

Réf projet : PR2301553	Rapport PR2301553_240926_Phosphore	Rapport du 26/09/2024
 Lisa CHAMART   lisa.chamart@spw.wallonie.be	Département  Assistance Technique	 Nicolas GRAINDORGE Françoise PIRARD  <a href="mailto:ngraindorge@cebedeau.be">ngraindorge@cebedeau.be</a> <a href="mailto:fpirard@cebedeau.be">fpirard@cebedeau.be</a>  +32(0)4 254 98 25

## RESRECOVERY

MESURE 32 : RÉCUPÉRER LES RESSOURCES PRÉSENTES DANS LES EAUX USÉES.

## PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES



### CENTRE DE RECHERCHE ET D'EXPERTISE POUR L'EAU

CEBEDEAU ASBL  
Allée de la découverte, 11 B53  
4000 Liège

IBAN : BE02 2400 6287 9040  
TVA : BE0402 381 833

## TABLE DES MATIÈRES

<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>I-1.</b>	<b>Contexte.....</b>	<b>1</b>
	Figure I-1 : Répartition des ressources mondiales en phosphore.....	1
<b>I-2.</b>	<b>Effluents concernés .....</b>	<b>2</b>
	Figure I-2 - Sources de phosphore dans les eaux usées (Witek-Krowiak et al., 2022).....	3
	Tableau I-1 : Contenu en phosphore de divers déchets.....	3
	Tableau I-2 - Contenu en phosphore de divers déchets issus d'exploitations animales, avec la part organique et inorganique (Karunanithi et al., 2015) .....	4
<b>I-s.</b>	<b>Eaux usées urbaines .....</b>	<b>5</b>
	Tableau I-3 - Composition typique d'eaux usées brutes de stations d'épuration (composés majeurs) (Pikaar et al., 2022).....	6
<b>I-2.2.</b>	<b>Boues de stations d'épuration et cendres .....</b>	<b>6</b>
	Tableau I-4 - Concentration en phosphore dans les boues et cendres de boues en fonction des sources ..	6
	Tableau I-5 : Compartiment final de destination du phosphore.....	7
<b>I-2.3.</b>	<b>Fumier et lisier .....</b>	<b>8</b>
<b>I-2.4.</b>	<b>Abattoirs et industries de la viande.....</b>	<b>8</b>
	Tableau I-6 - Composition typique des boues primaires et secondaires.....	9
	Tableau I-7 - Composition moyenne du lisier brut (H2orus, no date c) .....	9
	Tableau I-8 - Composition moyenne d'effluents d'abattoirs (H2orus, no date a).....	9
<b>I-2.5.</b>	<b>Industries laitières .....</b>	<b>10</b>
	Tableau I-9 - Tableau reprenant la composition de différents produits issus de laiteries (g/L).....	10
	(Suez Water Handbook, no date).....	10
	Tableau I-10 - Composition typique moyenne d'effluents de laiterie polyvalentes françaises.....	10
	(Djelal, Rigail and Boyer, 2008) .....	10
<b>I-2.6.</b>	<b>Brasseries .....</b>	<b>11</b>
	Tableau I-11 - Composition typique d'effluent de brasserie (Suez Water Handbook, no date) .....	11
<b>II.</b>	<b>Traitement conventionnel du phosphore dans les eaux usées.....</b>	<b>11</b>
	Figure II-1 - Différents flux en phosphore d'une station d'épuration. PS = Boues primaires, SS = boues secondaires, $g/(C.d) = g_p/(EH.jour)$ (Cornel and Schaum, 2009) .....	12
<b>II-1.</b>	<b>Précipitation chimique.....</b>	<b>12</b>
<b>II-2.</b>	<b>Déphosphatation biologique (EBPR).....</b>	<b>13</b>
	Figure II-2 - Fonctionnement cellulaire des organismes accumulateurs de phosphates en fonction des conditions environnementales (aérobie ou anaérobie) (Zhang et al., 2013) .....	13
	Figure II-3 - Schéma général d'une station d'épuration avec traitement tertiaire pour l'élimination de l'azote et du phosphore des eaux usées (FNDAE et al., 2004) .....	14
	Figure II-4 - Phénomène du relargage et de la suraccumulation de phosphore et évolution simultanée de la concentration en matière organique assimilable (DBO). En foncé, la concentration en ortho-phosphates, en clair, la concentration en DBO soluble. (Degrémont, no date).....	14
	Figure II-5 - Différents procédés de l'EBPR (Chen et al., 2020) .....	15
<b>II-2.1.</b>	<b>Procédé PhoStrip (Figure II-5-a).....</b>	<b>15</b>
<b>II-2.2.</b>	<b>Bardenpho Modifié.....</b>	<b>16</b>
<b>II-2.3.</b>	<b>Phoredox, ou système anaérobie/oxique (A/O) (Figure II-5-d).....</b>	<b>16</b>
<b>II-2.4.</b>	<b>Procédé UCT (Figure II-5-e).....</b>	<b>17</b>
<b>II-2.5.</b>	<b>Procédé UCT-Modifié (MUCT) (Figure II-5-f).....</b>	<b>17</b>

II-2.6.	Procédé Johannesburg (Figure II-5-g).....	17
II-2.7.	Procédé BCFS (Figure II-5-h) .....	18
II-2.8.	Procédé S2EBPR (Figure II-5-i) .....	18
<b>II-3.</b>	<b>Impositions légales en matière de traitement du phosphore .....</b>	<b>18</b>
<b>II-4.</b>	<b>Législations concernant les boues d'épuration et les produits d'amendement du sol .....</b>	<b>20</b>
II-4.1.	Directive du conseil du 12 juin 1986 (86/278/EEC), modifiée par la Décision (UE) 2018/853 et par le Règlement (UE) 2019/1010 (Sewage Sludge Directive – SSD).....	20
	Tableau II-1 : Valeurs limites pour l'épandage des boues en agriculture .....	21
II-4.2.	Règlement UE n°2019/1009 du 5 juin 2019 établissant les règles relatives à la mise à disposition sur le marché des fertilisants UE .....	21
<b>III.</b>	<b>Technologies de récupération du phosphore .....</b>	<b>22</b>
<b>III-1.</b>	<b>Généralités.....</b>	<b>22</b>
	Figure III-1 - Points de récupération potentielle du phosphore lors du traitement des eaux usées urbaines. Schéma modifié à partir de (Schoumans et al., 2015) (Global Water Research Coalition, 2019)	23
	Figure III-2 - Options possibles et taux de récupération du phosphore. Adapté de (Witek-Krowiak et al., 2022)	24
	Figure III-3 - Flux de phosphore le long du traitement dans une station d'épuration. (Melia et al., 2017)	25
	Tableau III-1 - Applicabilité de différentes familles technologies de récupération du phosphore en fonction du flux considéré pour la valorisation.....	26
	Figure III-4 - Consommation énergétique (énergie fossile) utilisée pour la récupération du phosphore en fonction de l'efficacité du procédé (pourcentage de phosphore récupéré) Référence : STEP d'un million d'habitants (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017) .....	27
<b>III-2.</b>	<b>Concentration et valorisation biologique du phosphore .....</b>	<b>27</b>
III-2.1.	Déphosphatation biologique (EBPR).....	27
III-2.2.	Utilisation directe des boues de stations d'épuration.....	28
	Figure III-5 : Gestion des boues de stations d'épuration collective (données : État de l'Environnement wallon)	29
III-2.3.	Compostage (digestion aérobie).....	29
III-2.4.	Digestion anaérobie.....	30
III-2.5.	Assimilation par des algues .....	32
III-2.6.	Lagunage .....	33
<b>III-3.</b>	<b>Procédé chimique : Précipitation et cristallisation .....</b>	<b>33</b>
III-3.1.	Récupération du phosphore sous forme de struvite.....	35
III-3.2.	Récupération du phosphore sous forme de phosphate de calcium.....	36
III-3.3.	Récupération du phosphore sous forme de vivianite.....	37
III-3.4.	Electrocoagulation ou précipitation électro assistée .....	38
<b>III-4.</b>	<b>Procédés thermiques et thermochimiques.....</b>	<b>40</b>
III-4.1.	Incinération .....	40
III-4.2.	Carbonisation hydrothermale « HTC » .....	42
III-4.3.	Hydrolyse hydrothermale .....	42
III-4.4.	Pyrolyse .....	42
III-4.5.	Gazéification .....	43
<b>III-5.</b>	<b>Traitement des boues brutes, des boues digérées et des cendres de boue par voie humide ...</b>	<b>43</b>
<b>III-6.</b>	<b>Traitement physique.....</b>	<b>45</b>
III-6.1.	Techniques membranaires.....	45
III-6.1.1.	Nanofiltration .....	46

III-6.1.2.	Osmose inverse.....	46
III-6.1.3.	Osmose directe.....	47
	Figure III-6 – Types de réacteurs à membrane avec différents modes de fonctionnement (A) en flux latéral, (B) immergé et (C) chambre externe. (Zheng et al., 2023).....	48
III-6.1.4.	Electrodialyse.....	48
	Figure III-7 : Principe de l'électrodialyse (Khademmodaresi, Mowla and Karimi, 2021).....	49
III-6.1.5.	Systèmes membranaires hybrides.....	49
	Figure III-8 - Schéma d'un bioréacteur à membrane osmotique (OMBR) combiné à la microfiltration (MF) en tant que système hybride pour la récupération directe du phosphore. L'osmose directe permet d'enrichir l'OMBR en Ca <sup>2+</sup> et en phosphore en utilisant la saumure provenant de l'osmose inverse de l'eau de mer, tandis que la MF peut être utilisée pour les extraire et récupérer le phosphore sous forme de produit Ca-P amorphe. (Zheng et al., 2023).....	50
III-6.2.	Sorption.....	50
III-6.2.1.	Sous-produits industriels et adsorbants naturels.....	52
III-6.2.2.	Oxyhydroxydes métalliques.....	52
III-6.2.3.	Matériaux carbonés.....	53
III-6.2.4.	Nanomatériaux.....	54
	Tableau III-2 - Adsorbants pour la capture du phosphore (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) (Photiou and Vyrides, 2021)* (Melia et al., 2017)** (Karunanithi et al., 2015)***.....	55
III-6.3.	Echange d'ions.....	58
<b>III-7.</b>	<b>Technologies adaptées à des flux organiques spécifiques.....</b>	<b>59</b>
III-7.1.	Récupération du phosphore à partir du lisier et fumier.....	59
III-7.2.	Récupération du phosphore à partir des déchets d'abattoirs.....	59
<b>IV.</b>	<b>Etude de cas.....</b>	<b>61</b>
	Figure IV-1 – Proportion d'installations de récupération du phosphore à partir d'effluents d'eaux usées en fonction des technologies commerciales utilisées, entre 1997 et 2019 à l'échelle mondiale (Witek-Krowiak et al., 2022).....	62
	Tableau IV-1 - Substrat considéré pour chaque technologie. Adapté de (Global Water Research Coalition, 2019). 63	
	Tableau IV-2 – Ensemble des technologies permettant de récupérer le phosphore en fonction des substrats considérés. [1] (Ryan, 2016), [2] (Witek-Krowiak et al., 2022), [3] (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017), [4] (Chrispim, Scholz and Nolasco, 2019), [5] (Phosphorus Platform, no date), [6](European Sustainable Phosphorus Platform, 2023), [7] (Desmidt et al., 2015), [8] (Pikaar et al., 2022), [9] (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022), [10](Global Water Research Coalition, 2019), [11] (Melia et al., 2017), [12] (Schoumans et al., 2015), [13] (Vu et al., 2023), [14](Ohtake and Tsuneda, 2018), [15] (Kabbe, 2023), [16] (Suez, no date).....	66
<b>IV-1.</b>	<b>Récupération du phosphore à partir d'effluents liquides.....</b>	<b>85</b>
IV-1.1.	PEARL Ostara (+ Wasstrip).....	85
IV-1.1.1.	Description du procédé et caractéristiques.....	85
	Figure IV-2 - Procédé PEARL d'Ostara (Ivar Urdalen, 2013).....	86
IV-1.1.2.	Substrat adapté au procédé.....	86
IV-1.1.3.	Produit formé.....	86
IV-1.1.4.	Performances du procédé.....	86
IV-1.1.5.	Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours.....	87
IV-1.1.6.	Avantages et inconvénients.....	87
IV-1.2.	AirPrex.....	87

IV-1.2.1.	Description du procédé et caractéristiques .....	87
	Figure IV-3 : Distribution des gains réalisés sur la STEP de Neuwerk (DE) après l'installation du procédé AirPrex pour la récupération de la struvite (Global Water Research Coalition, 2019) .....	88
	Figure IV-4 - Procédé Airprex® (Kataki and Baruah, 2019) .....	89
IV-1.2.2.	Substrat adapté au procédé .....	89
IV-1.2.3.	Produit formé .....	89
IV-1.2.4.	Performances du procédé .....	89
IV-1.2.5.	Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	90
IV-1.2.6.	Avantages et inconvénients .....	90
IV-1.3.	NuReSys .....	90
IV-1.3.1.	Description du procédé et caractéristiques .....	90
	Figure IV-5 - Procédé NuReSys (Desmidt et al., 2015) .....	91
IV-1.3.2.	Substrat adapté au procédé .....	91
IV-1.3.3.	Produit formé .....	91
IV-1.3.4.	Performances du procédé .....	91
IV-1.3.5.	Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	91
IV-1.3.6.	Avantages et inconvénients .....	91
IV-1.4.	ANPHOS .....	92
IV-1.4.1.	Description du procédé et caractéristiques .....	92
IV-1.4.2.	Substrat adapté au procédé .....	92
IV-1.4.3.	Produit formé .....	92
IV-1.4.4.	Performances du procédé .....	92
IV-1.4.5.	Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	92
IV-1.4.6.	Avantages et inconvénients .....	92
IV-1.5.	PHOSPAQ™ .....	93
IV-1.5.1.	Description du procédé et caractéristiques .....	93
IV-1.5.2.	Substrat adapté au procédé .....	93
IV-1.5.3.	Produit formé .....	93
IV-1.5.4.	Performances du procédé .....	93
IV-1.5.5.	Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	93
IV-1.5.6.	Avantages et inconvénients .....	93
IV-1.6.	Crystalactor .....	94
IV-1.6.1.	Description du procédé et caractéristiques .....	94
	Figure IV-6 - Procédé Crystalactor (Royal Haskoning, no date) .....	94
IV-1.6.2.	Substrat adapté au procédé .....	94
IV-1.6.3.	Produit formé .....	95
IV-1.6.4.	Performances du procédé .....	95
IV-1.6.5.	Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	95
IV-1.6.6.	Avantages et inconvénients .....	95
IV-1.7.	Phosnix .....	95
IV-1.7.1.	Description du procédé et caractéristiques .....	95
	Figure IV-7 - Procédé Phosnix (Desmidt et al., 2015) .....	96
IV-1.7.2.	Substrat adapté au procédé .....	96
IV-1.7.3.	Produit formé .....	96
IV-1.7.4.	Performances du procédé .....	96
IV-1.7.5.	Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	96
IV-1.7.6.	Avantages et inconvénients .....	96

