisation du P des effluents. Elles ont été utilisées pour développer deux nouveaux procédés. Les engrais phosphatés à base de struvite produits à partir des effluents agricoles et agro-alimentaires ont une efficacité identique à celle des engrais phosphatés, réduisant les impacts agricoles et industriels sur le sol et l'eau tout en préservant la ressource.

Le premier procédé (P1) est destiné aux effluents dans lequel le P est présent majoritairement sous forme minérale particulaire et l'autre (P2) aux effluents dont le P est principalement dissous. Dans les deux cas, le P est recyclé sous forme de struvite et/ou de phosphate calcique dans un milieu chargé en matière organique. Des essais batch ont été réalisés pour confirmer ou compléter les connaissances sur la cristallisation du P en milieu organique chargé (influence des paramètres, interactions ioniques, rôle de la matière organique). Une sonde Raman, technique innovante de suivi de la cristallisation in situ, a été utilisée pour étudier l'influence de différents facteurs sur la cristallisation et déterminer les constantes thermodynamiques et cinétiques des modèles explicatifs.

Les pilotes de laboratoire ont permis d'étudier les paramètres influents et dimensionner les pilotes pré-industriels testés sur effluents in situ.

La valeur fertilisante phosphatée des produits issus du recyclage a été testée lors d'essais en pots avec du P marqué. Les données acquises ont permis d'alimenter l'étude économique et environnementale visant à comparer les procédés innovants aux filières de référence.

A l'issue du projet un procédé P2 est en construction à l'échelle industrielle. Le pilote P1 est efficace et le produit obtenu, composé principalement de struvite, est un bon substitut des engrais chimiques phosphatés mais il se révèle peu compétitif sur le plan économique et environnemental et de nouveaux travaux sont en cours pour l'améliorer. La dynamique nationale créée autour du recyclage du P par ce projet a permis d'acquérir une visibilité internationale des équipes de recherche impliquée sur le sujet qui se concrétise par la poursuite des travaux sur le procédé P1 programmée dans le cadre d'un projet européen déposé en octobre 2014.

C.2 ENJEUX ET PROBLEMATIQUE, ETAT DE L'ART

Le phosphore (P) fait aujourd'hui partie des ressources jugées sensibles pour la sécurité alimentaire dans la communauté européenne. Les procédés de recyclage du P des eaux usées ou des effluents d'élevage, sous une forme minérale, valorisable en agriculture, se développent et aujourd'hui plusieurs unités fonctionnelles existent en Europe. Les réactifs utilisés sont soit à base de calcium (chaux) ou à base de magnésium (chlorure de magnésium ou magnésie). Le produit solide obtenu est soit du phosphate de calcium, soit de la struvite ou un mélange des deux. L'efficacité agronomique des produits de recyclage est en général équivalente à celle des engrais minéraux (Gonzales Ponce, 2007 ; Uysal et al., 2010). La technologie la plus développée est le lit fluidisé utilisé en traitement tertiaire pour le recyclage à partir de digestat de boues de STEP urbaines. Cette technologie n'est pas adaptée au traitement d'effluents fortement concentrés en P et chargés en matière organique comme les effluents d'élevage ou d'industries agro-alimentaires.

Les réacteurs de granulation biologique permettent le traitement simultané de l'azote et du carbone d'effluents chargés en P. Les phosphates qui cristallisent au sein des granules biologiques facilitent la décantation qui peut alors se faire directement au sein du réacteur biologique fonctionnant en SBR (Adav et al, 2008).

L'ensemble des procédés disponibles ne recyclent que le P dissous. Dans le cas des lisiers, le rendement peut être considérablement augmenté si une étape de dissolution préalable du P minéral particulaire, qui représente environ 80% du P total, est réalisée (Daumer et al., 2010). L'une des conditions de la transposition des procédés à l'échelle pilote puis industrielle est la possibilité de réduire la teneur en eau du produit final, en

optimisant la décantation (augmentation de la densité cristaux ou des granules) ou en permettant la filtration grossière du produit formé. Cette propriété est déterminée par la taille et la forme des cristaux ou par la densité et la taille des granules. Ces propriétés dépendent de nombreux facteurs physico-chimique parmi lesquels l'agitation (Kim et al, 2009), la composition ionique initiale du surnageant (Le Corre et al., 2005, Hutnik et al., 2011, Crutchik et Garrido, 2011), ou encore la rugosité des supports de précipitation (Doyle et al., 2002 ; Le Corre et al., 2007). Des travaux récents entrepris dans le domaine médical pour comprendre et traiter la formation des calculs rénaux (dont la struvite est aussi l'un des composants majeurs) ont montré que la matière organique avait également un rôle déterminant (Matsumoto et Funaba, 2008, Harbour et al., 2007, Kofina et al., 2007, Doyle et al., 2002).

Lorsque le procédé de recyclage du P est associé au traitement biologique du carbone et/ou de l'azote, ces facteurs vont évoluer au cours du traitement. (Daumer et al., 2007 ; Sperandio et al, 2008). La précipitation spontanée du P avec le calcium et le magnésium a été observée lors de la dé-phosphatation biologique des effluents ou du traitement anaérobie de boues issues du traitement biologiques. Mais mis à part les travaux de Musvoto et al. (2000), peu de travaux portent sur la modélisation simultanée des processus biologiques et chimiques impliqués dans l'évolution des formes du P au cours du traitement.

L'objectif de ce travail est d'identifier et de modéliser les paramètres influençant la précipitation du P dans les effluents organiques subissant une étape de traitement biologique pour développer et optimiser deux procédés. Le premier (P1), qui inclue une étape préalable de dissolution du P, est destiné aux effluents d'élevage fortement concentrés en P minéral particulaire. Le second (P2), procédé de granulation aérobie, est destiné au traitement d'effluents présentant de fortes concentrations en ions et matières organiques dissoutes comme les effluents d'industries agro-alimentaires. Ce dernier peut être combiné avec un réacteur de cristallisation de struvite pour profiter au mieux des éléments présents dans l'effluent (calcium et magnésium).

C.3 APPROCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

La démarche mise en place par les partenaires du projet pour étudier la cristallisation du P consiste à réaliser simultanément ou en alternance des expérimentations en milieu réel à des échelles pouvant aller du bécher au pilote pré-industriel pour P1 et P2 et des expérimentations en milieux synthétiques plus ou moins complexes pour comprendre et modéliser les mécanismes de cristallisation de struvite ou d'hydroxyapatite observés en milieu réel sur P1 et P2.

Pour atteindre cet objectif plusieurs équipements et méthodes ont été développés. Un réacteur spécifique équipé d'une sonde Raman a été développé pour suivre la précipitation en conditions contrôlées et acquérir les données nécessaires à la modélisation cinétique des réactions de précipitation chimique dans des milieux de composition ionique complexe (D3-1). La méthode Raman a été adaptée et calibrée pour cet usage (D3-2).

Une méthode de morphogranulométrie par analyse d'images a également été mise au point pour permettre de caractériser la taille et la morphologie des cristaux et des particules amorphes et leur évolution au cours du temps. Des méthodes analytiques permettant de suivre l'évolution de la matière organique ont été adaptées (D5-1).