**RESRECOVERY**

**PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES**

**PR2301553\_240926\_Phosphore - Table des matières**

<b>IV-2. Récupération du phosphore à partir de la phase solide des boues</b> .....	<b>97</b>
IV-2.1. Seaborne / Gifhorn .....	97
IV-2.1.1. Description du procédé et caractéristiques .....	97
Figure IV-8 - Procédé Seaborne (Desmidt et al., 2015) .....	97
IV-2.1.2. Substrat adapté au procédé .....	97
IV-2.1.3. Produit formé .....	98
IV-2.1.4. Performances du procédé .....	98
IV-2.1.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	98
IV-2.1.6. Avantages et inconvénients .....	98
<b>IV-3. Récupération du phosphore à partir des cendres de boues</b> .....	<b>98</b>
IV-3.1. AshDec .....	98
IV-3.1.1. Description du procédé et caractéristiques .....	98
IV-3.1.2. Substrat adapté au procédé .....	98
IV-3.1.3. Produit formé .....	98
IV-3.1.4. Performances du procédé .....	99
IV-3.1.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours .....	99
IV-3.1.6. Avantages et inconvénients .....	99
<b>V. Coût et critères d'implémentation des procédés de récupération du phosphore</b> .....	<b>99</b>
Tableau V-1 - Estimation du prix du marché du phosphore en fonction des sources considérées (Ryan, 2016) NB : certaines sources considèrent à tort que la struvite à la structure $NH_4MgPO_4$ (MM = 137,4 g/mol) au lieu de $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ (MM = 245,4 g/mol), d'où le facteur de conversion struvite/phosphore différent *Après conversion .....	103
Figure V-1 - Influence du coût de la technologie et de la quantité de phosphore récupéré pour des tailles d'installations standards. La différence de coût entre une même technologie dépend de la technologie déjà utilisée pour éliminer les boues (besoin ou non d'en installer une). (Nättorp, Remmen and Remy, 2017) .....	104
<b>VI. Inventaire des gisements en région wallonne</b> .....	<b>105</b>
<b>VI-1. Inventaire des STEP urbaines</b> .....	<b>105</b>
Figure VI-1 - Capacité épuratoire des stations d'épuration wallonnes .....	105
<b>VI-2. Fractionnement de la charge des eaux résiduaires urbaines</b> .....	<b>106</b>
Tableau VI-1 : Répartition des stations par type de procédé de traitement .....	106
Figure VI-2 : Ratio P/DCO à l'entrée des STEP en Région wallonne et rendement des stations sans traitement spécifique du phosphore .....	107
Tableau VI-2 : Répartition du phosphore éliminé dans les différents compartiments (hypothèse) .....	107
Figure VI-3 : Répartition du phosphore éliminé dans les différents compartiments (hypothèse) .....	108
<b>VI-3. Gisement total associé aux ERU à l'échelle du territoire</b> .....	<b>108</b>
Figure VI-4 - Charge en phosphore annuelle dans les stations d'épuration wallonnes .....	109
Tableau VI-3 – Flux de phosphore (t/an) des différentes STEP Wallonnes (situation actuelle) .....	110
Figure VI-5 : Flux de phosphore(t/an) à l'échelle de la Région wallonne .....	110
<b>VI-4. Gisement associé aux ERI</b> .....	<b>110</b>
Figure VI-6 : Charge en phosphore dans les effluents des différents secteurs industriels .....	112
<b>VI-5. Potentiel de production en région wallonne</b> .....	<b>112</b>
Figure VI-7 : Ordre de grandeur des différents flux de phosphore en lien avec les ERU en Région wallonne et quantités récupérables .....	114
<b>VII. Synthèse</b> .....	<b>114</b>

VIII.	<i>Bibliographie</i> .....	116
IX.	<i>Annexes</i> .....	1
	Tableau VIII-1 - Inventaire des installations de "récupération et/ou recyclage" du phosphore en exploitation ou en construction en aval des installations de traitement des eaux usées (Kabbe, 2023).....	1

## I. INTRODUCTION

### I-1. Contexte

L'exploitation intensive des gisements de roche phosphatée, la principale source de phosphore, est devenue une des préoccupations majeures quant à l'épuisement des ressources et à l'éventualité d'une crise du phosphore. Le minerai de phosphate a d'ailleurs été inclus dans la liste des matières premières critiques établie par la Commission européenne. En effet, il a été estimé que ce gisement pourrait être épuisé dans les 45 à 100 ans. (Van der Hoek, Duijff and Reinstra, 2018) Il est donc devenu impératif d'explorer des solutions durables pour contrer la dépendance mondiale envers le phosphore.

Les phosphates extraits des gisements sont utilisés principalement dans la production d'engrais, mais cette utilisation accrue a entraîné un épuisement de la ressource et a contribué, en aval de l'utilisation, à des problèmes environnementaux tels que l'eutrophisation des cours d'eau. Les réserves mondiales de phosphate sont inégalement réparties : 5 pays contrôlent 85% de la ressource avec plus de 70 % concentrés dans un seul pays, le Maroc, créant ainsi une situation géostratégique complexe. Une seule mine de phosphate est située en Europe (Finlande – 0,5 % de la production mondiale en 2021). Le continent dépend donc à 90% d'importations extra-européennes.

À ce titre, en raison de son importance économique et du risque relatif à son approvisionnement, la roche phosphatée est classée au rang des **matières premières critiques** depuis 2014, date de son inclusion dans la liste des matériaux dont la criticité est évaluée.

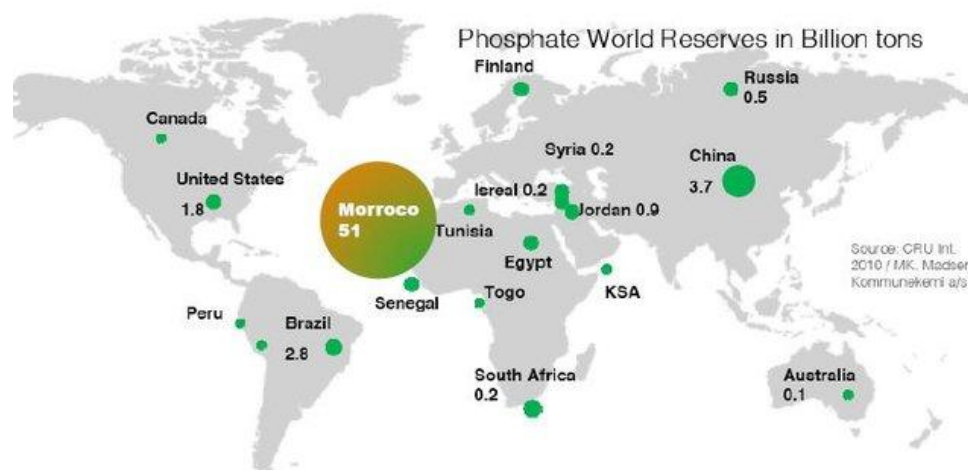


Figure I-1 : Répartition des ressources mondiales en phosphore

D'autre part, pas moins de 86 % de la demande européenne en phosphore est destinée à la production agricole soit de l'ordre de 1730 tP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/an (moyenne 2012-2016). Les autres usages de la roche phosphatée se répartissent sur la production d'aliments pour animaux (10 %) et d'additifs alimentaires, de détergents et d'autres produits chimiques (4 %).

<p style="text-align: center;"><b>RESRECOVERY</b></p> <p>PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES</p>	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 1 sur 120



Avec plus de 20% de la production européenne, soit 306 kt  $P_2O_5$  en 2020, la Belgique occupe le premier rang des producteurs européens de phosphates.

Initialement, l'élimination du phosphore des flux de déchets et des eaux usées n'avait pas pour objectif principal sa récupération sous une forme utilisable, mais plutôt la prévention de la pollution et dans une moindre mesure la réduction de la maintenance liée aux incrustations de minéraux phosphatés dans les installations. De nombreux pays développés ont adopté des législations encourageant l'utilisation généralisée de précipitations chimiques et de systèmes de traitement biologique des eaux usées pour lutter contre l'eutrophisation. Au cours des dernières décennies, les flux de déchets riches en phosphore ont été de plus en plus reconnus comme une source secondaire prometteuse de cet élément, permettant de le récupérer sous une forme utilisable et biodisponible. Par conséquent, l'attention s'est élargie de l'élimination du phosphore présent dans les effluents à sa récupération. Extraire le phosphore de ces déchets/effluents peut réduire la pression sur les ressources naturelles et l'exploitation du phosphore par l'extraction minière traditionnelle.

Des efforts significatifs ont été déployés dans le développement de nouvelles technologies de récupération du phosphore, et les progrès sont évidents. Des technologies sont d'ailleurs déjà utilisées à l'échelle industrielle et commercialisées.

## I-2. Effluents concernés

Les effluents concernés par la récupération du phosphore peuvent provenir de différentes sources. On en retrouve dans les eaux usées domestiques, principalement issus de l'urine et des excréments humains<sup>1</sup>, dans les eaux usées d'industries, dans les eaux de pluie et enfin dans les eaux issues du recyclage. Le graphique repris à la Figure I-2 indique les différentes proportions. D'autres flux sont également riches en phosphore. Il s'agit des fumiers et lisiers, des déchets de l'industrie agroalimentaire, et des boues de stations d'épuration.

Le phosphore contenu dans ces effluents peut se présenter sous différentes formes, organique ou inorganique, soluble ou insoluble. Le phosphore organique peut être biodégradable comme non biodégradable. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

Quelques exemples sont repris dans cette liste (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) :

- Orthophosphates  $PO_4^-$  : déchets agro-industriels, boues de stations d'épuration, fumiers
- Pyrophosphates  $P_2O_7^{4-}$  : déchets verts
- Polyphosphates  $(PO_3)_nO^-$  : boues de stations d'épuration

<sup>1</sup> Depuis l'interdiction des phosphates dans les détergents textiles (2003 en Belgique) et pour lave-vaisselle (2017 en Europe), le phosphore présent dans les eaux domestique provient essentiellement du métabolisme humain.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 2 sur 120

- Acide phytique<sup>2</sup> : déchets agro-industriels
- Diesters de phosphate (nucléotides) : déchets verts, déchets agro-industriels

Généralement, la récupération du phosphore se fait à partir de l'orthophosphate, plus communément appelé dans ce rapport « phosphate » ou encore « phosphore <sup>3</sup> ». Les autres formes doivent donc subir une transformation pour pouvoir être accessibles.

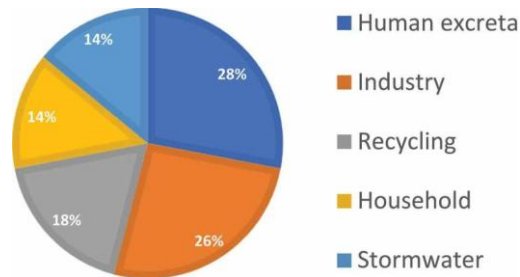


Figure I-2 - Sources de phosphore dans les eaux usées (Witek-Krowiak et al., 2022)

Le Tableau I-1 reprend le contenu en phosphore de plusieurs catégories de déchets. Le Tableau I-2 est plus spécifique des exploitations animalières et distingue le phosphore organique du phosphore inorganique.

Tableau I-1 : Contenu en phosphore de divers déchets

SOURCE DE DÉCHET	CONTENU EN PHOSPHORE	SOURCE
Fraction liquide de lisier de porc	203 mg/L	(Witek-Krowiak et al., 2022)
Fraction liquide de lisier de vache	67,5 – 101 mg/L	
Eaux usées urbaines	6 à 25 mg/L (Moyenne : 10 à 15 mg/L)	(Pikaar et al., 2022) (Witek-Krowiak et al., 2022)
Cendre d'os de poisson	17,2 %	(Witek-Krowiak et al., 2022)
Cendre d'os de poulet	15,5 %	
Cendre d'os de bœuf	14,2 %	
Os de bovins	10,4 % <sub>MS</sub>	

<sup>2</sup> L'acide phytique est une forme de stockage du phosphore et compte pour 60 à 90% du phosphore des végétaux, essentiellement les céréales, légumineuses, fruits à coque et oléagineux.

<sup>3</sup> Le phosphore élémentaire de formule P<sub>4</sub> (généré par certains procédés) sera appelé *phosphore blanc* pour le distinguer de l'élément général « phosphore ».

<i>Os de porc</i>	9,36 % <sub>MS</sub>	
<i>Os de volaille</i>	8,52 % <sub>MS</sub>	
<i>Cendre de boues d'épuration</i>	Entre 4 à 13% (Exemples : 8 % ; 8,84 %)	(Schoumans et al., 2015) (Witek-Krowiak et al., 2022)
<i>Boues d'épuration tertiaires</i>	5 % <sub>MS</sub>	(Monea et al., 2020)
<i>Boues d'épuration (catégorie non précisée)</i>	1 à 3% ou jusqu'à 2% <sup>4</sup> (Exemple : 2,57 %)	(Witek-Krowiak et al., 2022)
<i>Boues d'épuration secondaires</i>	2 – 3%	(Zheng et al., 2023)
<i>Boues d'épuration primaires</i>	0,8 – 2,8%	(Pikaar et al., 2022)
<i>Boues d'épuration secondaires</i>	0,5 – 0,7%	(Pikaar et al., 2022)
<i>Litière de volaille</i>	1,36 %	(Witek-Krowiak et al., 2022)
<i>Lisier de vache</i>	0,4% - 1,83 % <sub>MS</sub>	
<i>Déchets de canne à sucre</i>	0,53 %	
<i>Déchets alimentaires</i>	0,42 %	
<i>Lisier de porc</i>	0,19 %	
<i>Déchets d'abattage</i>	0,179 % <sub>MS</sub>	
<i>Déchets de chou</i>	0,026 %	

Tableau I-2 - Contenu en phosphore de divers déchets issus d'exploitations animales, avec la part organique et inorganique (Karunanithi et al., 2015)

<i>Source de Déchets</i>	<i>Phosphore inorganique %</i>	<i>Phosphore organique %</i>	<i>Phosphore total %</i>
<i>Fumier de Vache</i>	0,14 – 0,68 %	0,0130 – 0,17 %	0,41 – 0,83 %
<i>Fumier de Mouton</i>	0,34 %	0,074 %	0,42 %
<i>Fumier de Bœuf</i>	0,32 – 0,37 %	0,32 – 0,35 %	0,64 – 0,72 %
<i>Fumier de Porc</i>	-	-	5 %
<i>Fumier de Volaille (Pondeuse)</i>	2,0 %	0,37 %	2,4 %
<i>Fumier de Volaille (Viandeuse)</i>	-	-	0,67 %

<sup>4</sup> Deux valeurs citées par la même source (Witek-Krowiak et al., 2022)

<i>Litière de Volaille</i>	1,46 %	0,48 %	1,64 %
<i>Fumier de Cochon</i>	0,65 %	-	-
<i>Effluent de Porcherie</i>	-	-	0,061 %
<i>Boues d'Épuration</i>	-	-	1,34 %
<i>Fumier de Cerf</i>	0,34 %	0,066 %	0,40 %

### I-2.1. Eaux usées urbaines

La concentration en phosphore dans les eaux usées urbaines est relativement faible, entre 6 et 25 mg/L, dont 60-70% est inorganique.

Cependant, le volume généré est très grand, ce qui en fait une source très importante. (Chen *et al.*, 2020) En moyenne cette concentration est de 15 mg/L selon (Pikaar *et al.*, 2022) et de 10 mg/L selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)<sup>5</sup>. En Région wallonne, en raison d'une importante dilution de la plupart des influents, les concentrations en phosphore à l'entrée des STEP est dans la fourchette basse (toutes données 2022) :

moyenne : 6,1 mg/L ( $\pm 0,18$ )

P90 = 12,1 mg/L

La quantité de phosphore récupérable par unité d'équivalent habitant est de l'ordre de 1,8 à 2,5 g<sub>P</sub>/jour, ou 1 kg<sub>P</sub> par an. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022). En première approche, sur l'ensemble des analyses RW 2020-2022, la charge en phosphore dans les eaux usées arrivant aux STEP serait de l'ordre de 1,6 g/j/EH (sur base de l'EH DCO = 135 g/j).

La composition typique d'eaux usées brutes est reprise dans le Tableau I-3. La concentration en phosphate y est reprise, correspondant à une concentration moyenne en phosphore de 5 mg/L.

Il a été estimé qu'en 2030, 60% des sels de phosphates récupérés proviendraient des eaux usées urbaines. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

---

<sup>5</sup> Les concentrations en P-total mesurées à l'entrée des STEP en RW sont plutôt de l'ordre de 2,1 (P25) à 7,2 (P75) en raison du taux de dilution généralement important des ERU.

Tableau I-3 - Composition typique d'eaux usées brutes de stations d'épuration (composés majeurs) (Pikaar et al., 2022)

Paramètres	Valeur basse	Valeur moyenne	Valeur élevée
DCO totale (mg/L)	500	750	1200
DCO soluble (mg/L)	200	300	480
DBO5 (mg/L)	230	350	560
Acides gras volatils (AGV - VFA) (mg-acétate/L)	10	30	80
Azote total (mg/L)	30	60	100
Azote Kjeldahl total (mg/L)	30	60	100
Ammoniaque-N (mg/L)	20	45	75
<b>Phosphate total (mg/L)</b>	<b>6</b>	<b>15</b>	<b>25</b>
Matières en suspension totales (MES – TSS) (mg/L)	250	400	600
Matières en suspension volatiles (MSV - VSS) (mg/L)	200	320	480
DCO totale (mg/L)	500	750	1200
DCO soluble (mg/L)	200	300	480
DBO5 (mg/L)	230	350	560

## I-2.2. Boues de stations d'épuration et cendres

Les boues de stations d'épuration sont des déchets générés en grande quantité. On estime qu'un habitant européen moyen génère entre 60 et 90 g de matière sèche de boues par jour. Ce sont des déchets d'une importance considérable pour la récupération du phosphore car ils en contiennent une grande concentration. Environ 90% de la charge totale de phosphore se retrouve dans ces boues s'il y a présence d'une technologie EBPR mais les boues concentrent également le phosphore en cas de déphosphatation chimique. Dans le cas des boues secondaires, celui-ci est principalement stocké dans les réserves des micro-organismes sous forme de polyphosphates. Le Tableau I-4 suivant reprend la teneur en phosphore dans les boues (primaire, secondaire, tertiaire ou non spécifié) ou dans les cendres. À noter que la plupart de ces sources ne précisent pas la présence ou non d'un décanteur primaire, la présence ou non d'une précipitation chimique, et la présence ou non d'une technologie EBPR.