Un réacteur de cristallisation en continu d'un volume utile de 10 litres a été développé pour identifier et préciser la valeur optimale des paramètres influents du procédé P1 (D1-1).

Parallèlement les travaux menés sur le pilote de laboratoire du procédé P2 ont permis de définir les conditions optimales de ce procédé (D2-1-2-3 et 4).

Dans les deux cas, à l'issue des travaux sur pilote de laboratoire des pilotes pré-industriels ont été construits et testés (D1-2).

La disponibilité du P et la valeur fertilisante des produits obtenus à partir d'effluents réels ont été testées par un laboratoire spécialisé de l'INRA (D6-1 et 2).

Les données de fonctionnement des deux pilotes ont été utilisées pour comparer, par une analyse économique et environnementale (ACV), les filières de recyclage proposées aux filières de traitement existantes (D7-1-2-3).

C.4 RESULTATS OBTENUS

C.4.1 CRISTALLISATION DE LA STRUVITE EN MILIEU DE FORCE IONIQUE ELEVE AVEC OU SANS MATIERE ORGANIQUE.

Un plan d'expériences permettant de tester cinq facteurs (température, agitation, ratio N/P, ratio Mg/Ca et fraction de Mg dissous) a été réalisé sur un milieu synthétique de composition ionique proche de celle d'un lisier acidifié.

Le magnésium était apporté sous forme de magnésie (MgO) en suspension à 100g/L en début d'essais et les essais suivis pendant 24 heures. Ces essais ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant du ratio N/P sur la proportion de P qui précipite sous forme de struvite au détriment du phosphate calcique. Un faible apport de MgO favorise la formation de gros cristaux et réduit la volatilisation en réduisant le pH maximal atteint. Une faible température a un effet similaire. Les analyses Raman ont montré que du phosphate calcique amorphe (ACP), de la brucite (Mg(OH)₂) et des carbonates étaient également formés. Les solides identifiés

correspondent à ceux prédits par le modèle thermodynamique testé lors de ces essais (Capdevielle et al., 2013).

Toutes les courbes d'évolution des concentrations ioniques en fonction du temps peuvent être décrites par des cinétiques de premier ordre dont les grandeurs caractéristiques sont exploitées comme réponse du plan d'expériences. On observe la co-précipitation des phosphates calciques et de la struvite dès que le pH atteint une valeur de 6,3. Cette valeur est atteinte d'autant plus rapidement que la quantité de MgO apportée au début des essais est importante. Le ratio N/P et l'agitation favorisent la vitesse de cristallisation de la struvite. L'agitation et un ratio Mg/Ca élevé favorisent la dissolution de l'ACP qui s'est formé au début des essais et la croissance des cristaux de struvite. Une température élevée favorise la volatilisation de l'ammoniac ce qui provoque un déplacement de l'équilibre de cristallisation de la struvite vers la dissolution. Le phosphate rendu disponible est alors précipité sous forme de phosphate calcique.

Le modèle statistique décrivant les différentes réponses en fonction des cinq facteurs a permis de définir les conditions optimales pour obtenir la précipitation du P sous la forme de gros cristaux de struvite. La répétition des expériences dans les conditions optimales a permis de les valider. (Capdevielle et al., 2014).

Ces conditions ont été appliquées à l'étude de l'influence de la matière organique. Du lisier a été prélevé dans le réacteur biologique de la station de traitement d'un élevage industriel. Il a été acidifié et filtré sur table d'égouttage dans les mêmes conditions que le produit issu de la première étape de P1. Il contient de la matière organique particulaire inférieure à 300µm, de la matière organique colloïdale et de la matière organique dissoute. La matière organique particulaire est éliminée par centrifugation et une partie importante de la matière colloïdale par filtration à 0,45µm. Les essais de précipitation par ajout de MgO ont été réalisés dans les conditions optimales.

Globalement la matière organique diminue la quantité de struvite formée mais accroît la taille des cristaux. Les observations ont permis de formuler quelques hypothèses pour expliquer le rôle de chacune des fractions (Capdevielle et al., 2013 ; Capdevielle et al., soumis). Ces résultats ont été utilisés pour dimensionner un pilote de laboratoire fonctionnant en continu et déterminer les principaux paramètres du procédé.

Des essais réalisés avec un milieu synthétique dont la composition ionique est proche de celle d'un lisier ou avec du lisier acidifié ont permis de confirmer les résultats obtenus en batch (ratio N/P, température, MgO...) et de préciser certains aspects technologiques. (Daumer et al., 2012, 2013 ; Santellani et al., 2012, 2013).

Après l'analyse de la composition de plusieurs effluents d'IAA (D5-1 et D5-2), un site de transformation du lait a été retenu pour des essais en pilote. Les différents effluents unitaires de l'usine ont été analysés et l'emplacement le plus approprié à l'installation potentielle d'un pilote pré-industriel déterminé. L'effluent a été prélevé à cet endroit et la faisabilité testée sur le pilote de laboratoire. Si le taux d'abattement du P était satisfaisant, la nature du solide obtenu n'a pu être précisée. De plus, sa densité ne permettait pas une décantation suffisante pour l'extraire dans le réacteur tel qu'il était conçu. Ne connaissant pas la nature du produit, les voies de valorisation ne pouvaient être étudiées. Le temps manquant pour réaliser des essais complémentaires, les applications sur effluents laitiers ont été momentanément laissées de côté (D5-3).

Le pilote pré-industriel a été conçu et dimensionné en fonction des résultats obtenus sur lisier. Il a fonctionné pendant trois mois dans une station de traitement biologique de lisier de porc situé dans un élevage à proximité de Saint-Brieuc. Les données ont servi de base pour l'analyse économique et environnementale (cf §C.4.5 ci-dessous).

C.4.2 CRISTALLISATION DE L'HYDROXYAPATITE AU SEIN DES GRANULES BIOLOGIQUES.

Le premier objectif de ces travaux était de déterminer les conditions optimales de fonctionnement des réacteurs à granulation aérobie (GSBR) et notamment de déterminer laquelle des alternances anoxie/aérobie ou anaérobie/aérobie permettait d'obtenir les meilleures performances en terme d'abattement de DCO de traitement de l'azote et de précipitation du phosphore.

Deux pilotes de laboratoire ont fonctionné en parallèle alimentés par un substrat synthétique contenant de la matière organique sous forme d'un mélange de glucose, d'acétate de propionate et d'éthanol et les ions majoritaires représentatifs de l'effluent réel. Les réacteurs ont été inoculés avec un mélange boues /granules issues d'un réacteur fonctionnant en anoxie/aérobie. Les pilotes ont été suivis pendant 300 jours.

Dans ces réacteurs le P est précipité majoritairement sous deux formes, des cristaux isolés qui se forment à l'extérieur des granules et une forme cristalline compacte qui se forme au cœur des granules. Il est également stocké sous forme de polyphosphates au sein des micro-organismes déphosphatants qui se développent. Le fonctionnement anoxie/aérobie entraîne la formation de granules qui décantent facilement et la nitrification est complète. Pendant la période pré-anoxique, le carbone est utilisé par la dénitrification ce qui limite la déphosphatation biologique mais provoque plus de précipitation de phosphate calcique lié à un pH élevé.