Tableau I-4 - Concentration en phosphore dans les boues et cendres de boues en fonction des sources

Substrat	Concentration en phosphore (%MS)	Source
Boues (sans précision du type)	1 à 3%	(Witek-Krowiak et al., 2022)
Boues primaires	0,8 à 2,8%	(Pikaar et al., 2022)
Boues primaires	+ - 1%	(Petzet and Cornel, 2013)
Boues secondaires	0,5 à 0,7%	(Pikaar et al., 2022)
Boues secondaires (sans EBPR)	2 à 3%	(Rittmann and McCarty, 2001)

<i>Boues secondaires (sans EBPR)</i>	0,5 à 1,5%	(Petriglieri <i>et al.</i> , 2022)
<i>Boues secondaires (avec EBPR)</i>	3 à 5%	(Petriglieri <i>et al.</i> , 2022)
<i>Boues secondaires (sans précision)</i>	2,6 à 3,4%	(Cydzik-Kwiatkowska and Nosek, 2020)
<i>Boues secondaires (sans précision)</i>	2 à 3%	(Zheng <i>et al.</i> , 2023)
<i>Boues tertiaires</i>	5%	(Monea <i>et al.</i> , 2020)
<i>Cendres de boues de stations d'épuration</i>	5 à 10%	(Witek-Krowiak <i>et al.</i> , 2022)
<i>Cendres de boues de stations d'épuration</i>	4 à 13%	(Schoumans <i>et al.</i> , 2015)
<i>Cendres de boues de stations d'épuration</i>	5,9 – 13,4%	(Cydzik-Kwiatkowska and Nosek, 2020)

Les boues issues du traitement tertiaire, à savoir le traitement spécifique permettant d'abattre la concentration en azote et en phosphore, sont logiquement plus concentrées en phosphore. À noter que ces boues sont moins chargées en métaux toxiques, ce qui est préférable pour l'épandage en agriculture, même si la teneur en matière organique est également réduite.

Comme l'indique le Tableau I-5, différents auteurs arrivent à des conclusions similaires quant à la destination du phosphore dans les différents compartiments des effluents de la STEP. Le schéma repris dans la Figure II-1 synthétise ces ordres de grandeur.

*Tableau I-5 : Compartiment final de destination du phosphore*

	Part du P dans les boues primaires (%)	Part du P dans les boues secondaires (%)	
(Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017)	11	28 (sans EBPR)	50% de la charge doit encore être récupérée par des procédés chimiques et/ou biologiques
(Desmidt <i>et al.</i> , 2015)	11	20 à 30 (sans EBPR)	
(Melia <i>et al.</i> , 2017),	17% à 26% (moyenne 20%)	31% et 48% (moyenne 40%) (sans EBPR) 70% - > 85% (avec EBPR)	
(Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)		10 à 25 % (sans EBPR) Jusqu'à 90% (avec EBPR)	<i>Probablement boues mixtes</i>
(Petzet and Cornel, 2013)		90% (avec EBPR)	
(Muisa <i>et al.</i> , 2020)		~ 100 % (avec EBPR)	

On comprend donc l'intérêt, voire la nécessité, de la présence d'un traitement EBPR dans la récupération du phosphore à partir des boues issues des stations d'épuration.

Ces boues secondaires contiennent des micro-organismes pathogènes ainsi que d'autres micropolluants (résidus pharmaceutiques ou polluants d'origine industrielle par exemple) limitant leur épandage en agriculture. Il est donc nécessaire de les traiter pour cette application, soit par digestion tout en produisant du méthane, soit par incinération<sup>6</sup>. Toutefois, les métaux toxiques ne sont pas éliminés par ce biais et peuvent donc poser un problème pour l'épandage. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

### I-2.3. Fumier et lisier

Le fumier et le lisier consistent en un déchet formé principalement d'aliments non digérés, chargés en matière organique, en azote (urée provenant de l'urine, azote organique provenant des déjections), et en phosphore (surtout de l'acide phytique, résidu de l'alimentation basée sur des céréales). Ces déchets contiennent également des hormones, antibiotiques et pathogènes qui limitent leur utilisation directe en épandage. De plus le ratio N/P n'est pas idéal pour être utilisé comme fertilisant. La forte solubilité de ces nutriments induit un fort lessivage de ceux-ci dans le sol, sans possibilité pour les plantes de les accumuler. Cela induit une pollution des eaux par eutrophisation, un rejet de composés azotés dans l'atmosphère.

La composition du fumier dépend de plusieurs facteurs, comme le type d'animal, leur âge, l'alimentation, la quantité d'eau apportée et les conditions climatiques. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

Les animaux élevés hors sol génèrent du lisier dont les quantités sont variables en fonction de l'espèce (canards 0,3 L/j, porcs 25 L/j, bovins 40 à 85 L/j). Cela correspond à environ 1 à 5 m<sup>3</sup>/jour de lisier pour un élevage de taille moyenne. (H2orus, no date c)

La composition du lisier brut est reprise dans le Tableau I-7 ; on soulignera que le purin n'est pas adapté au transport, au vu du coût élevé.

Il a été estimé qu'en 2030, 39% des sels de phosphates récupérés pourraient provenir des fumier et lisier. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

### I-2.4. Abattoirs et industries de la viande

Les os sont des sources importantes en phosphore au vu de leur composition faite d'hydroxyapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) (10%<sub>MS</sub>). Étant donné que ces os réduits en poudre ne peuvent plus être utilisés comme

<sup>6</sup> En Région wallonne, la (co-)incinération est un mode d'évacuation des boues à part entière et non un prétraitement avant épandage.

nourriture animale pour des raisons sanitaires, ils sont principalement incinérés. Les cendres récupérées sont riches en phosphore. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

Les effluents d'abattoirs, contenant notamment du sang, sont concentrés en phosphore, comme indiqué dans le Tableau I-8.

*Tableau I-6 - Composition typique des boues primaires et secondaires*

Paramètres	Boues primaires)	Boues secondaires	Boues tertiaires
	(Pikaar et al., 2022)	(Pikaar et al., 2022)	(Monea et al., 2020)
Concentration en solides totale (TS) (%)	5-9	0,8-1,2	-
Solides volatiles (VS) (en % de la TS)	60-80	59-68	-
Azote (%TS)	1,5-4	2,4-5,0	-
<b>Phosphore (%TS)</b>	<b>0,8-2,8</b>	<b>0,5-0,7</b>	<b>5</b>
Potassium (K <sub>2</sub> O %TS)	0-1	0,5-0,7	-
Cellulose (%TS)	8-15	7-9,7	-
Fer (g Fe/kg)	2-4	-	-
Silice (SiO <sub>2</sub> %)	15-20	-	-
pH	5,0-8,0	6,5-8,0	-
Graisses (%TS)	7-35	5-12	-
Protéines (%TS)	20-30	32-41	-
Alcalinité (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	500-1500	580-1100	-
Acides organiques (mg/L acétate)	200-2000	1100-1700	-
Contenu énergétique (MJ/kg TS)	23-29	19-23	-

*Tableau I-7 - Composition moyenne du lisier brut (H<sub>2</sub>orus, no date c)*

Effluents bruts	
DCO (mg/L)	96.000
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	53.000
MES (g/L)	33
Azote Kjeld. (g/L)	5,6
<b>Phosphore (mg/L)</b>	<b>590</b>
pH	5,45

*Tableau I-8 - Composition moyenne d'effluents d'abattoirs (H<sub>2</sub>orus, no date a)*

	Effluents bruts	Effluents dégrillés (100 µm)
DCO (mg/L)	78.700	73.000
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	28.400	26.200
MES (g/L)	29,8	25,2



Azote K. (g/L)	2,68	0,43
<b>Phosphore (mg/L)</b>	<b>790</b>	<b>750</b>
Graisses (g/L)	11,1	11,1

### I-2.5. Industries laitières

Les effluents issus de l'industrie laitière sont généralement riches en phosphore. Le Tableau I-9 reprend la composition du lait entier, du lait écrémé, du lactosérum et du babeurre. Le Tableau I-10 reprend la composition d'effluent de laiteries polyvalentes françaises.

*Tableau I-9 - Tableau reprenant la composition de différents produits issus de laiteries (g/L)  
(Suez Water Handbook, no date)*

	Lait entier		Lait écrémé	Lactosérum	Babeurre
	Vache	Chèvre			
DBO (mg/L)	90 à 120		50 à 73	34 à 55	60 à 70
Ca	1,25	1,3	1,2		1,2
K	1,5	2			
P	0,95	0,9	0,9	0,8	0,95
Cl	1,1	1,3	1		1
MS	130	114		60 à 45	
Mat. Gras.	39	33	80	0,8	0,5 à 2
Matières azotées solubles + protéines	33	29	35	7,9	30
Lactose	47	43	50	47 à 50	44
Acide lactique				2 à 6	1
Cendres (%)	8 à 9	8		5 à 7	

*Tableau I-10 - Composition typique moyenne d'effluents de laiterie polyvalentes françaises  
(Djelal, Rigail and Boyer, 2008)*

	Effluents bruts
DCO (mg/L)	950 à 5000
DBO5 (mg/L)	360 à 3200
MES (g/L)	90 à 1040
Azote K. (mg/L)	40 à 90
<b>Phosphore (mg/L)</b>	<b>4 à 20</b>
Sulfites (mg/L)	210 (H2orus, no date b)
Graisses (mg/L)	110 à 800

## I-2.6. Brasseries

Les rejets des brasseries proviennent des pertes au remplissage des bouteilles, du nettoyage (bouteilles, cuves, sols), de la filtration du moût et des levures et de l'évacuation des fonds de cuve.

Le tableau suivant reprend les caractéristiques principales de ces eaux.

*Tableau I-11 - Composition typique d'effluent de brasserie (Suez Water Handbook, no date)*

Paramètre	Plage (mg/L)
DBO	1000-1500
DCO	1800-3000
Solides en suspension	10-60
Azote total	30-100
<b>Phosphore total</b>	<b>30-100</b>
pH	3,0-13

## II. TRAITEMENT CONVENTIONNEL DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

Il existe assez peu de techniques différentes appliquées à l'élimination du phosphore des eaux usées. La plupart d'entre-elles ne sont que des procédés annexes aux procédés épuratoires existants permettant d'améliorer le taux d'élimination du phosphore. On retrouve deux catégories principales, qui peuvent être combinées :

- Procédés physicochimiques
  - o Précipitation chimique
- Procédés biologiques
  - o Elimination biologique (boues activées classiques)
  - o La suraccumulation biologique du phosphore par la biomasse, « enhanced biological phosphorus removal » (EBPR).

Dans ces deux cas, le principe consiste à former des particules en convertissant les phosphates en composés insolubles pouvant ensuite être séparées du système par des méthodes physiques. Ces procédés peuvent être appliqués lors du traitement primaire, secondaire et/ou tertiaire, en fonction de la configuration de la station d'épuration.

Des procédés spécifiques plus avancés peuvent aussi être utilisés en complément s'il y a besoin d'atteindre une élimination plus poussée. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

Le schéma repris dans la Figure II-1 montre la part du phosphore dans les différents effluents d'une station d'épuration typique, disposant d'un système d'EBPR ou de précipitation.

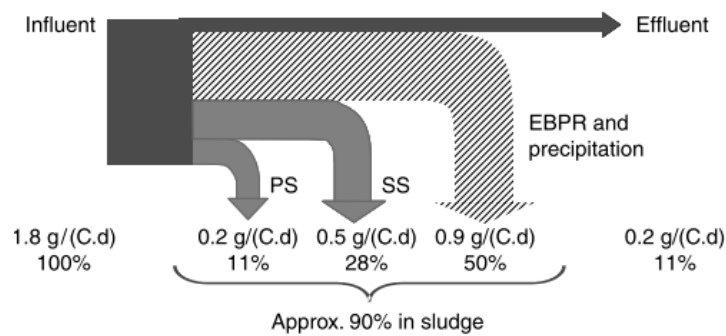


Figure II-1 - Différents flux en phosphore d'une station d'épuration. PS = Boues primaires, SS = boues secondaires,  $g/(C.d) = g_P/(EH.jour)$  (Cornel and Schaum, 2009)

### II-1. Précipitation chimique

La précipitation chimique est l'une des technologies les plus fréquemment utilisées pour éliminer le phosphore dissout des eaux usées. Historiquement, ces procédés ont été utilisés pour lutter contre les phénomènes d'eutrophisation par ajout de sels de fer, d'aluminium ou de calcium pour précipiter les phosphates. De plus les sels de fer et d'aluminium ont la capacité de faciliter la coagulation de la matière organique (et inorganique), ce qui permet d'améliorer la séparation liquide solide et donc l'élimination du phosphore des eaux usées. (Melia *et al.*, 2017) En ajoutant des réactifs, le phosphore dissout est précipité pour être ensuite extrait avec les boues. Cette procédure repose sur la précipitation de phosphates insolubles après l'ajout d'ions (généralement du fer, de l'aluminium, du magnésium et du calcium) et peut être appliquée à différentes étapes du processus de traitement des eaux usées.

La précipitation primaire implique l'ajout des réactifs de précipitation avant la sédimentation. Le précipité se retrouve ensuite dans les boues primaires (cette technique n'est pas appliquée dans les STEP collectives en Région wallonne). Dans le cas d'une précipitation secondaire, les réactifs sont ajoutés directement dans le bassin d'aération des boues activées, le phosphore se retrouvant dès lors dans les boues secondaires. La troisième option consiste à ajouter un flocculant après le traitement des boues, ce qui produit des boues de phosphate tertiaires relativement pures. Ce processus, associé à la floculation et à la filtration, permet d'atteindre des concentrations très faibles de phosphore dans l'effluent ( $<0,5 \text{ mg}_P/L$ ).

En raison de la faible concentration en aluminium ou en fer désirées dans les phosphates pour les applications industrielles et agricoles, les technologies de précipitation les plus courantes pour la récupération du phosphore en tant qu'engrais sont les processus de précipitation au magnésium ou au calcium. L'élimination chimique du phosphore reste un procédé important car elle est largement utilisée, et des méthodes ont été développées pour extraire/régénérer le phosphore des boues précipitées chimiquement. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

Ces techniques sont détaillées dans la section III-3.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 12 sur 120

## II-2. Déphosphatation biologique (EBPR)

Le procédé de déphosphatation biologique consiste à exposer la biomasse à une alternance de conditions anaérobies (milieu sans oxygène ni nitrates/nitrites) et aérobies (milieu avec oxygène).

Lors de la phase anaérobie, qui est le premier bassin qui suit le traitement primaire, les bactéries déphosphatantes (phosphorus-accumulating organisms (PAO)) synthétisent des produits de réserve, des polyhydroxyalcanoates (PHA) à partir du substrat organique facilement biodégradable contenu dans les eaux usées. Elles réalisent cette synthèse avec l'énergie libérée par l'hydrolyse intracellulaire de polyphosphates. Les phosphates sont ainsi relargués dans le milieu extérieur. Lors de la phase aérobie, les PAO oxydent les réserves de PHA ainsi que la matière organique contenue dans les eaux usées. L'énergie générée par la respiration permet de régénérer les stocks de polyphosphates (ATP) en captant les phosphates contenus dans les eaux usées. Le bilan des deux phases est en faveur d'une suraccumulation de phosphore dans les cellules. Une représentation schématique de ce processus est reprise à la Figure II-2. La

Figure II-3 représente la manière dont ce processus est généralement mis en œuvre dans une station d'épuration et les différents bassins permettant une déphosphatation biologique.

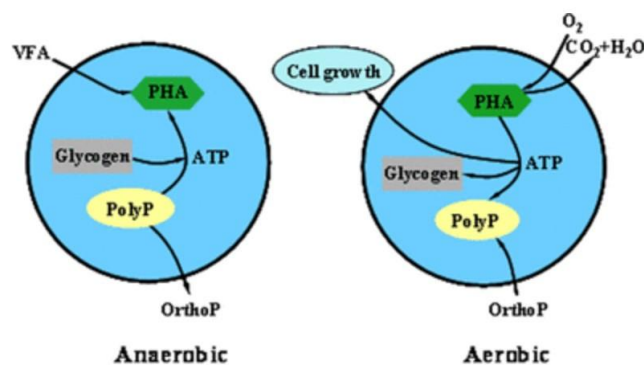


Figure II-2 - Fonctionnement cellulaire des organismes accumulateurs de phosphates en fonction des conditions environnementales (aérobie ou anaérobie) (Zhang et al., 2013)

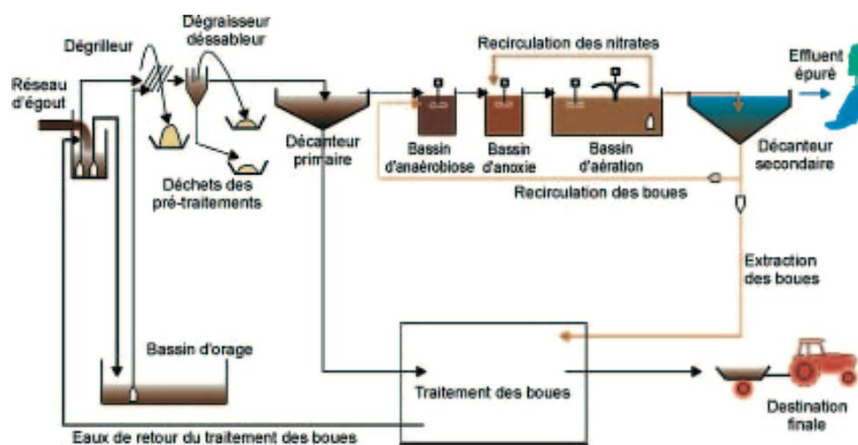


Figure II-3 - Schéma général d'une station d'épuration avec traitement tertiaire pour l'élimination de l'azote et du phosphore des eaux usées (FNDAE et al., 2004)

Cette alternance de phase permet une réabsorption plus importante du phosphore comme indiqué à la Figure II-4 et permet également de sélectionner et d'enrichir la biomasse en PAO, ce qui peut être utile notamment pour la synthèse des PHA (cf à ce sujet la partie I de ce rapport : Valorisation des matières organiques dans les eaux usées). À noter que ces PAO ne sont qu'une sous-catégorie des organismes accumulateurs de PHA, non essentielle pour le stockage de ce dernier. (PHARIO, 2017)

Les bactéries déphosphatantes ont besoin de consommer de la DCO facilement biodégradable. Il s'agit principalement d'acides gras volatiles (AGV), issus de la fermentation de la matière organique. (Chen et al., 2020) (FNDAE, 2004)

Plusieurs procédés de déphosphatation biologique sont présentés dans les sections qui suivent. La Figure II-5 reprend un schéma comparatif de l'ensemble de ces procédés.

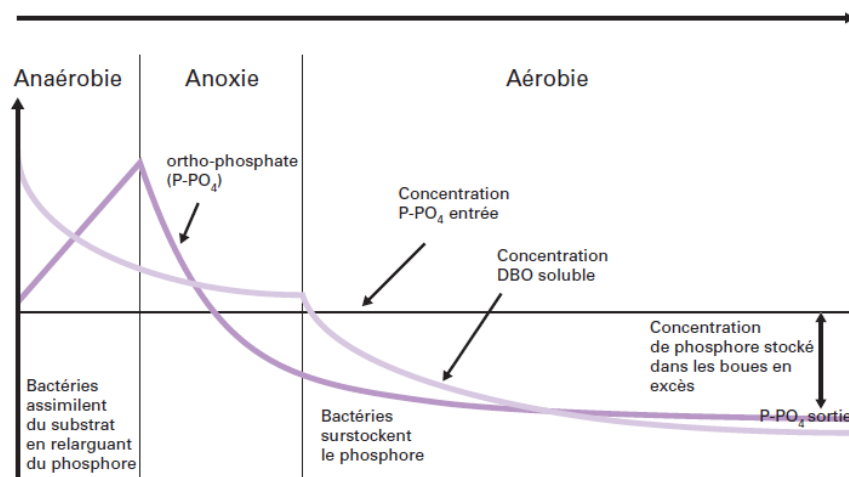


Figure II-4 - Phénomène du relargage et de la suraccumulation de phosphore et évolution simultanée de la concentration en matière organique assimilable (DBO). En foncé, la concentration en ortho-phosphates, en clair, la concentration en DBO soluble. (Degrémont, no date)

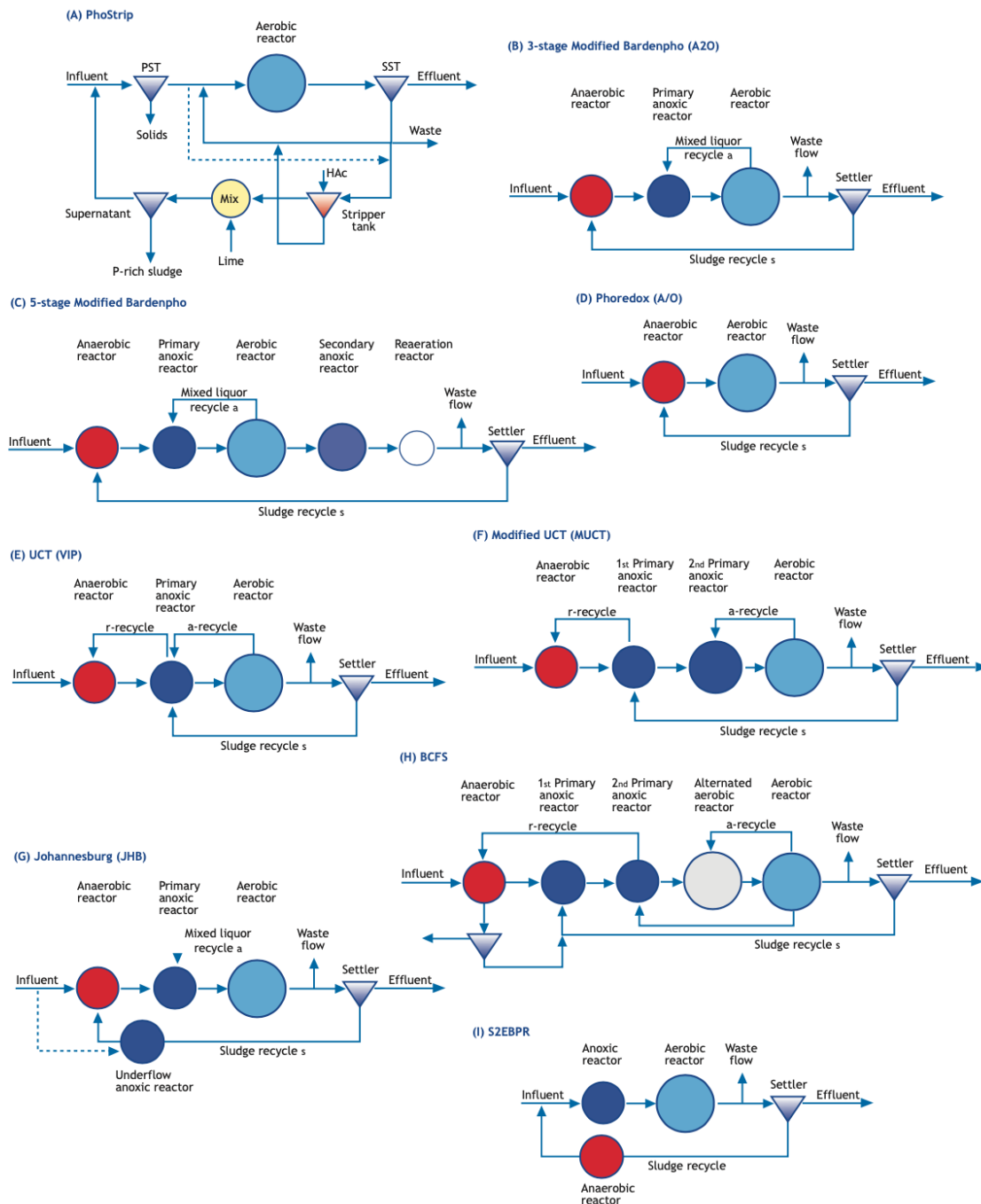


Figure II-5 - Différents procédés de l'EBPR (Chen et al., 2020)

### II-2.1. Procédé PhoStrip (Figure II-5-a)

Le procédé PhoStrip a été développé en 1965 pour éliminer le phosphore des eaux usées, combinant des méthodes biologiques et chimiques après avoir découvert la capacité des micro-organismes à absorber le phosphore. Le système PhoStrip repose sur le principe selon lequel l'aération d'un mélange de

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 15 sur 120

boues activées peut induire la prise de phosphore par les micro-organismes. Lorsque l'approvisionnement en air est interrompu, les micro-organismes libèrent le phosphore. Ce procédé de libération peut être inversé en réaérant le mélange. Le procédé PhoStrip comprend un bassin aération avec décanteur secondaire. Une partie des boues secondaires décantées passe dans un bassin de "relargage" (stripping) anaérobie où les boues décantent et libèrent du phosphore par ajout de carbone exogène. Les boues ainsi débarrassées de leur phosphore retournent ensuite au bassin aéré, tandis que le surnageant est traité chimiquement pour précipiter le phosphore libéré. Le surnageant de la précipitation est recirculé en tête de station. Ces systèmes combinent donc déphosphatations chimique et biologique. (Chen *et al.*, 2020)

### II-2.2. Bardenpho Modifié

Le procédé Bardenpho Modifié est un autre procédé utilisé pour l'élimination biologique du phosphore (EBPR) dans les systèmes de traitement des eaux usées. Initialement, la recherche dans les années 1970 a révélé que l'EBPR pouvait être stimulée en exposant les organismes de boues activées à une séquence de conditions anaérobies et aérobies. Le procédé « Phoredox » a ensuite été créé, qui implique l'ajout d'un réacteur anaérobie avant le système Bardenpho pour créer des conditions anaérobies nécessaires à l'élimination du phosphore. Cette configuration a été appelée Bardenpho modifié, comprenant 5 étapes (Figure II-5-c) dans laquelle un réacteur anaérobie est ajouté avant le réacteur anoxique en tête. Une version à 3 étapes (Figure II-5-b) a également été proposée pour des besoins moindres en élimination de l'azote. Cependant, le recyclage des nitrates a été considéré comme un obstacle potentiel, nécessitant des ajustements pour maintenir des conditions favorables. Des études ultérieures ont montré que le recyclage des nitrates peut affecter négativement l'élimination du phosphore, et la recherche s'est concentrée sur la modélisation précise de ce recyclage. Une étude a ensuite été réalisée utilisant le procédé Bardenpho Modifié pour traiter les eaux usées municipales, confirmant que de faibles concentrations de nitrate étaient associées à une libération accrue de phosphore. Cependant, la variabilité dans la libération de phosphore et les contraintes liées à la nitrification limitent la généralisation du procédé Bardenpho Modifié pour le traitement des eaux usées. (Chen *et al.*, 2020)

### II-2.3. Phoredox, ou système anaérobie/oxique (A/O) (Figure II-5-d)

Le procédé Phoredox, également connu sous le nom de système anaérobie/oxique (A/O), est une configuration développée en 1979 pour l'élimination biologique du phosphore. La configuration du système Bardenpho Modifié a été adaptée et simplifiée pour les situations où la nitrification n'est pas nécessaire. La configuration de base du Phoredox comprend un réacteur anaérobie recevant l'effluent et la recirculation des boues secondaires, suivi d'un réacteur aérobie. Le contrôle du temps de séjour du bassin aérobie et de l'âge des boues est conçu pour empêcher la nitrification. Un système similaire a ensuite été développé, appelé le système anaérobie/oxique (A/O), qui partage la même configuration de base que le Phoredox. Cependant, dans le cas du A/O, il est spécifiquement suggéré de partitionner les zones anaérobie et aérobie pour créer une série de réacteurs approchant les conditions d'écoulement piston.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 16 sur 120

Le Phoredox et le système A/O sont des alternatives dans des contextes où la nitrification n'est pas nécessaire. (Chen *et al.*, 2020)

#### II-2.4. Procédé UCT (Figure II-5-e)

Le procédé UCT (University of Cape Town) a été développé en 1980 pour surmonter les limitations liées au recyclage des nitrates vers le réacteur anaérobie observées dans le système Bardenpho Modifié et les difficultés de maintien de conditions anaérobies stables engendrées par ce recyclage. Dans le procédé UCT le schéma de recyclage spécifique empêche l'apport direct de nitrates au réacteur anaérobie. Les boues secondaires sont recyclées vers le réacteur anoxique primaire, une autre boucle recycle la biomasse du réacteur anoxique primaire vers le réacteur anaérobie. En ajustant le rapport de recyclage, la dénitrification est complète dans le réacteur anoxique, évitant ainsi le recyclage de nitrates vers le réacteur anaérobie. Le système UCT montre des améliorations significatives de l'EBPR. Cependant, le procédé UCT présente des compromis, notamment une augmentation du volume du réacteur anaérobie et l'impossibilité d'atteindre une dénitrification globale complète. Les tests à l'échelle du laboratoire ont permis une meilleure compréhension des facteurs influençant l'EBPR dans le système UCT, marquant ainsi une avancée importante dans la recherche sur le traitement biologique du phosphore. (Chen *et al.*, 2020)

#### II-2.5. Procédé UCT-Modifié (MUCT) (Figure II-5-f)

Le procédé UCT Modifié simplifie le contrôle opérationnel du système UCT, notamment au niveau du recyclage. Le réacteur anoxique est mis en œuvre en deux volumes. Le premier reçoit les boues secondaires recirculées, tandis que le second reçoit le recyclage de liqueur mixte du réacteur aérobie. Cette modification élimine la nécessité de contrôler avec précision le recyclage du mélange liquide. Cette modification entraîne néanmoins une légère diminution de la capacité de déphosphatation dans certaines conditions spécifiques. En résumé, le système UCT Modifié est une version simplifiée du système UCT original, offrant une gestion plus facile tout en maintenant une efficacité moindre mais raisonnable pour l'élimination du phosphore dans les eaux usées. (Chen *et al.*, 2020)

#### II-2.6. Procédé Johannesburg (Figure II-5-g)

Le procédé Johannesburg (JHB) est une amélioration du système Bardenpho en cinq étapes, visant également à résoudre les problèmes de recyclage de nitrates dans le réacteur anaérobie. Contrairement au Bardenpho, en déplaçant une partie du processus de dénitrification directement sur le flux de recyclage des boues, réduisant ainsi la quantité de nitrates à éliminer pour protéger le réacteur anaérobie. De plus, le JHB augmente la concentration de boues dans un des réacteurs ANO, permettant une réduction de la taille du réacteur tout en maintenant la même efficacité. Cependant, le JHB ne permet pas une dénitrification complète, contrairement au Bardenpho. Bien qu'il résolve certains problèmes du



système UCT, il nécessite des ratios  $K_{\text{jeldahl}}/\text{DCO}$  influent plus bas pour protéger le réacteur anaérobie. Des études approfondies ont évalué les performances du système JHB. (Chen *et al.*, 2020)

### II-2.7. Procédé BCFS (Figure II-5-h)

Le BCFS (Biological-Chemical Phosphorus Removal System) est une amélioration du système MUCT. Il intègre un recyclage supplémentaire pour maximiser la dénitrification, ce qui maintient les niveaux d'ammonium et de nitrates bas dans l'effluent. Pour améliorer l'élimination du phosphore, des produits chimiques peuvent être ajoutés, mais avec précaution pour éviter une inefficacité du processus. Le BCFS utilise une conception ingénieuse avec un cloisonnement pour séparer les boues dans le bassin anaérobie, permettant la récupération du phosphate. En outre, la conception des bassins est optimisée en passant d'une forme rectangulaire à une cuve ronde divisée en anneaux pour économiser du béton. (Chen *et al.*, 2020)

### II-2.8. Procédé S2EBPR (Figure II-5-i)

Le procédé S2EBPR (Sidestream Enhanced Biological Phosphorus Removal) a été développé en réponse aux concentrations relativement basses de matières organiques biodégradables et d'acides gras volatils présentes dans les eaux usées brutes, ce qui limite l'efficacité de l'EBPR. Dans le procédé S2EBPR, une fraction du retour des boues activées est dirigée vers un digesteur anaérobie. Avec un temps de rétention relativement long et une concentration élevée en solides, la fermentation de la boue peut produire suffisamment d'acides gras volatils pour soutenir l'EBPR et même le processus de dénitrification. La disponibilité de la matière organique biodégradable, combinée à des besoins moindres en acides gras volatils et en PAO pour atteindre l'EBPR, ainsi qu'une réduction des organismes compétiteurs, contribuent à la robustesse de ce système depuis les années 2000. La méthode S2EBPR permet de répondre aux normes plus strictes de rejet de phosphore et d'azote. (Chen *et al.*, 2020).

## II-3. Impositions légales en matière de traitement du phosphore

On soulignera que les exigences plus strictes en termes de performances sur le phosphore (0,7 voire 0,5 mg/L pour les stations > 150.000 EH) imposées par la nouvelle Directive sur le traitement des eaux résiduaires urbaines (révision récente) aura très certainement un impact non négligeable sur les technologies mises en œuvre dans les stations de capacité nominale  $\geq 10.000$  EH (et traitant les eaux d'agglomérations  $\geq 10.000$  EH) en Région wallonne et sur les flux de phosphore en résultant.