Le fonctionnement en anaérobie/aérobie a provoqué le développement de bactéries filamenteuses qui nuisent à la granulation et aux performances (Filali et al., 2012).

Les essais en conditions anoxie/aérobie se sont poursuivis pendant 540 jours. Le taux d'abattement du P total a varié entre 30 et 67% suivant les différentes séquences appliquées. L'analyse des formes cristallines présentes au cœur des granules par trois méthodes différentes (SEM-EDX, XRD et Raman) ont toutes confirmé la

présence très majoritaire d'hydroxyapatite. La cristallisation biologiquement induite au sein des granules représente 45% du P précipité. En plus d'une meilleure décantation des granules la formation d'hydroxyapatite permet de conserver le P immobilisé de façon plus stable que l'accumulation biologique sous forme de polyphosphates qui peuvent être relargués lorsque les boues sont stockées en anaérobie (Manas et al., 2011). Des analyses poussées sur plusieurs types de boues et granules montrent que les précurseurs de l'hydroxyapatite se forment à la périphérie des granules près du floc et sont convertis en forme de plus en plus stables pour finir en hydroxyapatite au cœur du granule probablement du fait des modifications locales de pH induites par l'activité microbienne (Manas et al., 2012).

Un pilote pré-industriel a été conçu et testé sur un effluent de fromagerie ayant subi au préalable une étape de digestion anaérobie.

Etant donné que le procédé de granulation ne permet pas un rendement d'élimination complet du P, ce procédé a été couplé à une colonne de cristallisation. Contrôlé par le débit d'air et le pH d'équilibre, le procédé a permis de récupérer 50 % du P sous forme de struvite et de phosphate de calcium. Concernant le procédé de granulation, les rendements étaient de plus de 90% concernant l'élimination de la DCO, de l'azote ammoniacal, et du P après deux mois de fonctionnement. L'étude a confirmé l'importance d'un bon système de contrôle des alternances de phases (DO, redox, pH). Le suivi du pilote pendant 10 mois a aussi permis de mettre en évidence différents verrous techniques liés à l'hydrodynamique/mélange et à la maîtrise de l'encrassement par les biofilms.

Une installation industrielle est en cours de construction en 2014-2015 (Usine dans le Beaufortin).

C.4.3 MODÉLISATION DES DIFFÉRENTS MÉCANISMES.

Dans un premier temps, la précipitation simultanée de multiples minéraux phosphatés a été étudiée sur un influent type de P2 (effluent de digestion anaérobie d'effluents de fromagerie). La cristallisation du P est réalisée par ré-aération de l'effluent pour augmenter le pH dans différents tests en réacteurs instrumentés et tests batch, pour des influents réels ou synthétiques. La nature des minéraux formés a été confirmée à l'aide de différentes analyses : MEB-EDX, DRX, FT-IR et analyse élémentaire en chromatographie ionique après redissolution du produit. Le modèle utilisé est basé sur le modèle physico-chimique dynamique développé par Musvoto et al.(2000) et le modèle géochimique développé par l'USGS (PHREEQCI) associé à la base MINTEQ pour les équilibres de précipitation. Une bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées a été observée tant pour l'évolution des formes dissoutes que pour la nature des solides formés (Pocquet et al., 2011 et D4-6). Ce modèle validé peut servir d'outil de dimensionnement et d'optimisation de procédés de cristallisation.

Dans un second temps, la combinaison du modèle dynamique et de PHREEQCI a été utilisée pour simuler l'évolution des formes du calcium, précurseurs de l'hydroxyapatite, au cours de la cristallisation associée à la granulation (paragraphe C.4.2). Combinés à l'analyse des formes dissoutes et solides, ces travaux ont permis de montrer qu'une forme amorphe de phosphate de calcium avec un ratio Ca/P de 1.43 était le précurseur le plus probable de l'hydroxyapatite (Manas et al., 2012a, b).

Enfin les mécanismes biologiques et chimiques complexes qui se combinent au sein des granules durant les différentes étapes du traitement ont été simulés en combinant des modèles cinétiques chimiques intégrant les échanges gazeux et les équilibres chimiques combinés avec un modèle biologiques (ASM2d) adapté aux biofilms. Cette combinaison permet de simuler de façon satisfaisante les principales réactions biologiques et physico-chimiques (Hauduc et al., 2013). La modélisation a permis de confirmer que la formation des phosphates de calcium provient d'une part des réactions microbiennes qui génèrent localement des sursaturations (dénitrification, relargage de phosphates) et également du temps de séjour très long des granules dans le réacteur qui permet une conversion des phosphates de calcium en hydroxyapatite.

C.4.4 VALEUR FERTILISANTE DES PRODUITS ISSUS DES PROCÉDÉS

Quatre produits issus de P1 fonctionnant dans différentes conditions et un produit issu de P2 ont été comparés avec de la struvite pure, de l'hydroxyapatite pure ou du triple super-phosphate (TSP). Après avoir analysé la composition élémentaire des produits et caractérisé les formes du P, plusieurs types d'essais ont été réalisés. La disponibilité du P des produits recyclés pour les plantes a été mesurée par des essais en pots dont le sol est marqué au ³²P. Des essais d'incubation des sols sans plante ont également permis de voir l'influence des produits sur l'activité microbienne du sol. Tous les produits de recyclage ont provoqué une amélioration de la biomasse et des racines produites comparable à celle obtenue avec le TSP confirmant que ces produits ont un pouvoir fertilisant important. La phyto-disponibilité du P des granules issues du procédé P2 était supérieures à celle de l'hydroxyapatite pure liée à la présence de formes faiblement cristallisées ou amorphe de phosphate calcique. Bien que le taux de struvite dans les produits issus du P1 varie de 12 à 38% suivant les conditions d'obtention, leur efficacité est comparable à celle de la struvite pure et au TSP, montrant que les formes amorphes de phosphate calcique, présentes également dans le produit, sont disponibles pour les plantes

(Achat et al., 2014a). Ces premiers résultats ont été obtenus sur des sols légèrement acides facilitant la dissolution des différentes formes précipitées. Ils ont démontré que les résultats obtenus par les tests d'incubation sans plantes permettaient d'expliquer les effets observés avec plantes. L'efficacité sur d'autres types de sols a donc été testée lors de nouveaux tests d'incubation sans plantes.

L'efficacité du produit issu du procédé 2 est supérieure à celle observée avec l'hydroxyapatite pure. Dans les deux cas, elle croît avec l'acidité du sol. Les produits issus du procédé P1 et la struvite pure ont une efficacité similaire à celle du TSP quel que soit le sol. De façon générale, les produits de recyclage favorisent la mobilité du P natif du sol (Achat et al., 2014b).

C.4.5 ANALYSE ÉCONOMIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

Avant de pouvoir réaliser ces analyses il est important de définir les systèmes à étudier, de réaliser un inventaire des émissions et des consommations des procédés et de caractériser les impacts.

Au cours de cette mise au point méthodologique deux filières intégrant l'un ou l'autre des procédés ont été décrites. La première concerne le traitement de l'azote et du P des lisiers de porcs en favorisant la précipitation de struvite dans un réacteur séparé. La struvite est supposée vendue comme fertilisant minéral (P1). Elle est comparée à la filière de référence développée actuellement dans laquelle le P est exporté sous forme d'engrais organique (compost) après centrifugation des lisiers en amont du réacteur biologique de traitement de l'azote (P1-Ref). L'unité fonctionnelle retenue est le traitement d'1 m³ de lisier. La production d'engrais est prise en compte par substitution à la production d'engrais minéral par la voie classique. Les recettes induites par le nouveau procédé sont supérieures à celles obtenues avec la filière de référence mais le coût de traitement global (en €/t P_{tot}) reste 2 fois plus important. Ceci est essentiellement lié à un coût d'exploitation très élevé (multiplié par 3 par rapport à la filière de référence) du fait d'une consommation importante de réactifs (MgO et acide formique) et d'électricité ainsi qu'à un surcoût à l'investissement (+ 20%). Des optimisations devront être recherchées notamment sur l'étape d'acidification. Enfin, pour ce nouveau procédé, le taux d'exportation du P ainsi que l'abattement de l'azote sont plus faibles que le procédé de référence (59% contre 84% pour le P et 53% contre 76% pour l'azote).

La seconde concerne le traitement d'une eau usée de laiterie combinant un réacteur de cristallisation de struvite suivi du réacteur de granulation biologique fonctionnant avec une alternance anoxie/aérobie (P2).

Elle est comparée à la filière de référence comprenant un traitement biologique classique de l'azote et précipitation du P par ajout de chlorure ferrique (P2-ref). Le nouveau procédé avec des coûts d'investissements moins élevés que les procédés de référence et des consommations de réactifs et d'électricité plus faibles, est plus avantageux que le procédé de référence d'un point de vue économique (coût de traitement global en €/t P_{tot} : -20% pour P2D ; -30% pour P2C, voir -40% si on inclut la vente de la struvite à 15%MS à 50 kms au prix moyen du marché des engrais).

La définition des filières est également utilisée pour réaliser l'étude des impacts environnementaux par ACV. Ces études ont permis d'identifier les étapes critiques des nouveaux procédés mais aussi des filières de références et de proposer des améliorations (Bröckmann et al. 2014 a,b,c)

C.5 EXPLOITATION DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux ont été exploités à trois niveaux :

- Les données d'entrée de la modélisation ont suscité de nombreux échanges entre les partenaires
- Des publications scientifiques : 24 publications ou communications ont déjà été réalisées sur la base des résultats obtenus. Les derniers résultats ayant été obtenus récemment on peut estimer entre 2 et 5 le nombre de communications ou publications encore à venir.
- Une intégration immédiate des résultats dans la conception et le développement des pilotes

C.6 DISCUSSION

Même si les hypothèses émises pour expliquer le rôle de la matière organique doivent être vérifiées, les objectifs d'acquisition de connaissances nouvelles en matière de cristallisation du P en milieu organique chargé ont été atteints. Les travaux sur pilote de laboratoire ont permis d'affiner le design des procédés industriels. Dans le cas du procédé P2 notamment ils ont montré que l'ajout d'un cristalliseur en amont du réacteur de granulation permettait d'améliorer les performances épuratoires et de recyclage du P à la fois sur un plan environnemental (plus de P recyclé) mais aussi économique (obtention d'un produit à plus forte valeur ajoutée). Un procédé à l'échelle industrielle est en démarrage sur le site de la coopérative des fromageries de Beaufort dans l'Isère.

Si l'efficacité agronomique des produits issus du procédé P1, pouvant se substituer aux engrais minéraux importés, ne fait pas de doute, le taux de recyclage du P est inférieur aux attentes du début de projet (plus près de 60% que des 75% attendus) et son exploitation est coûteuse. Dans les deux cas l'étape d'acidification est en cause. La réflexion s'est poursuivie pour améliorer cette étape. De nouveaux travaux sont proposés dans le cadre du projet Valodim (financé par la BPI dans le cadre des investissements d'avenir, projet PSPC).

L'intégration de l'étape de cristallisation dans un autre procédé de traitement des lisiers basés sur la digestion anaérobie suivie du stripping pour valoriser l'ammoniac est également à l'étude et a fait l'objet du dépôt d'un projet européen coordonné par un producteur d'engrais Espagnol désireux d'intégrer une part significative de P recyclé dans ses produits. Ce débouché serait une voie alternative à l'application directe qui permettrait de s'affranchir des contraintes réglementaires de normalisation ou d'homologation des produits difficiles à résoudre au niveau d'une exploitation agricole.

C.7 CONCLUSIONS

Les résultats acquis lors de ce projet ont fait progresser la connaissance de la cristallisation du P en milieu complexe. Ces connaissances ont été mises à profit pour développer deux procédés jusqu'au stade pilote pré-industriel et préciser le potentiel et les limites de chacun d'entre eux. Les séminaires organisés pendant le projet ont permis de diffuser les connaissances acquises auprès des acteurs sociaux et industriels concernés par le recyclage du P des effluents et de créer une dynamique nationale autour de ce thème.

C.8 REFERENCES

- ACHAT, D.L., DAUMER, M.L., SPERANDIO, M., SANTELLANI, A.C., MOREL, C. – 2014a. Solubility and mobility of phosphorus recycled from dairy effluents and pig manures in incubated soils with different characteristics. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, vol. Avril, 15 p.
- ACHAT, D.L., SPERANDIO, M., DAUMER, M. L., SANTELLANI, A.C., PRUD'HOMME, L., AKHTAR, M., MOREL, C. – 2014b. Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques. *Geoderma*, vol. 232-234, p. 24- 33
- Adav, S.S., Lee, D.-J., Show, K.-Y., Tay, J.-H., 2008. Aerobic granular sludge: Recent advances. *Biotechnology Advances* 26 (5), 411–423.
- Brockmann D., Hanhoun M., Négri O., Arnaud Hélias A., 2014a. Environmental assessment of nutrient recycling from biological pig slurry treatment – Impact of fertilizer substitution and field emissions. *Bioresource Technology* 163 (2014) 270–279
- Brockmann D., Négri O., Arnaud Hélias A., 2014b Agricultural valorization of organic residues: Operational tool for de-termining the nitrogen mineral fertilizer equivalent, 9th International Conference LCA of Food San Francisco, USA 8-10 October 2014
- Brockmann D., Hanhoun M., Négri O., Arnaud Hélias A., 2014c , Environmental assessment of biological treatment of washing waters from cheese production. 2nd IWA Specialized International Conference 'ecoSTP2014 - EcoTechnologies for Wastewater Treatment', Verona, Italy, 23-27 June 2014.
- Capdevielle A, Sýkorová E, Biscans B, Béline F, Daumer M-L., 2013. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater – determination of the optimal process parameters. *J Hazard Mater.*, 244–245:357–369.
- CAPDEVIELLE, A., SYKOROVA, E., BELINE, F., DAUMER, M.L. – 2014. Effects of organic matter on the crystallization of struvite crystals in biologically treated swine wastewater. *Soumise à Environmental technology en septembre 2014.*
- Crutchik D, Garrido JM. 2011. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. *Water Sci Technol.*64:2460–2467.
- Daumer M-L., Béline, F., Spérandio, M., Morel, C., 2007. Relevance of a perchloric acid extraction scheme to determine mineral and organic phosphorus in swine slurry. *Bioresource technology*, 6 p.
- Daumer M-L, Picard S, Saint-Cast P, Dabert P., 2010. Technical and economical assessment of formic acid to recycle phosphorus from pig slurry by a combined acidification–precipitation process. *J Hazard Mater.* 180:361–365.
- DAUMER, M.L., SANTELLANI, A.C., CAPDEVIELLE, A., DIARA, A., DABERT, P. - 2012. Mise au point d'un pilote de recyclage du phosphore des lisiers de porcs traités biologiquement sous forme d'un engrais minéral phosphaté. 44èmes journées de la Recherche Porcine 07/02/2012-08/02/2012, Paris, FRA.
- DAUMER M-L., SANTELLANI A-C., CAPDEVIELLE A., DIARA A., 2013. Phosphorus recycling as struvite from pig manure. Influence of process parameters. 15th international conference, Ramiran 2013 03/06/2013-05/06/2013, Versailles, FRA.
- Doyle J. D.; Oldring K.; Churchley J. Parsons S. A. 2002. Struvite formation and the fouling propensity of different materials. *Water research*, 36(16), 3971-3978
- Filali, A., Manas, A., Mercade, M., Bessiere, Y., Biscans, B., Sperandio, M., 2012. Stability and performance of two GSBP operated in alternating anoxic/aerobic or anaerobic/aerobic conditions for nutrient removal. *Biochemical Engineering Journal* 67, 10–19.
- Gonzalez Ponce, R., 2007. Evaluation of struvite as a fertilizer: a comparison with traditional P sources, *Agrochimica* 51 301–308.