En son article 20, la Directive révisée impose en outre spécifiquement la réutilisation et le recyclage du phosphore à partir des boues et des eaux sans en préciser les modalités. Le taux de recyclage à atteindre devra être précisé par la Commission dans un délai de 3 ans après l'entrée en vigueur de la Directive. La manière dont cet article va être traduit dans les faits n'est pas encore claire et beaucoup de questions

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 18 sur 120

sont encore sans réponse. Nous listons ci-dessous les principales questions et considérations abordées lors du récent workshop organisé par la ESPP<sup>7</sup>, elles reflètent les propos des différents participants :

- L'épandage des boues en agriculture sera-t-il considéré comme de la réutilisation ? Le taux d'absorption/de disponibilité du phosphore pour les plantes sera-t-il pris en compte ? Ne faut-il pas aussi prendre en compte les besoins en P des zones d'épandage pour que l'épandage soit effectivement considéré comme recyclage/réutilisation ?
- Comment les taux seront-ils définis : pourcentage du flux entrant dans les stations, des quantités présentes dans les boues, dans les cendres d'incinération, .... Les taux seront-ils établis par station d'épuration, par bassin hydrographique, par région, par état membre ?
- Proposition de taux de récupération « raisonnable » : 50% sur base du flux entrant dans la STEP (valeur de départ, pourrait être augmentée à 70% par la suite). Pour les influents dilués, cette valeur de 50% pourrait déjà être difficile à atteindre. Toutefois, les participants évoquent une valeur de 80% comme prévisible de la part de la Commission ;
- Les boues de stations d'épuration ont le statut de déchets ; afin de pouvoir accéder au marché, les substances produites à partir de boues devraient perdre le statut de « déchet » pour gagner celui de « produit », une réglementation claire devrait préciser l'étape du processus de traitement à partir de laquelle on quitte le statut de déchet ;
- L'utilisation des cendres d'incinération des boues dans les matériaux de construction, bien que ne permettant pas la récupération/valorisation de P, devrait pouvoir être poursuivie car en ligne avec les objectifs d'économie circulaire. De même, la valorisation énergétique des boues en cimenterie n'autorise pas la récupération de P mais contribue aux objectifs européens de neutralité énergétique ;
- Les techniques de séparation/récupération à la source ne sont pas prises en compte par la directive (les pourcentages devraient être établis par rapport aux rejets estimés de la population en non par rapport à l'influent des STEP<sup>8</sup>) ;
- ...

Dans ses considérants, le projet de texte préconise en outre que les États Membres prennent des mesures pour encourager la production et l'utilisation de nutriments récupérés dans les eaux résiduaires urbaines et les boues. Il précise aussi que le taux de recyclage/réutilisation à atteindre doit prendre en

<sup>7</sup> European Sustainable Phosphorus Platform – workshop on Nutrient recycling policy – Bruxelles – 13 et 14 mars 2024.

<sup>8</sup> Ce commentaire ne reflète pas l'avis de tous les participants. Il pourrait être nuancé selon la pratique ou non de la séparation à la source dans des régions spécifiques.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 19 sur 120

compte le degré de saturation des marchés nationaux, c'est à dire la disponibilité de phosphore d'autres sources organiques telles que les effluents d'élevage.

#### **II-4. Législations concernant les boues d'épuration et les produits d'amendement du sol**

La voie principale de valorisation du phosphore étant l'utilisation comme fertilisant en agriculture et sa récupération ayant lieu principalement à partir des boues d'épuration, nous rappelons ici quelques points relatifs à la législation relatives à l'usage en agriculture des boues d'épuration et aux matières fertilisantes.

##### **II-4.1. Directive du conseil du 12 juin 1986 (86/278/EEC), modifiée par la Décision (UE) 2018/853 et par le Règlement (UE) 2019/1010 (Sewage Sludge Directive – SSD)**

Cette directive règlemente l'utilisation des boues d'épuration en agriculture de manière à éviter les effets nocifs sur les sols, la végétation, les animaux et l'homme.

Elle règlemente notamment les teneurs en certains métaux des boues épandues et des sols (Tableau II-1). L'épandage des boues est en outre interdit sur certains types de cultures et/ou pendant certaines périodes (pratiques culturales).

Des procédures (méthodes d'échantillonnage et d'analyse, fréquences...) d'analyse des sols et des boues sont en outre imposées. La Directive impose également le traitement des boues avant épandage et la prise en compte des besoins nutritionnels des plantes.

Dans le cadre du plan Européen de l'Économie Circulaire adopté en mars 2020, la Directive a fait l'objet d'une évaluation (2020-2021). Il en ressort que, à l'échelle européenne, environ 40 % des 2 à 3 millions de tonnes de boues produites chaque année dans l'UE sont épandues sur des terres agricoles (soit 17 kg/ha). La partie restante est incinérée (27 %), compostée (environ 10 %) ou mise en décharge (part actuellement estimée à 11 % et vouée à disparaître progressivement). La teneur en métaux lourds des boues utilisées en agriculture a considérablement diminué au fil du temps, jusqu'à atteindre un niveau inférieur (très souvent de 10 fois) aux limites fixées par la directive SSD. Le rapport souligne toutefois que l'absence de critères de fin du statut de déchet à l'échelle de l'UE pour les boues et le recours à d'autres engrais organiques comme le fumier ou, de plus en plus, les biodéchets sont considérés comme des facteurs limitants à la réalisation des objectifs de la directive SSD.

Le rapport d'évaluation recommande de réévaluer les risques liés aux contaminants présents dans les boues, et en particulier de réexaminer les valeurs limites et la liste des polluants régis par la directive (on notera que la future nouvelle Directive UWWT impose le suivi des microplastiques dans les boues d'épuration et de la résistance aux antibiotiques – effets négatifs de l'épandage agricole des boues pointés par le rapport d'évaluation). On signalera en outre que la récente « crise des PFAS » est susceptible d'impacter les possibilités d'épandage des boues d'épuration.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 20 sur 120

Le rapport d'évaluation considère le traitement des boues par (mono)incinération comme un dernier recours pour l'élimination de contaminants spécifiques présents dans les boues.

La Directive européenne a été transposée par l'Arrêté du Gouvernement wallon du 12 janvier 1995. En Région wallonne, la culture et la teneur en fertilisants (doses agronomiques) sont également prises en compte dans le calcul des doses d'épandages, ainsi, dans les faits, l'azote est généralement l'élément limitant (en lien avec le taux de liaison au sol) les doses d'apports et les quantités effectivement épandues sont comprises entre 3 et 7 t de matières sèches (MS) par ha une fois tous les 3 ans.

*Tableau II-1 : Valeurs limites pour l'épandage des boues en agriculture*

Paramètres	Valeurs limites dans les sols recevant des boues (mg/kgMS)		Valeurs limites pour les quantités pouvant être introduites dans les sols <sup>9</sup> (kg/ha.an)		Valeurs limites dans les boues (mg/kgMS)	
	Directive	RW	Directive	RW	Directive	RW
Cd	1 à 3	2	0,15	Déterminée au cas par cas en fonction de la teneur de la boue <sup>10</sup>	20 à 40	10
Cu	50 à 140	50	12		1000 à 1750	600
Ni	30 à 75	50	3		300 à 400	100
Pb	50 à 300	100	15		750 à 1200	500
Zn	150 à 300	200	30		2500 à 4000	2000
Hg	1 à 1,5	1	0,1		16 à 25	10
Cr	-	100	-		-	500

#### II-4.2. Règlement UE n°2019/1009 du 5 juin 2019 établissant les règles relatives à la mise à disposition sur le marché des fertilisants UE

D'application depuis le 16 juillet 2022, ce règlement remplace le règlement CE n° 2003/2003 qui ne réglementait que la commercialisation de fertilisants minéraux<sup>11</sup> et vise à harmoniser le marché européen des fertilisants et à contribuer à l'économie circulaire en permettant la libre circulation des fertilisants certifiés CE entre les États-Membres, favorisant ainsi le retour des matières organiques au sol, le stockage de carbone et le recyclage des nutriments. Il reste néanmoins optionnel, ne concernant que les fertilisants en circulation sur le marché de l'Union, les seules législations nationales continuant de s'appliquer pour les matières produites/utilisées sur le territoire d'un même état membre.

<sup>9</sup> Moyenne sur 10 ans

<sup>10</sup> Toujours < 6 tMS/ha sur herbages et 12 tMS/ha sur cultures

<sup>11</sup> Pour être exportés au sein de l'UE, les autres engrais devaient satisfaire à la législation du pays destinataire.

Peuvent être certifiés comme fertilisants CE (entre autres),

- les sels de phosphates précipités et leurs dérivés (CMC 12) provenant des eaux usées et des boues d'épuration urbaines ou des industries agro-alimentaires;
- les matières obtenues par oxydation thermique (CMC 13) des boues d'épuration urbaines.

Ce nouveau règlement fixe en outre des limites de concentration pour divers contaminants (essentiellement des métaux) dans les engrais.

Les dispositions législatives nationales sont quant à elles reprises dans l'Arrêté royal du 28 janvier 2013, modifié par l'Arrêté royal du 12 janvier 2023, relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des engrais, des amendements du sol et des substrats de culture.

De plus, l'arrêté royal du 16 janvier 2006 fixe les modalités des agréments, autorisations et enregistrements préalables délivrés par l'AFSCA.

La certification européenne des matières fertilisantes contourne les exigences de suivi et de traçabilité propre aux boues de STEP, entre autres, par le fait que les matières ne sont plus considérées comme des déchets mais bien comme des matières fertilisantes ou des amendements de sol, pour lesquels aucun système de traçabilité n'est prévu. Une réorganisation de la législation régionale concernant l'usage des matières fertilisantes s'avère donc nécessaire afin d'inclure les fertilisants certifiés CE avec comme objectif un AGW-Fertilisants.<sup>12</sup>

### III. TECHNOLOGIES DE RÉCUPÉRATION DU PHOSPHORE

#### III-1. Généralités

Le type de technologie utilisé pour récupérer le phosphore va dépendre du type d'effluent considéré. On peut distinguer la récupération à partir de **phases liquides** (eaux usées entrantes, eaux résiduaires après épuration biologique, urine, surnageant de digestat des boues, surnageant de boues brutes pré-traitées), et la récupération à partir de **phases solides** (boues ou cendres d'incinération des boues). On retrouve également d'autres types de sources, telles que les fumiers et lisiers, les déchets d'abattoirs (os), et le laitier d'aciéries. Le phosphore peut s'y présenter sous différentes formes, notamment en tant que phosphate dissous (orthophosphate  $PO_4^{-3}$ ), phosphates condensés (polyphosphates), phosphore lié biologiquement dans la biomasse, et phosphore lié chimiquement dans les phosphates métalliques. À noter que toutes ces formes n'ont pas la même capacité d'être assimilées par la végétation. Le schéma de la Figure III-1 indique les différents points où le phosphore peut être récupéré (Global Water Research Coalition, 2019) :

<sup>12</sup> Source : <https://www.cra.wallonie.be/fr/agw-fertilisants>, consulté le 3/6/2024

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 22 sur 120

1. Épandage direct des boues<sup>13</sup> ;
2. Dans l'effluent liquide après traitement ;
3. Dans la phase aqueuse des boues primaires/secondaires après une étape de prétraitement, permettant de dissoudre une partie du phosphore contenu dans le solide et de préparer ce solide à la digestion anaérobie ;
4. Dans les boues digérées avant déshydratation ;
5. Dans les jus de déshydratation des boues digérées ;
6. Dans les cendres après incinération des boues (digérées ou non).

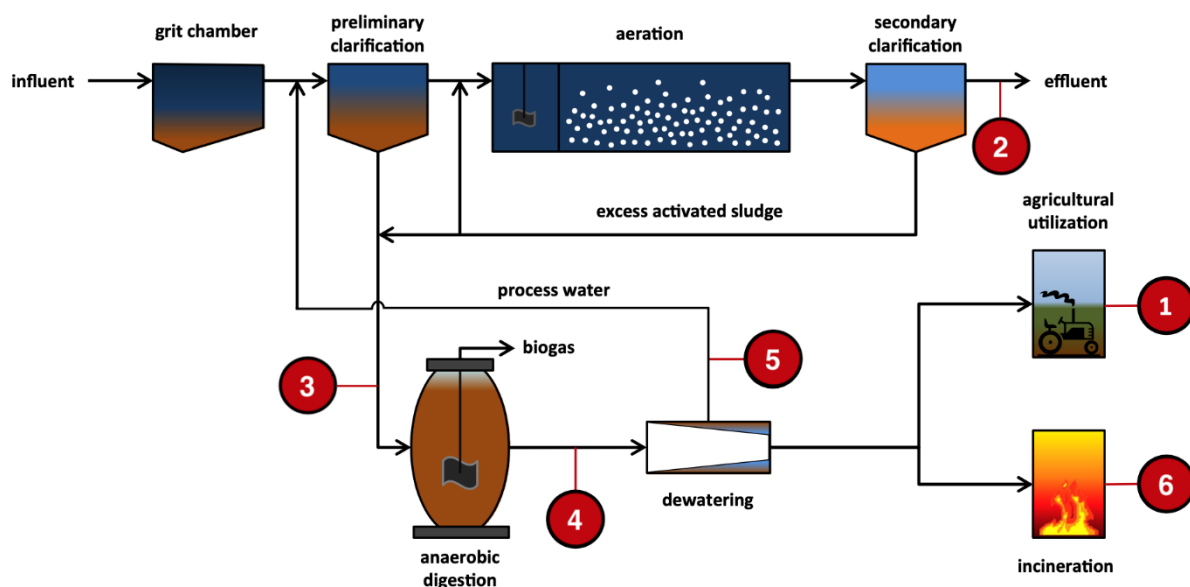


Figure III-1 - Points de récupération potentielle du phosphore lors du traitement des eaux usées urbaines. Schéma modifié à partir de (Schoumans et al., 2015) (Global Water Research Coalition, 2019)

Selon (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022), la récupération du phosphore à partir des cendres de boues (avec traitement EBPR) permet d'atteindre un taux de récupération du phosphore de l'ordre de 90 à 95%.

Selon (Witek-Krowiak et al., 2022), la récupération directe du phosphore sous forme de struvite à partir des boues secondaires obtenues après traitement EBPR et séparation liquide solide a une faible

<sup>13</sup> Au sens du projet de révision de l'UWWTD, la réutilisation en agriculture de l'eau traitée à des fins d'irrigation s'apparente aussi à de la récupération de nutriments en général, et de phosphore en particulier.

efficacité, entre 10 et 15%, tandis qu’après traitement des boues par digestion et séparation liquide solide, cette valeur augmente à 10 à 50% (moyenne à 20%). En particulier, l’hydrolyse de ces boues (principalement par l’ajout d’acides forts), permet d’atteindre 50%. Enfin, il indique que la récupération à partir des cendres de boues est de 85 à 95%. Le schéma repris à la Figure III-2 indique les taux de récupération du phosphore potentiels relatifs et les différents procédés correspondant à chaque catégorie.

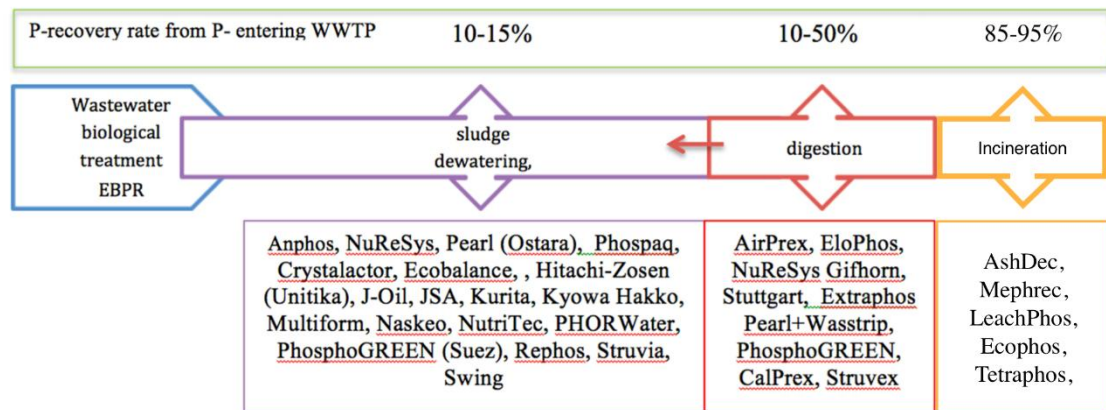


Figure III-2 - Options possibles et taux de récupération du phosphore. Adapté de (Witek-Krowiak et al., 2022)

Selon (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017), après digestion anaérobie des boues mixtes, il est possible de récupérer 5 à 20% de la charge en phosphore par précipitation directement dans ces boues digérées (point [4] de Figure III-1), ou moins de 25% de cette charge si on effectue la récupération dans la phase liquide après déshydratation de ces mêmes boues (point [5] de la Figure III-1). Enfin la récupération du phosphore à partir des cendres est supérieure à 80% de la charge initiale entrante.