Harbour P. J.; Dixon D. R.Scales P. J. 2007. The role of natural organic matter in suspension stability: 1. Electrokinetic-rheology relationships. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295(1-3), 38-48

Hauduc, H., Pocquet, M., Manas, A. and Sperandio, M. (2013) Towards a biofilm model describing biological, chemical and physical dynamic processes to predict microbially induced phosphorus precipitates in aerobic granular sludge. 9th International Conference on Biofilm Reactors, IWA, Paris May 28-31, 2013.

Hutnik N, Piotrowski K, Wierzbowska B, Matynia A. 2011. Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate(V) solutions containing calcium ions. *Cryst Res Technol*. 46:443–449.

Kim D, Kim J, Ryu H-D, Lee S-I, . 2009. Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. *Bioresour Technol*,100:74–78.

Kofina A. N.; Demadis K. D.Koutsoukos P. G. 2007. The effect of citrate and phosphocitrate on struvite spontaneous precipitation. *Crystal Growth & Design*, 7(12), 2705-2712

Le Corre KS.2006. Understanding struvite crystallisation and recovery [Internet]. Cranfield University, School of Applied Science, Department of Sustainable System, Center for Water Science; 2006]. Available from: <https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/handle/1826/1434>.

Le Corre KS, Valsami-Jones E, Hobbs P, Parsons SA. 2007. Kinetics of struvite precipitation: effect of the magnesium dose on induction times and precipitation rates. *Environ Technol*. 28:1317–1324.

Manas, A., Biscans, B., Sperandio, M., 2011. Biologically induced phosphorus precipitation in aerobic granular sludge process. *Water Research* 45 (12), 3776–3786.

Manas, A., Pocquet, M., Biscans, B., Sperandio, M., 2012a. Parameters influencing calcium phosphate precipitation in granular sludge sequencing batch reactor. *Chemical Engineering Science* 77, 165–175.

Manas, A., Sperandio, M., Decker, F., Biscans, B., 2012b. Location and chemical composition of microbially induced phosphorus precipitates in anaerobic and aerobic granular sludge. *Environmental Technology* 33 (19), 2195–2209.

Matsumoto K.Funaba M. 2008. Factors affecting struvite (MgNH₄PO₄ center dot 6H(2)O) crystallization in feline urine. *Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects*, 1780(2), 233-239

Musvoto, E., Wentzel, M., Loewenthal, R., Ekama, G., 2000. Integrated chemical-physical processes modelling - I.Development of a kinetic-based model for mixed weak acid/base systems. *Water Research* 34 (6), 1857–1867.

Pocquet, M., Manas, A. and Sperandio, M. (2011) Integrated modelling and optimisation of phosphorus recovery in high-strength wastewater treatment. . IWA Watermatex, San Sebastian, June 20-22, 2011.

SANTELLANI, A.C., CAPDEVIELLE, A., DIARA, A., DAUMER, M.L. - 2012. Développement d'un procédé rustique de recyclage du phosphore de la fraction solide des effluents concentrés. 20èmes Journées Information Eau 25/09/2012-27/09/2012, Poitiers, FRA. Recueil de conférences. Journées Information Eau (20ème édition). APTEN et Equipe Chimie de l'Eau de l'IC2MP. p. 61-1-61-18

SANTELLANI, A.C., CAPDEVIELLE, A., DIARA, A., DAUMER, M.L. - 2013. Study of parameters influencing the process of phosphorus recovery in synthetic biologically treated pig effluent in pilot lab scale . 15th international conference, Ramiran 2013 03/06/2013-05/06/2013, Versailles, FRA.

Sperandio M.; Pambrun V.Paul E., 2008. Simultaneous removal of N and P in a SBR with production of valuable compounds: application to concentrated wastewaters. *Water Science and Technology*, 58(4), 859-864

Uysal,A., Yilmazel, Y.D., Demirer, G.N., 2010. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester, *J.Hazard. Mater*. 181, 248–254.

Synthèse scientifique confidentiel : non

D LISTE DES LIVRABLES

TABLEAU des LIVRABLES et des JALONS (le cas échéant)/ <i>Deliverables and milestones- Version initiale</i>			
Tâche/ Task	Intitulé et nature des livrables et des jalons/ <i>Title and substance of the deliverables and milestones</i>	Date de fourniture nombre de mois à compter de T0/ <i>Delivery date, in months starting from T0</i>	Partenaire responsable du livrable/jalon/ <i>Partner in charge of the deliverable/ milestone</i>
1. Etude de la faisabilité technique d'un procédé de cristallisation du P en réacteur séparé et développement d'un pilote pré-industriel			
	Pilote de laboratoire (D1-1)	12	1
	Pilote pré-industriel (D1-2)	30	1
	Guide prescription(D1-3)	42	1
	Publication et/ou communication(D1-4)	48	1
2. Etude de la faisabilité technique d'un procédé de cristallisation du P en réacteur biologique et développement d'un pilote pré-industriel			
	Document/optimisation laboratoire(D2-1)	30	2
	Publications(D2-2 et D2-3)	48	2

	Bilan test pilote pré-industriel (D2-4)	46	2
	Propriétés et structure des produits (D2-5)	46	2
3. Etude des mécanismes de cristallisation			
	Méthodes d'identification des précipités (D3-1)	9	3
	Réacteur de laboratoire (D3-2)	11	3
	Modèle de connaissance (D3-3)	12	3
4. Modélisation			
	Etude bibliographique (D4-1)	5	4
	Modèle biologique incluant P (D4-2)	12	4
	Modèle thermodynamique incluant la matière organique (D4-3)	24	4
	Couplage modèle biologique et thermodynamique (D4-4)	36	4
	Modèle couplé validé (D4-5)	44	4
	Eléments d'optimisation (D4-6)	46	4
5. Quantification et caractérisation des effluents d'IAA			
	Méthode d'analyse (D5-1)	5	1
	Inventaire et caractéristiques des effluents laitiers riches en P (D5-2)	12	1
	Publication (D5-3)	36	1
6. Evaluation de la valeur agronomique			
	Coefficient de biodisponibilité du P (D6-1)	43	5
	Publication (D6-2)	48	5
7. Analyse de l'impact économique et environnemental de l'utilisation des procédés P1 et P2 en comparaison avec les pratiques actuelles (traitement+fertilisation minérale)			
	méthode d'analyse: impact économique & environnemental (D7-1)	28	4
	inventaire des données et impacts des différents procédés (D7-2)	38	4
	analyse comparée (D7-3)	46	4
	publication scientifique et congrès (D7-4)	48	4

TABLEAU des LIVRABLES)/ Deliverables and milestones- Réalisés					
Date de livraison à l'ANR	N°	Titre	Nature (rapport, logiciel, prototype, données, ...)	Partenaires (souligner le responsable)	Commentaires
03/2011	D1-1	Pilote de laboratoire	Pilote	Irstea	
03/2014	D1-2	Pilote pré-industriel	Pilote	Irstea	Le pilote était fonctionnel à cette date mais aucun document n'a été transmis à l'ANR
	D1-3	Guide de prescription		Irstea	Non réalisé dû au manque de compétitivité du procédé qui implique des optimisations
10/2014	D1-4	Publications	3 publiés scientifiques	Irstea	2 publiées et une en soumission
		Communications	4 communications internationales et 4 nationales	Irstea	
11/2013	D2-1 Et D2-2	Stability and performance of two GSBR operated in alternating anoxic/aerobic or anaerobic/aerobic conditions for nutrient removal.	Publi scientifique	LISBP-LGC	
11/2013	D2-3	Biological induced phosphorus precipitation in aerobic granular sludge for wastewater treatment	Texte associé à une communication	LISBP-LGC	

TABLEAU des LIVRABLES)/ Deliverables and milestones- Réalisés					
Date de livraison à l'ANR	N°	Titre	Nature (rapport, logiciel, prototype, données, ...)	Partenaires (souligner le responsable)	Commentaires
05/2013	D2-4	Rapport de synthèse sur le pilote de granulation aérobie sur le site de la fromagerie de Gaugry	Rapport	Valbio	Non déposé sur le site à la date indiquée
11/2013	D2-5	Location and chemical composition of microbially induced phosphorus precipitates in anaerobic and aerobic granular sludge	Publi scientifique	<u>LISBP-LGC</u>	
03/2011	D3-1	Méthodes d'identification des précipités	Rapport	LGC	
07/2011	D3-2	Réacteur de laboratoire	Réacteur et rapport	LGC	
	D3-3	Modèle de connaissance			Travaux réalisés dans le cadre de la tâche 4
09/2011	D4-1 et D4-2	Modelling magnesium and calcium phosphate precipitation in biological reactor: application to granular sludge process	Rapport + communication	LISBP	
11/2013	D4-3 D4-4 et D4-5	Towards a biofilm model describing biological, chemical and physical dynamic processes to predict microbially induced phosphorus precipitates in aerobic granular sludge	Texte de communication	LISBP	
	D4-6	Analysis and modelling of multiple phosphate precipitation to predict and optimize P recovery from industrial wastewaters.	Article scientifique	<u>LISBP-LGC</u>	En préparation
03/2011	D5-1	Méthodes d'analyse adaptées	rapport	<u>Irstea-Odipure</u>	
06/2012	D5-2	Inventaire et caractéristiques des effluents laitiers riches en P	rapport	<u>Irstea-Odipure</u>	

TABLEAU des LIVRABLES)/ Deliverables and milestones- Réalisés					
Date de livraison à l'ANR	N°	Titre	Nature (rapport, logiciel, prototype, données, ...)	Partenaires (souligner le responsable)	Commentaires
07/2013	D5-3	Recyclage du P issu d'un effluent d'une industrie laitière en continu sur le pilote de laboratoire développé dans la tâche 1	rapport	<u>Irstea-Odipure</u>	
03/2014	D6-1	Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques.	Publi scientifique	Irstea- <u>INRA</u> -LISBP	
03/2014	D6-2	Solubility and mobility of phosphorus recycled from dairy effluents and pig manures in incubated soils with different characteristics.	Publi scientifique	Irstea- <u>INRA</u> -LISBP	
02/2014	D6-3	ANALYSE DE LA VALEUR FERTILISANTE DE PHOSPHATEE DE PRODUITS DE RECYCLAGE »	Rapport	<u>INRA-TCEM</u>	
07/2012	D7-1	Méthode d'analyse des aspects économiques et environnementaux	Rapport	<u>LBE-Solagro</u>	
10/2013	D7-2	Inventaire des données et impacts des différents procédés	Rapport	<u>LBE-Solagro</u>	
11/2014	D7-3	analyse comparée	Rapport	<u>LBE Solagro</u>	
11/2014	D7-4a	Environmental assessment of nutrient recycling from biological pig slurry treatment – Impact of fertilizer substitution and field emissions.	Publication scientifique	<u>LBE</u>	
11/2014	D7-4b	Agricultural valorization of organic residues: Operational tool for determining the nitrogen mineral fertilizer equivalent	Texte de communication	<u>LBE</u>	
11/2014	D7-4c	Environmental assessment of biological treatment of washing waters from cheese production	Texte de communication	<u>LBE</u>	

E IMPACT DU PROJET

Ce rapport rassemble des éléments nécessaires au bilan du projet et plus globalement permettant d'apprécier l'impact du programme à différents niveaux.

E.1 INDICATEURS D'IMPACT

Nombre de publications et de communications (à détailler en E.2)

Comptabiliser séparément les actions monopartenaire, impliquant un seul partenaire, et les actions multipartenaires résultant d'un travail en commun.

Attention : éviter une inflation artificielle des publications, mentionner uniquement celles qui résultent directement du projet (postérieures à son démarrage, et qui citent le soutien de l'ANR et la référence du projet).