Selon (Desmidt *et al.*, 2015), le phosphore peut être récupéré respectivement dans la phase liquide avec une efficacité de 40 à 50% et dans la phase solide de la digestion anaérobie avec une efficacité de 80 à 90%, ainsi que dans les cendres des boues digérées avec une efficacité de 80 à 90%. Ces valeurs doivent être pondérés par le facteur de récupération du phosphore par les boues (90% si EBPR).

(Quist-Jensen *et al.*, 2018) ont pu montrer que la digestion anaérobie des boues permet d’accroître considérablement la quantité de phosphore récupéré par lixiviation acide. En effet, la lixiviation acide des boues non digérées ne permet de récupérer que 25% du phosphore contenu dans celles-ci et jusqu’à 80% si elles ont été préalablement digérées.

(Melia *et al.*, 2017) proposent un schéma récapitulatif du bilan des flux repris dans la Figure III-3.

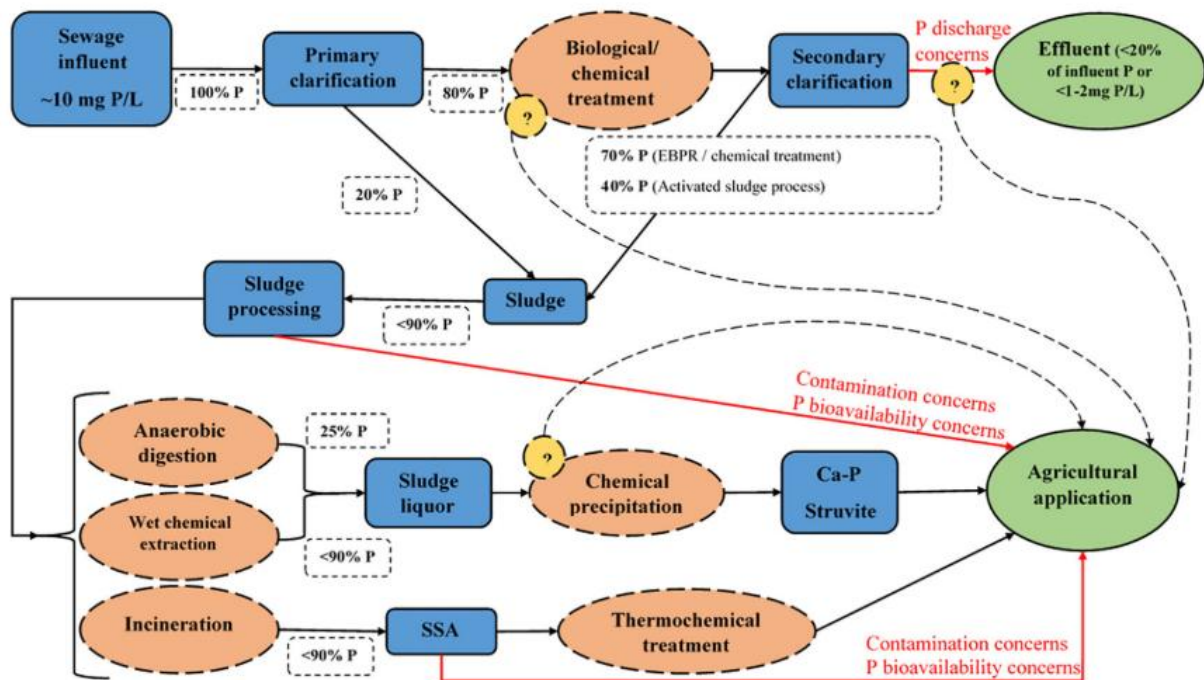


Figure III-3 - Flux de phosphore le long du traitement dans une station d'épuration. <sup>14</sup>(Melia et al., 2017)

Trois catégories principales de technologies de récupération du phosphore ont été identifiées :

- Cristallisation et précipitation ;
- Procédés chimiques par voie humide (adapté aux boues et autres déchets organiques) ;
- Procédés thermochimiques (adapté aux boues et autres déchets organiques).

Le Tableau III-1 reprend un aperçu des principales technologies de récupération du phosphore utilisées en fonction de la source.

<sup>14</sup> technologies de récupération du phosphore

problèmes liés à ces routes

proportion de phosphore après chaque étape

endroits potentiellement intéressants pour récupérer le phosphore via des technologies émergentes.

<p align="center"><b>RESRECOVERY</b></p> <p>PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES</p>	<p>PR2301553_240926_Phosphore</p>
	<p>Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD</p>
	<p>Page 25 sur 120</p>



Tableau III-1 - Applicabilité de différentes familles technologies de récupération du phosphore en fonction du flux considéré pour la valorisation

Source de phosphore	Cristallisation	Procédés chimiques par voie humide	Procédés thermo-chimique
Phase liquide (effluent et surnageant de digestion)	✓		
Boues d'épuration	✓*	✓	✓
Cendres d'incinération des boues d'épuration	✓		✓
* Précipitation du phosphore à partir de la phase liquide obtenue après le traitement chimique humide des boues d'épuration.			

La cristallisation avec précipitation est la méthode standard pour récupérer le phosphore de la phase liquide, que ce soient les eaux usées ou la fraction liquide après la digestion des boues.

En plus de ces procédés généraux, d'autres technologies telles que la séparation membranaire, l'échange d'ions, l'assimilation biologique, etc., peuvent être utilisées pour la récupération du phosphore des eaux usées. Bien que ces technologies soient actuellement utilisées à une plus petite échelle, on peut s'attendre à ce qu'elles gagnent en importance dans la récupération du phosphore en raison du nombre croissant d'études les concernant. Les sections suivantes décrivent les caractéristiques générales des procédés utilisés pour récupérer le phosphore au départ de différentes sources. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

Le graphique repris à la Figure III-4 représente la consommation énergétique (énergie fossile) utilisée pour la récupération du phosphore en fonction de l'efficacité du procédé (pourcentage de phosphore), basé sur des analyses de cycle de vie pour une station d'épuration « type » de 1 millions d'EH. Il indique que la récupération directe de struvite à partir des boues digérées ou de la phase aqueuse de ces boues (sludge/liquor précipitation) est particulièrement efficace énergétiquement en raison de la facilité de déshydratation, mais le taux de récupération reste faible (5-25%). La lixiviation des boues digérées (sludge leaching) est plus performante mais le coût énergétique est plus élevé en raison des réactifs utilisés. Les procédés exploitant les cendres sont beaucoup plus efficaces (jusqu'à 97% de récupération), et l'intégration de la chaleur permet de diminuer les besoins en énergie. À noter que la récupération de la struvite est limitée à l'orthophosphate présent dans la phase aqueuse des boues digérées et n'est pas du tout compétitif en comparaison avec la récupération à partir des cendres. (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017)

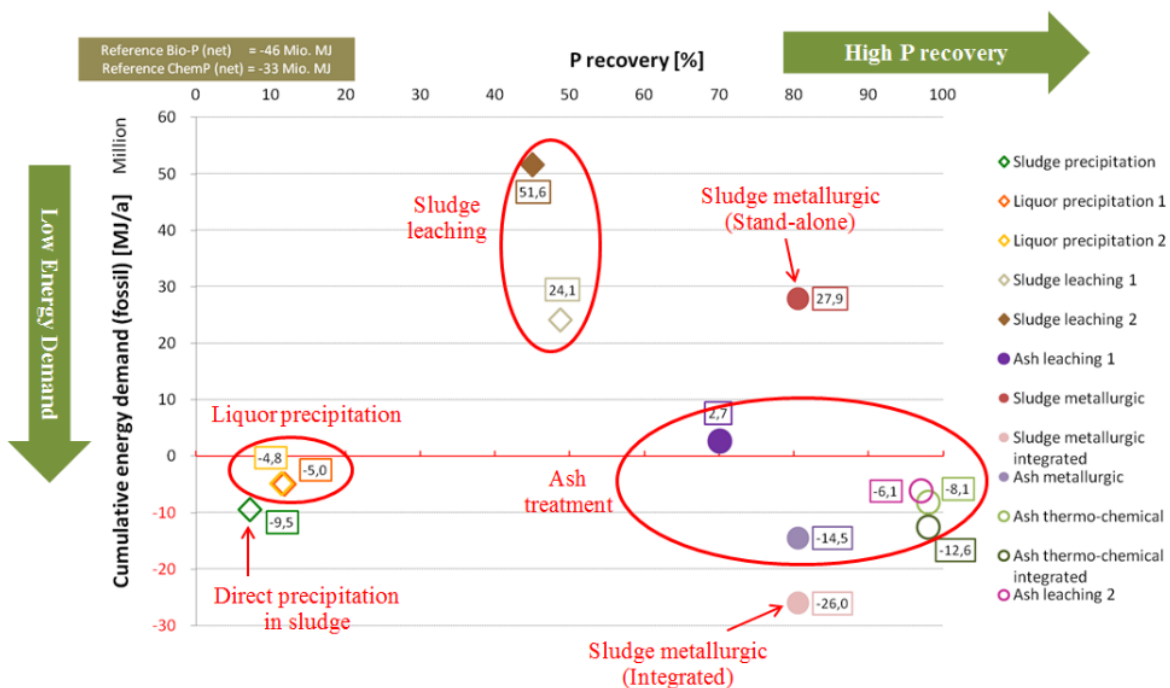


Figure III-4 - Consommation énergétique (énergie fossile) utilisée pour la récupération du phosphore en fonction de l'efficacité du procédé (pourcentage de phosphore récupéré) Référence : STEP d'un million d'habitants (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017)

### III-2. Concentration et valorisation biologique du phosphore

#### III-2.1. Déphosphatation biologique (EBPR)

Cette technologie a déjà été décrite au point II-2. Quelques points importants sont toutefois repris ci-dessous.

Ce procédé consiste à créer une alternance de conditions anaérobie/aérobie afin de favoriser la croissance des organismes accumulateurs de phosphore. La biomasse peut ainsi capturer jusqu'à 20% de phosphore dans sa matière sèche, au lieu de 1 à 2% dans le cas d'une biomasse non-enrichie en ces organismes. L'accumulation du phosphore permet d'en favoriser la récupération ou d'utiliser directement ces boues en tant que fertilisant (III-2.2 : Utilisation directe des boues de stations d'épuration). Des traitements supplémentaires permettent de solubiliser le phosphore de la biomasse pour pouvoir ensuite le récupérer sous forme de struvite par exemple, comme indiqué dans les sections ultérieures (III-5).

Dans les stations d'épuration à grande échelle, la technologie EBPR permet d'éliminer 85% de la charge en phosphore, pour atteindre des concentrations souvent inférieures à 0,1 mg/L. (Melia *et al.*, 2017)

Selon (Bouzas *et al.*, 2019), 75% à 90% du phosphore se retrouve dans les boues issues du traitement EBPR. Selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022), 90% de la charge en phosphore entrante dans les stations d'épuration est collectée dans les boues de station d'épuration.

L'avantage de cette technologie est qu'elle permet de limiter considérablement l'ajout de réactifs (en comparaison à la précipitation chimique). Dans le cas où le procédé n'est pas suffisamment efficace, ou si la législation impose des limites très basses – cf à ce sujet la récente révision de la Directive Eaux Résiduaires Urbaines, l'ajout d'un procédé de précipitation chimique est nécessaire. Mais cela nuit à la réutilisation du phosphore qui est plus difficilement remis en solution. Des technologies avancées ont été développées pour permettre de récupérer le phosphore contenu dans ces boues de stations d'épuration enrichies en phosphore afin de pouvoir récupérer cette ressource sous une forme plus pure et plus efficace. Celles-ci sont discutées à la suite de ce rapport. (Melia *et al.*, 2017)

**La présence de cette technologie est nécessaire pour la plupart des procédés décrits dans ce rapport car ils sont basés sur la récupération du phosphore au départ des boues (brutes, digérées ou incinérées).** (Global Water Research Coalition, 2019)

### III-2.2. Utilisation directe des boues de stations d'épuration

La manière la plus simple de valoriser le phosphore à partir des boues de stations d'épuration est d'utiliser directement celles-ci comme engrais. Selon (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017), l'épandage des boues en agriculture permet potentiellement d'utiliser 40 à 90% de la charge initiale en phosphore des stations d'épuration. Cependant, le transport et la gestion des boues fortement hydratées (généralement > 50 % H<sub>2</sub>O) peuvent représenter 25 à 65 % des coûts opérationnels d'une station. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

Les boues de stations d'épuration peuvent en outre contenir des quantités significatives de polluants organiques potentiellement dangereux (comme les hydrocarbures aromatiques), des métaux lourds, des produits pharmaceutiques, en plus des pathogènes retrouvés dans les eaux usées (virus, bactéries, parasites). Plus spécifiquement, les PFAS et les microplastiques font de plus en plus l'objet d'une attention particulière dans le cadre de la valorisation agricole des boues de station. Certaines de ces substances peuvent être phytotoxiques, et/ou toxiques pour les humains ou les animaux. (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017) De plus, les boues non traitées (compostage) ne sont pas stabilisées et sont à l'origine d'odeurs.

La législation est de plus en plus stricte par rapport à l'utilisation des boues d'épuration comme engrais, en particulier en ce qui concerne la définition des concentrations maximales autorisées de métaux lourds dans les boues entrant dans le sol. La Suisse interdit d'ailleurs l'épandage des boues de stations d'épuration en agriculture. (Melia *et al.*, 2017) Les technologies de traitement des boues et de récupération indirecte du phosphore sont donc de plus en plus couramment utilisées. Malgré cela, les boues d'épuration restent souvent utilisées directement comme engrais, en particulier dans les pays en voie de développement, principalement en raison du manque d'accès et de ressources pour l'incinération

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 28 sur 120

des boues d'épuration ou les technologies chimiques de récupération du phosphore. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

De plus, le transport et l'application des boues de stations d'épuration est une opération assez difficile car elles sont volumineuses et denses. La déshydratation permet de réduire les coûts de transport et facilite son application, mais le coût énergétique est important.

Actuellement, en Région wallonne, environ 70% des boues de stations d'épuration sont valorisées en agriculture, le reste étant incinéré avec – dans l'immense majorité des cas – valorisation énergétique (Figure III-5). En première approche, sur base d'un rendement-P moyen sur l'ensemble du parc de 80 %, la récupération de phosphore par cette voie serait donc de l'ordre de 56 % (sans tenir compte de la biodisponibilité<sup>15</sup> du phosphore dans les boues).

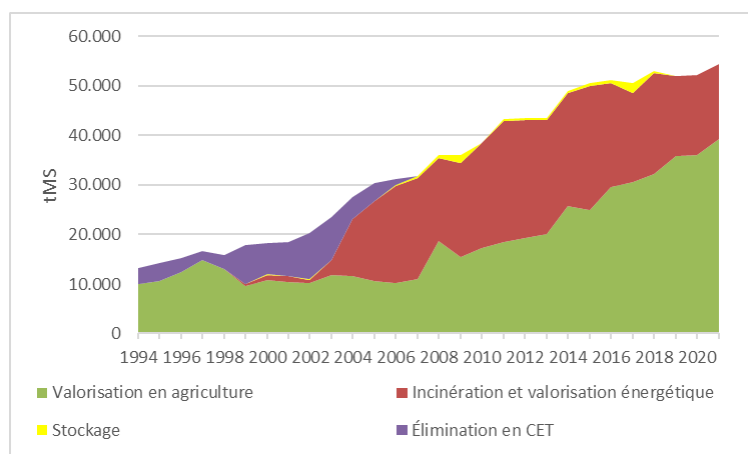


Figure III-5 : Gestion des boues de stations d'épuration collective (données : État de l'Environnement wallon)

### III-2.3. Compostage (digestion aérobie)

<sup>15</sup> Les ions orthophosphates (Pi) représentent les seules formes de phosphore (P) utilisable par les cultures. Ainsi, quelle que soit la richesse en P total d'un sol, seule une infime fraction de ce P est disponible pour les organismes vivants lors de leur cycle de développement. Ce P disponible est soit dans la solution du sol avec des concentrations très faibles en ions orthophosphates libres (de 0,1 à 10 µM) (Hinsinger, 2001), soit sous des formes de P qui vont pouvoir alimenter rapidement le pool de Pi de la solution du sol. De nombreux processus gouvernent la libération de Pi vers la solution du sol comme la sorption ou l'immobilisation de P, mais également les interactions avec les cations et la matière organique. Tous ces processus limitent drastiquement la disponibilité et la mobilité de Pi comparativement à d'autres éléments nutritifs comme l'azote (N) et le potassium (K). (Plassard C. *et al.*, 2015)

Le procédé le plus simple utilisé pour le traitement des déchets d'origine biologique est le compostage. Le compostage permet de minéraliser le phosphore organique en phosphore inorganique avec une meilleure biodisponibilité. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

Contrairement aux boues brutes, le compost formé est un produit facile à manipuler, stabilisé (ne génère pas ou peu d'odeurs, quasiment dénué d'organismes pathogènes). (Syndicat Mixte Recyclage Agricole du Haut-Rhin, 2018) Toutefois, ce traitement n'élimine pas les métaux toxiques et autres polluants persistants.