		Publications multipartenaires	Publications monopartenaire
International	Revue à comité de lecture	6	2
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage		
	Communications (conférence)	5	7
France	Revue à comité de lecture		
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage		
	Communications (conférence)	3	9
Actions de diffusion	Articles vulgarisation		
	Conférences vulgarisation	2	
	Autres		

Autres valorisations scientifiques (à détailler en E.3)

	Nombre, années et commentaires (valorisations avérées ou probables)
Brevets internationaux obtenus	
Brevet internationaux en cours d'obtention	
Brevets nationaux obtenus	1 : Brevet n° 11-50469 déposé le 20 janvier 2011
Brevet nationaux en cours d'obtention	
Licences d'exploitation (obtention / cession)	
Créations d'entreprises ou essaimage	
Nouveaux projets collaboratifs	2 : Valodim, NewFert,
Colloques scientifiques	2
Autres (préciser)	

E.2 LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

E.2.1 PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES DANS DES REVUES À COMITÉ DE LECTURE

1. Achat, D.L., Daumer, M.-L., Sperandio, M., Santellani, A.-C. and Morel, C. (2014) Solubility and mobility of phosphorus recycled from dairy effluents and pig manures in incubated soils with different characteristics. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 99(1-3), 1-15.
2. Achat, D.L., SPERANDIO, M., DAUMER, M.L., SANTELLANI, A.-C., PRUD'HOMME, L., AKHTAR, M. and MOREL, C. (2014) Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques. *Geoderma* 232-234, 24-33.

3. Brockmann, D., Hanhoun, M., Négri, O., & Hélias, A. (2014). Environmental assessment of nutrient recycling from biological pig slurry treatment – Impact of fertilizer substitution and field emissions. *Bioresource Technology*, 163, 270–279. doi:10.1016/j.biortech.2014.04.032
4. Capdevielle, A., Sykorova, E., Beline, F. and Daumer, M.L. (2014) Kinetics of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewaters. *Environmental Technology* 35(10), 1250-1262.
5. Capdevielle, A., Sykorova, E., Biscans, B., Beline, F. and Daumer, M.L. (2013) Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater-Determination of the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials* 244, 357-369.
6. Filali, A., Manas, A., Mercade, M., Bessiere, Y., Biscans, B. and Sperandio, M. (2012) Stability and performance of two GSBP operated in alternating anoxic/aerobic or anaerobic/aerobic conditions for nutrient removal. *Biochemical Engineering Journal* 67, 10-19.
7. Manas, A., Pocquet, M., Biscans, B. and Sperandio, M. (2012) Parameters influencing calcium phosphate precipitation in granular sludge sequencing batch reactor. *Chemical Engineering Science* 77, 165-175.
8. Manas, A., Sperandio, M., Decker, F. and Biscans, B. (2012) Location and chemical composition of microbially induced phosphorus precipitates in anaerobic and aerobic granular sludge. *Environmental Technology* 33(19), 2195-2209.

E.2.2 COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

1. Brockmann, D., Hanhoun, M., Négri, O., & Hélias, A. (2014). Environmental assessment of biological treatment of washing waters from cheese production. In 2nd IWA Specialized International Conference “EcoTechnologies for Wastewater Treatment - Technical, Environmental & Economic Challenges” (ecoSTP 2014). Verona, Italy.
2. Brockmann, D., Négri, O., & Hélias, A. (2014). Agricultural valorization of organic residues : Operational tool for determining the nitrogen mineral fertilizer equivalent. In 9th International Life Cycle Assessment of Foods Conference (LCA Foods 2014) (p. 8). San Francisco, USA.
3. Daumer, M.L., Faucher, A. and Santellani, A.-C. (2010) Optimisation of phosphorus recycling as mineral fertiliser from piggery wastewater. *Manure Management*, Wageningen, November 24-25, 2010.
4. Daumer, M.-L., Santellani, A.-C., Capdevielle, A. and Diara, A. (2013) Phosphorus recycling as struvite from pig manure. Influence of process parameters. RAMIRAN 2013– Versailles, 3-5 juin 2013.
5. Daumer M L, Berger S, Biscans B, Brockmann D, Decker F, Marmignon C, Morel C, Robin I, Santellani A-C, Sperandio M, 2014. Phosphorus recycled from pig manure and food industry effluents: experiences from bench to semi-industrial pilot scales. P506. In : 4th Sustainable phosphorus summit. 1-3 septembre Montpellier, France. (poster)
6. Faucher, A. and Daumer, M.-L. (2011) Effects of crystallization reagents on phosphorus precipitation from biologically treated pig effluent. *Nutrient Recovery and Management 2011*, Miami, Florida, January 9 – 12, 2011.
7. Hanhoun, M., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Frèche, M., Montatruc, L., Pibouleau, L. and Domenech, S. (2009) Removal of phosphate from synthetic wastewater by struvite precipitation in a stirred reactor *Covaphos 3* 6, 100-106.
8. Hauduc, H., Pocquet, M., Manas, A. and Sperandio, M. (2013) Towards a biofilm model describing biological, chemical and physical dynamic processes to predict microbially induced phosphorus precipitates in aerobic granular sludge. 9th International Conference on Biofilm Reactors, IWA, Paris May 28-31, 2013.
9. Manas, A., Biscans, B. and Sperandio, M. (2011) Biological induced phosphorus precipitation in aerobic granular sludge for wastewater treatment *Nutrient Recovery and Management 2011*, Miami, Florida, January 9 – 12, 2011.
10. Pocquet, M., Manas, A. and Sperandio, M. (2011) Integrated modelling and optimisation of phosphorus recovery in high-strength wastewater treatment. . IWA Watermatex, San Sebastian, June 20-22, 2011.
11. Santellani, A.-C., Capdevielle, A., Diara, A. and Daumer, M.-L. (2013) Study of parameters influencing the process of phosphorus recovery in synthetic biologically treated pig effluent in pilot lab scale. RAMIRAN 2013– Versailles, 3-5 juin 2013.
12. Sperandio, M. (2013) Calcium Phosphate Precipitation in Granular Sludge : Experimental Observations and Modelling. WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery-Vancouver, 28-31 July 2013.

E.2.3 COMMUNICATIONS NATIONALES

1. Biscans, B., Estime, N. , Daumer, M.L., Capdevielle, A. - 2011. Etudes des mécanismes de précipitation de struvite. Recyclage et valorisation du phosphore des effluents. Des solutions face à l'épuisement des ressources naturelles 23/11/2011, Toulouse, FRA. 39 p.
2. Capdevielle, A., Sýkorová, E., Santellani, A.-C., Béline, F. and Daumer, M.-L. (2013) Influence de la matière organique sur la précipitation de struvite dans du lisier de porcs traité biologiquement. Cristal 7- Toulouse et Albi, 16-17 mai 2013.
3. Daumer, M.L. - 2011. Développement de procédés de recyclage du phosphore sous une forme valorisable en agriculture. Les enjeux du recyclage à partir d'effluents chargés. Recyclage et valorisation du phosphore des effluents. Des solutions face à l'épuisement des ressources naturelles 23/11/2011, Toulouse, FRA. 19 p.
4. Daumer, M.L. - 2011. Mise au point d'un pilote de recyclage du phosphore des lisiers de porcs traités biologiquement sous forme d'un engrais minéral phosphaté. Recyclage et valorisation du phosphore des effluents. Des solutions face à l'épuisement des ressources naturelles 23/11/2011, Toulouse, FRA. 20 p.
5. Daumer, M.L., Santellani, A.-C., Capdevielle, A., Diara, A. and Dabert, P. (2012) Mise au point d'un pilote de recyclage du phosphore des lisiers de porcs traités biologiquement sous forme d'un engrais minéral phosphaté. 44èmes Journées de la recherche porcine , Paris, 7-8 février 2012.