Ce procédé réduit également le volume et la quantité d'eau dans le matériau, mais il induit des pertes de composés azotés sous forme d'ammoniac. La teneur élevée en eau est souvent problématique dans les déchets d'origine biologique (fumier, boues d'épuration), ce qui nécessite l'utilisation de divers agents absorbants pour réduire l'humidité, tels que la perlite ou la bentonite.

Le compostage des boues de station d'épuration peut être considérablement amélioré en ajoutant des résidus agricoles, principalement des matériaux lignocellulosiques. Ces additifs contiennent moins d'azote et améliorent le rapport C/N dans le mélange, ce qui augmente considérablement l'efficacité de la transformation microbienne et permet d'améliorer la réduction des émissions d'odeurs désagréables. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

#### III-2.4. Digestion anaérobie

La digestion anaérobie est une méthode de traitement des déchets solides organiques qui permet de les stabiliser, de réduire leur volume et de détruire les organismes pathogènes (hygiénisation) tout en produisant simultanément du méthane, et en libérant les nutriments contenus dans les solides. La li-queur récupérée lors de cette digestion anaérobie est 10 à 50 fois plus concentrée en phosphore que l'effluent initial. La majorité des métaux toxiques sont retenus dans le digestat (solide) par précipitation avec les sulfures générés in situ, tout comme certains produits pharmaceutiques non dégradés qui sont retenus dans la phase solide par adsorption. De plus, ces boues se filtrent beaucoup plus facilement que les boues non digérées. (Melia *et al.*, 2017)

Les transformations du phosphore dans les processus microbiens sont complexes et fortement dépendantes des conditions telles que le pH et les caractéristiques physico-chimiques de la matière première. Le processus de digestion anaérobie convertit les formes organiques d'azote et de phosphore en dérivés inorganiques (ammonium et phosphate). Les phosphates se trouvent dans le digestat et sont facilement disponibles pour les plantes et peuvent être récupérés sous forme de struvite dans le liquide. (Melia *et al.*, 2017) De plus, ce traitement transforme les polyphosphates faiblement solubles en ortho-phosphates (appelé communément « phosphate »), beaucoup plus solubles. Les risques liés à l'entartrage peuvent être diminués en traitant rapidement les effluents de digestion anaérobie.

Selon (Melia *et al.*, 2017), 30 % de la charge en phosphore se retrouve dans le surnageant de digestion anaérobie. Selon (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017), moins de 25% de cette charge peut être

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 30 sur 120

récupérée du surnageant. (Segura *et al.*, 2023) indique que la digestion anaérobie permet de libérer 50 à 70% du phosphore sous forme de phosphate.

Les procédés commerciaux NuReSys, Pearl, et Struvia récupèrent le phosphore sous forme de struvite à partir du filtrat obtenu après déshydratation de ces boues. Le procédé AirPrex/MagPrex récupère la struvite à partir des boues digérées non déshydratées et permet de récupérer entre 5 et 20% de la charge en phosphore. (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017)

Le principal inconvénient de la digestion anaérobie est la longue durée du processus, généralement de 20 à 30 jours, et de la lente réduction de volume des solides (qui n'est que de 20 à 50%). (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) (Segura *et al.*, 2023)

De plus, l'utilisation de réactifs de précipitation, en particulier les sels de fer et d'aluminium, mais également le calcium et le magnésium fait que ces réactifs se retrouvent également dans le réacteur de digestion anaérobie, ce qui cause une diminution conséquente de la solubilisation du phosphore. En effet, celui-ci est refixé par l'excès de ces réactifs qui forment à nouveau un précipité (généralement de la vivianite) (Witek-Krowiak *et al.*, 2022). Toutefois, les sulfures générés lors de la digestion anaérobie ont tendance à libérer le phosphore sous forme de vivianite en déplaçant la précipitation vers le sulfure de fer FeS. (Zheng *et al.*, 2023) Il est estimé que 30 % du phosphore total se retrouve dans la liqueur de la digestion anaérobie s'il n'y a pas d'ajout de réactifs de précipitation ; cette valeur descend en dessous de 10% dans le cas contraire. (Melia *et al.*, 2017)

Enfin, certains polluants peuvent s'accumuler dans la liqueur de digestion anaérobie, et ensuite dans le produit fini (i.e. struvite) ce qui peut être nuisible et nécessiterait des recherches supplémentaires.

La digestion anaérobie des boues de stations d'épuration qui n'utilisent pas de précipitation chimique est ainsi particulièrement recommandée pour faciliter la précipitation de struvite, comme dans de nombreuses technologies commerciales telles que : Crystalactor®, NuReSys®, Pearl®, Phosnix® et PHOS-PAQ™. (Melia *et al.*, 2017)

Le digestat solide produit par la digestion anaérobie peut être incinéré pour former des cendres qui contiennent encore du phosphore en concentration significative. (Vu *et al.*, 2023)

## Pré-traitement

Le prétraitement par hydrolyse permet d'augmenter la quantité de nutriments libérés (et donc le potentiel de récupération), de réduire le temps de digestion et d'accroître la désintégration des matières solides et d'en diminuer le volume. Plusieurs techniques sont efficaces dans ce cas, telles que l'hydrolyse thermique, chimique, mécanique ou encore des méthodes combinées. En particulier, l'hydrolyse thermique, en soumettant les boues à des températures entre 100 et 200°C sous pression durant 15 minutes, a fait ses preuves dans l'amélioration des performances de la digestion anaérobie en réduisant le temps de digestion de 10 jours. (Segura *et al.*, 2023) Selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022), l'hydrolyse

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 31 sur 120

couplée à la digestion anaérobie permet d'atteindre une récupération du phosphore jusqu'à 50% de la charge entrante (au lieu de 10% à 50% pour la digestion anaérobie sans hydrolyse).

Des additifs sont également utilisés pour accélérer la fermentation. Le prétraitement est particulièrement utile pour les boues d'épuration, qui ont d'une part le plus grand potentiel en tant que matière première pour la digestion anaérobie, mais d'autre part sont difficiles à traiter en raison de la forte teneur en matière extracellulaire qui doit être prétraitée pour être disponible pour les microorganismes. (Segura *et al.*, 2023) (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

## Post-traitement

Le digestat obtenu après digestion anaérobie peut subir quelques traitements pour faciliter la récupération du phosphore (Vu *et al.*, 2023) :

- Stripping CO<sub>2</sub> : Le stripping du CO<sub>2</sub> est une méthode qui consiste à ajuster le pH de la solution en éliminant le dioxyde de carbone dissout. L'aération de du digestat permet de libérer le CO<sub>2</sub> dissout. En éliminant le CO<sub>2</sub>, le pH de la solution augmente, ce qui facilite ensuite la précipitation du phosphore avec le résidu solide du digestat.
- Acidification : De l'acide sulfurique est ajouté au digestat pour solubiliser le phosphore particulaire, généralement sous forme de phosphate, en vue de sa récupération ultérieure par précipitation. Cette solution acidifiée est ensuite centrifugée pour obtenir une fraction liquide riche en nutriments, prête pour le processus de récupération par précipitation. Contrairement au stripping CO<sub>2</sub>, il y a une étape supplémentaire, mais qui permet d'obtenir un précipité de phosphore beaucoup plus concentré dans ce cas.
- Filtration sur sable : une préfiltration sur filtre à sable permet de prévenir le colmatage des membranes lorsque des techniques membranaires sont utilisées pour concentrer le phosphore.

### III-2.5. Assimilation par des algues

L'utilisation des algues pour l'adsorption et l'assimilation des phosphates est une méthode prometteuse de récupération du phosphore des eaux usées. Celles-ci sont capables de produire de la biomasse tout en assimilant des nutriments (phosphore et azote en particulier).

Les algues ont déjà été employées dans des lagunes aérobies pour éliminer le carbone organique et les polluants pathogènes des eaux usées, mais leur utilisation dans l'élimination du phosphore reste limitée. La principale raison est que les bassins d'aération ne sont pas optimisés pour la production de biomasse. L'assimilation du phosphore par les algues présente un potentiel significatif sous des conditions optimisées, étant donné que la biomasse algale sèche peut contenir jusqu'à 3,3 % de phosphore. Une élimination de 63 % de phosphore a été rapportée lors d'une étude. Une autre étude a montré une

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 32 sur 120

récupération de 90% du phosphore avec des cultures mixtes (*Chlorellaceae*, *Scenedesmaceae*, *Chlamydomonadaceae*) en traitant des effluents de porcherie à l'échelle pilote. Des paramètres tels que l'intensité lumineuse, la concentration en phosphore, le pH, l'aération, le mélange et la température jouent un rôle important dans la récupération du phosphore par la biomasse algale. Les microalgues sont fréquemment utilisées dans ces systèmes de traitement des eaux usées, et la collecte des algues à la fin du traitement peut se faire par filtration, précipitation ou centrifugation. Ce procédé n'a été étudié qu'à l'échelle pilote et son application à grande échelle reste un défi.

L'avantage de la récupération du phosphore par les algues est lié à la valeur de la biomasse produite qui peut être utilisée dans divers secteurs, tels qu'en application agricole directe après compostage, ou pour la production d'engrais à libération lente, l'alimentation animale, la fabrication de produits pharmaceutiques, le traitement des aliments, etc. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) (Vu *et al.*, 2023)

### III-2.6. Lagunage

Le lagunage est efficace pour immobiliser le phosphore à travers une combinaison de processus qui comprennent la sédimentation, la photolyse, l'hydrolyse, la dégradation et l'assimilation microbienne, l'adsorption et l'absorption par les plantes. Il est important de noter que l'efficacité de l'élimination du phosphore est difficile à attribuer à des processus individuels en raison des interactions complexes.

Divers types de substrats tels que le biochar, les cendres volantes, le laitier de sidérurgie et les boues d'aluminium ajoutés dans les lagunes contribuent principalement à l'élimination du phosphore par adsorption.

Les processus biologiques jouent également un rôle significatif dans l'élimination du phosphore. Les plantes, les algues et les bactéries contribuent à l'absorption ou à l'assimilation du phosphore, tandis que les microbes sont impliqués dans les processus de transformation. La combinaison de ces activités biologiques contribue à réduire la concentration de phosphore dans l'eau.

L'efficacité des zones humides construites dans l'élimination du phosphore a été démontrée à l'échelle commerciale. Par exemple, une zone humide construite à pleine échelle traitant les eaux usées en Indonésie a atteint un taux d'élimination de phosphate de 90%. (Vu *et al.*, 2023)

Cette technologie est principalement utilisée pour éliminer le phosphore pour épurer les eaux, mais la récupération de la matière organique et son traitement (compostage, incinération, etc) pourraient permettre ensuite de récupérer le phosphore.

### III-3. Procédé chimique : Précipitation et cristallisation

La précipitation/cristallisation est un des principaux procédés utilisés pour récupérer le phosphore des phases liquides (eaux usées, surnageant de digestion, lixiviats). Pour garantir la viabilité économique, la phase liquide devrait présenter une concentration en phosphate d'au moins 50 à 60 mg/L. (Witek-

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 33 sur 120



Krowiak *et al.*, 2022) C'est pourquoi la précipitation est plus efficace dans les premières étapes du traitement des eaux usées, là où elle est la plus concentrée en phosphate. (Melia *et al.*, 2017)

Selon (Desmidt *et al.*, 2015), 40 à 50% de la charge en phosphore peut être récupérée par précipitation/cristallisation à partir de la phase liquide des boues digérées anaérobiquement.

Les techniques basées sur la précipitation/cristallisation par ajout de calcium, de magnésium, d'ammonium, de fer et/ou d'aluminium permettent de récupérer divers minéraux tels que : (Melia *et al.*, 2017) (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)(Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

- Phosphate de magnésium et d'ammonium :
  - o Struvite :  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
- Phosphate de calcium :
  - o Brushite :  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
  - o Hydroxyapatite :  $Ca(H_2PO_4)_2$
  - o Phosphate d'octacalcium :  $Ca_8H_2(PO_4)_2 \cdot 6,5H_2O$
  - o Amorphe
- Phosphate de fer :
  - o Vivianite :  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
  - o Strengite :  $FePO_4 \cdot 2H_2O$
- Phosphate d'aluminium :
  - o Variscite :  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$

À noter que la différence entre la cristallisation et la précipitation est le temps de réponse. La précipitation est beaucoup plus rapide mais le produit formé a une structure amorphe et nécessite un certain degré de sursaturation pour se former. La cristallisation est plus lente mais le produit formé a une structure cristalline le rendant plus intéressant pour les applications ultérieures (Zheng *et al.*, 2023). La vitesse de cristallisation peut être considérablement améliorée par l'ajout d'agents de nucléation. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) Cela permet de contrôler et de faciliter la cristallisation. Les sels de fer et d'aluminium sont considérés comme étant les plus appropriés pour éliminer le phosphore. Ceux-ci sont généralement ajoutés sous forme de chlorures ou de sulfates. En particulier, les sels de fer sont préférés car ils sont les moins coûteux. Le calcium est généralement ajouté sous forme de chaux hydratée.

Les avantages de la précipitation/cristallisation sont la sécurité et la stabilité du procédé ainsi que l'amélioration de la filtrabilité des boues activées. (Petzet and Cornel, 2013)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 34 sur 120

Les désavantages sont les besoins en réactifs, leurs coûts (et dans certains cas leur disponibilité, cf la récente « crise » du chlorure ferrique), la production d’une quantité de boues importante, l’ajout de salinité dans l’effluent (chlorures, sulfates, sodium) et paradoxalement, la diminution de la biodisponibilité du phosphore pour l’application agricole. Dans le cas de l’utilisation de fer et d’aluminium, les boues sont en outre enrichies en métaux coprecipités. De plus l’aluminium peut être toxique pour les plantes, en particulier si le sol est acide. (Melia *et al.*, 2017) (Petzet and Cornel, 2013)

### III-3.1. Récupération du phosphore sous forme de struvite

La précipitation par formation de struvite est le procédé le plus employé et le plus étudié à partir de différents substrats et de différents réacteurs. Il s’agit d’ailleurs du seul procédé de cristallisation utilisé à l’échelle industrielle.

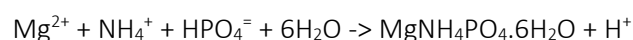
La struvite, ou phosphate de magnésium et d’ammonium hexahydraté ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), est un minéral blanc qui peut se former naturellement dans les stations d’épuration des eaux usées, provoquant notamment des problèmes de colmatage en raison de son dépôt dans des endroits indésirables tels que les pompes, les aérateurs et les tuyaux. L’élimination de ces dépôts est d’ailleurs très coûteuse. La struvite peut également être formée volontairement dans des conditions contrôlées dans des réacteurs de cristallisation, produisant de petits granules plus faciles à manipuler et en limitant ainsi les dépôts indésirables.

Le phosphore est d’abord assimilé par les microorganismes dans les boues de station d’épuration (avec technologie EBPR). Sans extraction du phosphate de ces boues, le taux de récupération du phosphore peut atteindre 5 à 25% d’après (Zhou, Hinkelman and Barjenbruch, 2017). Généralement, ces boues sont digérées et le digestat, riche en ortho-phosphates, est ensuite utilisé pour le procédé de cristallisation. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) Selon (Chrispim, Scholz and Nolasco, 2019), la précipitation de struvite permet de récupérer entre 80 et 90% des phosphates solubles et 20 à 30% de l’ammoniaque soluble de l’effluent liquide.

Le phosphore est principalement régénéré sous forme de struvite, qui est utilisée en agriculture comme engrais à libération lente. En plus du phosphore, la struvite contient également de l’azote sous forme d’ions ammonium et du magnésium, essentiels à la croissance des plantes. Si elle ne répond pas aux critères prescrits pour une utilisation directe en agriculture, l’industrie des engrais minéraux peut l’utiliser comme matière première. Un inconvénient de la récupération du phosphore par précipitation de la struvite est qu’elle n’est rentable que pour les stations d’épuration dotées de systèmes EBPR.

L’efficacité de la récupération du phosphore par cette technique peut atteindre 97 % (sur le P présent en phase aqueuse) si les concentrations d’azote et de magnésium dans les boues sont suffisantes.