6. Daumer, M.-L., Santellani, A.-C. and Capdevielle, A. (2013) Application de la morphogranulométrie par analyse d'images à l'étude de la cristallisation de la struvite en milieu organique complexe. Cristal 7- Toulouse et Albi, 16-17 mai 2013. . Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 103
7. Hanhoun, M., & Hélias, A. (2012). ACV d'une filière de traitement et de valorisation des effluents d'élevage. In *Journées Techniques Eau et Déchets - Evaluation environnementale des filières de traitement des eaux*. Toulouse, France. Retrieved from <http://congres.insa-toulouse.fr/JTN2012/index.html>
8. Lineres M, C. Morel, 2011. Comment évaluer la biodisponibilité du phosphore pour les plantes. Recyclage et valorisation des effluents. Des solutions face à l'épuisement des ressources naturelles. In : séminaire phosphore organisé par l'INSA-Toulouse. 23 Novembre 2011. Toulouse, France. <http://www.mp-i.fr/wp-content/uploads/2011/12/10-TCEM-LINERES.pdf>.
9. Manas, A., Sperandio, M. and Biscans, B. (2010) Précipitation du phosphore induite par réaction biologique dans un procédé de traitement d'effluent par granulation aérobie JIE, Poitiers, 28-30 septembre 2010.
10. Morel, C, 2014. Analyse de la valeur fertilisante phosphatée de produits de recyclage. Séminaire de fin du programme ANR « phosph'or » Agrocampus Ouest Rennes, le 23 Janvier 2014 (communication orale)
11. Morel, C. 2014. Déterminants de la valeur fertilisante phosphatée de produits de recyclage obtenus à partir de lisier de porcs et d'un effluent de fromagerie. Séminaire du groupe PKMg-Comifer, Paris, le 14 octobre 2014. (Communication orale)
12. Santellani, A.-C., Capdevielle, A., Diara, A. and Daumer, M.-L. (2012) Développement d'un procédé rustique de recyclage du phosphore de la fraction solide des effluents concentrés. 20èmes journées Information Eaux – Poitiers, 25-27 septembre 2012.

E.3 - LISTE DES ELEMENTS DE VALORISATION

- *brevets nationaux et internationaux, licences, et autres éléments de propriété intellectuelle consécutifs au projet.*
- Brevet n° 11-50469 déposé le 20 janvier 2011, Procédé de traitement biologique d'eaux usées par biomasse granulaire aérobie. Mathieu Spérandio, Angéla Manas, Béatrice Biscans, François Decker
- *lancement de produit ou service, nouveau projet, contrat,...*

Contrat de construction d'une première usine de traitement et valorisation des effluents par VALBIO avec la coopérative du Beaufortin.

Projet Valodim (BPI-PSPC). 2014-2020: la faisabilité de remplacer l'étape d'acidification chimique par une acidification biologique pour améliorer les performances économiques et environnementales du procédé 1 est à l'étude dans ce projet.

Projet NewFert (EU-BBI VC4-R10), soumis en octobre 2014 : intégration du procédé P1 dans une station de valorisation des lisiers combinant digestion anaérobie et production de sulfate d'ammonium par stripping de l'ammoniac.

- *le développement d'un nouveau partenariat,*

Ouverture vers les coopératives agricoles (Valodim) ; vers les producteurs d'engrais intéressés par les produits de recyclage (Fertiberia, coordinateur de NewFert)

- *la création d'une plate-forme à la disposition d'une communauté*

Le pilote mobile P1 devrait faire partie de la plate-forme APIVALE (financement PSDR demandé)

E.4 BILAN ET SUIVI DES PERSONNELS RECRUTES EN CDD (HORS STAGIAIRES)

Identification				Avant le recrutement sur le projet			Recrutement sur le projet				Après le projet				
Nom et prénom	Sexe H/F	Adresse email (1)	Date des dernières nouvelles	Dernier diplôme obtenu au moment du recrutement	Lieu d'études (France, UE, hors UE)	Expérience prof. Antérieure, y compris post-docs (ans)	Partenaire ayant embauché la personne	Poste dans le projet (2)	Durée missions (mois) (3)	Date de fin de mission sur le projet	Devenir professionnel (4)	Type d'employeur (5)	Type d'emploi (6)	Lien au projet ANR (7)	Valorisation expérience (8)
Santellani Anne-Cécile	F	Anne-Cecile.Santellani@rennes.inra.fr	09/2014	Ingénieur CNAM	France	5	Irstea	IR	48	02/2014	CDD 2ans	EPST	IR	Non partenaire	Valorise les connaissances sur la cristallisation du P
Le Bras Gwendal	H	Gwendal_Lebras@yahoo.fr	05/2013	Licence pro	France	4	Irstea	TR	3	01/2012	CDD	privé	TR	non	oui
ACHAT David	H	achat@bordeaux.inra.fr	10/2014	Thèse de doctorat	France	5	LISBP	IR	9	12/2013	CDD	EPST	IR	non	non
Delagnes Delphine	F						LISBP	AI	6	11/2010					
Manas Angela	F		10/2014	Thèse	France		LGC	Post-doc	6	11/2011	CDI	privé	Ingénieur	non	oui
Capdevielle Aurélie	F		09/2014	Master 2	France	-	Irstea	doctorant	36	11/2012	Post-doc 11mois	LGC	Post-doc	partenaire	oui
Nicolas Coppey	H						LGC	Pots-doc	4.5	08/2014		LGC			
Estime Nicolas	H			these			LGC	Post-doc	6	06/2011		LGC			
Pocquet Mathieu	H	mathieu.pocquet@gmail.com	11/2014	Master pro INSA toulouse	France		LISBP	IE	5	04/2011	Doctorant INSA	INSA	Doctorant	non	oui
Hauduc Hélène	F						LISBP			09-2014	CDD	INSA	Post-doc	non	oui
Hahnoun Marie	F	mary.hahnoun@ideel-factory.fr	01/2014	Docteur	France	3	LBE	IR	10	10/2013	CDI	Grande entreprise	IR	oui	Analyse du cycle de vie
Négri Ophélie	F	ophelie.negri@gmail.com	Printemps 2014	Ingénieur Agronome	France	0	LBE	IR	4	01/2013	CDI	-	-	non	-

		om													
Brockmann Doris	F	doris.brock mann@sup agro.inra.fr	11/2014	Docteur	UE	5	LBE	IR	12,5	01/2014	CDD	LBE	IR	oui	Analyse du cycle de vie

F MEMOIRE SCIENTIFIQUE

Le mémoire scientifique couvre la totalité de la durée du projet. Ce rapport doit refléter le caractère collectif de l'effort fait par les partenaires au cours du projet. Il rappelle les objectifs, le travail réalisé et les résultats obtenus mis en perspective avec les attentes initiales et l'état de l'art. Le coordinateur prépare ce rapport sur la base des contributions de tous les partenaires.

Le format de ce mémoire est libre et il peut être accompagné de rapports plus détaillés et de livrables en annexe. Merci de fournir ce mémoire sur un fichier Word séparé.

Le mémoire scientifique sera déposé au cours de la semaine 48