La formation de struvite aux pH habituellement rencontrés (entre 7 et 11) se déroule selon :



<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 35 sur 120

Plusieurs paramètres influent sur ce procédé :

- Ratio Mg:N:P, qui doit être idéalement entre 1:1:1 et 2:1:1 (généralement 1,3:1:1)
- pH : entre 8,5 et 9
- Température
- Qualité du mélange
- Concentration en  $Mg^{2+}$
- Ensemencement
- Présence d'ions concurrents ( $Ca^{2+}$ )
- Matière organique

Souvent, le magnésium est l'élément limitant dans les flux d'eaux usées, et il est ajouté au processus sous forme de  $MgCl_2$ ,  $Mg(OH)_2$  ou  $MgO$  pour garantir une concentration stœchiométrique. On ajoute généralement de l'hydroxyde de sodium pour maintenir le pH adéquat car la faible solubilité de  $MgO$  et de  $Mg(OH)_2$  limite leur utilisation.

La présence d'ions concurrents, en particulier le calcium ( $Ca^{2+}$ ) et les ions ferriques ( $Fe^{3+}$ ), constitue l'un des principaux défis dans la voie de la précipitation chimique. Ces ions peuvent entraîner des impuretés dans le précipité final et une irrégularité de la formation des cristaux de struvite. Les ions calcium et surtout les ions ferriques inhibent d'ailleurs significativement la formation des cristaux de struvite.

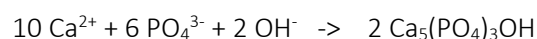
L'ajout d'agents de nucléation (ou d'ensemencement) dans le système peut améliorer le processus de cristallisation en accélérant la vitesse de formation des cristaux et en réduisant le temps de réaction. La struvite elle-même peut être utilisée comme agent de nucléation. Des recherches ont montré qu'une récupération du phosphore pouvant atteindre 95,8 % peut être obtenue dans des conditions de travail optimales avec un dosage adéquat et une taille appropriée des cristaux d'ensemencement. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

Les limitations à la récupération du phosphore sous forme de struvite sont les suivantes : (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017)

- Uniquement applicable aux stations d'épurations disposant d'un procédé EBPR.
- Le phosphore doit être sous forme d'ortho-phosphate pour être récupéré sous forme de struvite
- Procédé plus adapté si la concentration en ortho-phosphate > 100 mgP/L

### III-3.2. Récupération du phosphore sous forme de phosphate de calcium

Le calcium peut provoquer la précipitation de plusieurs minéraux de phosphate de calcium, tels que la brushite, le phosphate d'octacalcium, l'hydroxyapatite, ou le phosphate de calcium amorphe. Le plus courant de ces minéraux est l'hydroxyapatite, qui a une composition similaire à celle des roches phosphatées naturelles. Elle se forme à des valeurs de pH élevées (> 9) selon :



<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 36 sur 120

La présence d'une concentration suffisante en phosphore pour atteindre une sursaturation est nécessaire pour précipiter le phosphate de calcium. La nucléation des cristaux peut aussi être initiée par l'ajout d'agents de nucléation artificiels tels que du sable ou de la calcite. Les facteurs qui influent la précipitation du phosphore sont

- le pH,
- la concentration en phosphore et
- la présence d'autres ions tels que les carbonates.

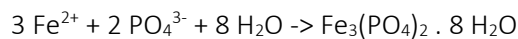
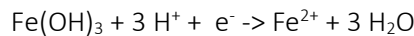
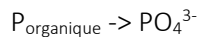
La formation de carbonate de calcium réduit la concentration en calcium libre, ce qui inhibe la précipitation du phosphore. À un pH de 8, le carbonate ralentit significativement la vitesse et l'efficacité de précipitation du phosphate. À un pH de 9, l'effet du carbonate sur la précipitation du phosphate est beaucoup plus faible. Si les ions carbonates impactent négativement l'efficacité de la précipitation du phosphate de calcium, le pH de la solution reste le facteur clé influençant le processus de précipitation. En général, l'efficacité de l'élimination du phosphore par cette méthode atteint 75% voire 80%. L'avantage principal du produit récupéré est qu'il contient moins d'impuretés que les roches phosphatées naturelles. Le phosphate de calcium est le plus souvent récupéré à partir des fractions liquides du lisier, bien qu'il soit de plus en plus utilisé dans la récupération du phosphore de l'urine humaine. Même si les composés organiques résiduels contribuent à la capacité tampon du pH du lisier liquide, le carbonate et le  $\text{NH}_4^+$  sont les composants chimiques les plus importants. Tous deux contribuent à la capacité tampon alcaline du pH. Lorsque de l'hydroxyde de calcium ou de magnésium est ajouté au lisier liquide, il réagit avec le bicarbonate existant pour former du carbonate insoluble et l'ammonium forme de l'ammoniac volatil. Au vu de la forte concentration en ammonium, une nitrification préalable est préférable. Celle-ci permet en plus d'éliminer une partie des carbonates sous forme d'acide carbonique et donc de limiter la consommation d'hydroxyde pour précipiter les phosphates. Un faible ajout de calcium est suffisant pour précipiter les phosphates et ne nécessite pas l'emploi d'un réacteur de cristallisation. Ce type de procédé permet également d'accroître l'efficacité de précipitation, qui peut atteindre 99% du phosphore total. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

### III-3.3. Récupération du phosphore sous forme de vivianite

La vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), ou phosphate de fer (II) octahydraté, est un minéral qui se trouve dans les boues des stations d'épuration des eaux usées, et en particulier dans les boues digérées, et constitue la majeure partie des minéraux à base de phosphate de fer. Le fer qui se retrouve dans les boues de stations d'épuration provient généralement des sels ajoutés pour la floculation, la déphosphatation physico-chimique ou de la dissolution des minéraux en amont de la station. Ce fer est présent dans l'eau sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et d'oxyde ferrique hydraté. Dans des environnements riches en matière organique et en agents réducteurs, le fer ferrique est facilement réduit en fer ferreux par des bactéries réductrices de métaux, tandis que le phosphore organique est converti en phosphate par des micro-organismes anaérobies (bactéries sulfato-réductrices). Au fur et à mesure de ces deux processus, les concentrations de fer ferreux et de phosphates augmentent et la vivianite se forme une fois la saturation dépassée.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 37 sur 120

Les équations suivantes décrivent le processus de formation de la vivianite :



La formation de vivianite est influencée principalement par

- les micro-organismes,
- le pH,
- la concentration en sulfures/sulfates,
- ainsi que par divers autres facteurs tels que le rapport molaire Fe/P, la température, le temps de réaction et le pouvoir tampon (lié aux carbonates).

Les micro-organismes influencent directement la formation de vivianite par oxydation du phosphore organique et par réduction du fer ferrique, et indirectement en modifiant les conditions de réduction, consommant des accepteurs d'électrons tels que  $NO_3^-$  et  $Fe^{3+}$ , et en produisant du  $CO_2$ , qui abaisse le pH. Pour la formation de vivianite, les ions  $Fe^{2+}$  nécessitent un environnement avec un potentiel d'oxydoréduction et un pH relativement bas (<9). Plus la valeur du pH est basse, plus la plage des valeurs acceptables de potentiel d'oxydoréduction est large. La recherche expérimentale montre qu'à un pH de 6,0, le fer est principalement sous forme de vivianite en phase solide (54,7%), mais avec un pH plus faible, il se dissout principalement dans le surnageant (vivianite inexistante à pH 3). La concentration en sulfate a également un effet critique sur la formation de vivianite. Le sulfate, après réduction en sulfure, peut se lier au fer ferreux pour former de la mackinawite ( $FeS$ ), qui rivalise avec le phosphore et réduit la production et la pureté de la vivianite.

Le rapport molaire stœchiométrique de Fe/P de la vivianite est de 1,5:1. Les données expérimentales ont montré que la concentration de fer ferreux dans la solution devrait légèrement dépasser la valeur stœchiométrique car une partie du fer ferreux peut former du  $Fe(OH)_2$  et une autre petite quantité peut être oxydée en fer ferrique, entraînant une compétition dans la formation de vivianite. Le pouvoir tampon, lié à la présence de carbonates, a le potentiel de rivaliser avec la formation de vivianite en formant du carbonate de fer ferreux  $FeCO_3$ .

La vivianite présente un potentiel important pour l'utilisation en agriculture, ainsi que dans les industries chimiques, principalement en raison de sa teneur élevée en phosphore et de la technologie relativement simple de sa séparation des eaux usées à l'aide d'un champ magnétique. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

### III-3.4. Electrocoagulation ou précipitation électro assistée

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 38 sur 120

L'électrocoagulation est une alternative aux procédés conventionnels de précipitation chimique, avec un coût total, une consommation d'énergie et une utilisation de produits chimiques moindres. Des anodes faites en aluminium ou en fer sont soumises à un courant électrique pour libérer les cations correspondants pour à la fois coaguler la matière organique mais également précipiter les phosphates. Il s'agit des métaux les plus couramment utilisés dans les électrodes sacrificielles (en raison de leur faible coût, de leur grande disponibilité, et de leurs excellentes performances et compatibilités en tant que coagulants). Ce type de procédé permet d'atteindre une grande efficacité d'élimination du phosphore (>90%) sur une large plage de pH.

Une autre étude a présenté une technique améliorée d'élimination et de récupération du phosphore utilisant une colonne d'électrocoagulation remplie de  $\text{CaCO}_3$ , dans laquelle le phosphore était récupéré sous forme de phosphate de calcium grâce à la libération de  $\text{Ca}^{2+}$ . De plus, le système EC peut également convertir les non-orthophosphates en orthophosphates et récupérer le phosphore sous forme de phosphate de calcium dans un seul réacteur sans aucune source externe de calcium. (Zheng *et al.*, 2023)

### III-4. Procédés thermiques et thermochimiques

Les procédés thermiques ou thermochimiques sont basés sur l'utilisation de la chaleur dans le traitement des boues de stations d'épuration ou des cendres provenant de leur incinération, et comprennent des procédés se déroulant à différentes températures et avec différentes teneurs en oxygène.

En général, les procédés appliqués aux boues de stations d'épuration peuvent être réalisés sans l'ajout de produits chimiques. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) (Funke and Ziegler, 2010).

#### III-4.1. Incinération

L'incinération est un procédé se déroulant à haute température et en présence d'oxygène permettant d'oxyder complètement la biomasse en produisant des cendres. La mono-incinération (séparé des autres déchets) est particulièrement adaptée aux boues de stations d'épuration. Ce procédé montre le meilleur équilibre entre l'aspect économique et l'efficacité de récupération du phosphore. En plus de la réduction de volume des cendres, il génère également de l'énergie thermique qui peut être réutilisée dans d'autres applications industrielles. L'incinération permet de produire des cendres riches en phosphore, pouvant être utilisées comme engrais, additif aux engrais minéraux ou matériau de construction. (Schoumans *et al.*, 2015) Dans de nombreux pays, une proportion croissante de boues d'épuration est traitée thermiquement en raison de la présence de polluants organiques et inorganiques qui peuvent contaminer le sol et les eaux souterraines lors de l'épandage. De plus, selon la littérature, la récupération du phosphore à partir des cendres issues de l'incinération des boues d'épuration est recommandée en raison de la concentration beaucoup plus élevée en phosphore dans les cendres, principalement en raison d'une réduction significative du volume des matériaux brûlés (70 à 90 %).

Même les cendres moyennement riches en phosphore<sup>16</sup> présentent une teneur comparable à celle des gisements de phosphates moyens (15% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 6,5 % P). De plus, 5 à 10 fois plus de phosphore peut être récupéré à partir des cendres par rapport aux boues d'épuration brutes. L'inconvénient est que de telles technologies sont économiquement viables uniquement dans de grandes stations d'épuration des eaux usées, principalement en raison des coûts élevés de construction des installations d'incinération des boues. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

Le procédé se déroule en quatre parties :

- Prétraitement des boues
- Combustion (jusqu'à 950°C)
- Récupération d'énergie
- Système de lavage des fumées.

---

<sup>16</sup> 5% (Melia *et al.*, 2017) ou 8 à 15 %. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022), ou entre 4 et 13% selon (Schoumans *et al.*, 2015)

Lors de la combustion, toutes les matières organiques sont transformées en eau et CO<sub>2</sub> tandis que le phosphore se retrouve dans les cendres sous forme inorganique. Toutefois, le phosphore est sous une forme peu biodisponible, à peine 26% d'après (Melia *et al.*, 2017) (car généralement combinée à l'aluminium et au fer), en plus de la présence conjointe de métaux toxiques.

L'utilisation directe des cendres de boues d'épuration comme engrais ou additif aux matériaux de construction est discutable en raison de la présence de métaux lourds tels que le cuivre, le chrome, le nickel, le plomb et le zinc, pouvant dépasser les valeurs limites. Ces cendres sont utilisées dans certaines usines pour la production d'engrais, ajoutées au minerai de phosphate jusqu'à 2,5 %. Les technologies d'élimination des métaux des solutions d'acide phosphorique ne sont pas utilisées pour des raisons économiques. L'avantage réside dans le fait que les cendres ne passent pas complètement dans la phase liquide, empêchant une solubilisation excessive du métal. Les cendres issues de stations d'épuration qui utilisent une précipitation chimique avec du fer et/ou de l'aluminium sont moins adaptées à ce type de méthode que celles qui utilisent une élimination biologique du phosphore. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

L'ajout de MgCl<sub>2</sub> et de CaCl<sub>2</sub> lors de la combustion permettrait de convertir plus de phosphore sous une forme plus biodisponible (apatite). En effet, les chlorures réagiraient avec le phosphate d'aluminium pour former des phosphates de calcium (à 500-600°C) et de magnésium (à 700-750°C), beaucoup plus biodisponibles. De plus, les chlorures réagiraient avec les métaux lourds pour former des chlorures métalliques plus volatiles que leur forme oxydée, ce qui permet d'en éliminer une partie dans les fumées qui seront ensuite épurées. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) (Melia *et al.*, 2017) D'après (Adam *et al.*, 2009), parmi les principaux chlorures métalliques, il n'y a que les chlorures de nickel et de chrome qui sont peu volatiles en dessous de 1000°C. Sous formes d'oxydes, seuls le plomb et le cadmium montrent une certaine volatilité pour des températures > 1000°C. Ils considèrent que 50 à 100 g de chlorures par kg de cendres est un optimum économique pour l'élimination des métaux lourds. Ce procédé, appelé « smelting », est particulièrement efficace pour le plomb, le cadmium, le zinc et le cuivre (90% d'élimination) (Melia *et al.*, 2017).

D'autres procédés, comme décrits dans la section III-5, utilisent des acides pour lixivier le phosphate et ensuite récupérer du phosphate de calcium (pureté > 95%), séparément des métaux lourds et de l'hydroxyde de fer et d'aluminium (procédé Ash2®Phos). Le phosphate de calcium est ensuite solubilisé avec de l'acide chlorhydrique puis une résine cationique est utilisée pour retenir les métaux lourds, avant de précipiter de la struvite à 97% de pureté et 94% de biodisponibilité. L'électrodialyse peut également remplacer l'échange d'ions. Ce procédé est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'éviter de payer des frais de mise en décharge tout en produisant des produits commerciaux. (Melia *et al.*, 2017)

Une étude a montré que 89 à 93 % du phosphore contenu dans les cendres des boues de stations d'épuration était mis en solution à un pH <2 en utilisant une solution d'acide sulfurique à 0,5 M (rapport liquide/solide de 10:1). Une autre étude a montré que de 66 à 99 % du phosphore total était dissout à

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 41 sur 120



un pH < 1,8 avec une solution d'acide sulfurique à 2,5 M (rapport L/S de 2:1). (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

Les cendres résiduelles obtenues après la récupération du phosphore sont mixées avec du ciment ou du béton pour fixer les métaux lourds et limiter leur lixiviation pour pouvoir être envoyés en décharge. (Desmidt *et al.*, 2015)

### III-4.2. Carbonisation hydrothermale « HTC »

Encore appelée pyrolyse humide, carbonisation hydrothermique, ou torréfaction humide, la carbonisation hydrothermale est un procédé qui permet de traiter de la biomasse avec une forte teneur en eau (jusqu'à 75-90%) en générant très peu de CO<sub>2</sub> car il valorise tout le carbone de la biomasse en un solide carboné (hydrochar). Les conditions opératoires sont une haute température, une haute pression, une anoxie et une présence d'eau. (Funke and Ziegler, 2010)

### III-4.3. Hydrolyse hydrothermale

Il s'agit d'un procédé généralement utilisé en prétraitement pour augmenter la digestibilité des boues. Procédé similaire à la carbonisation hydrothermale mais à une température inférieure à 170°C. D'ailleurs, à partir de 70 à 90 °C, le phosphore organique contenu principalement dans les acides nucléiques les phospholipides des cellules des boues est libéré sans que le mécanisme soit tout à fait compris. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) Des exemples de ce procédé sont les procédés Cambi, Lysotherm TDH et Pondus. Ce dernier procédé utilise également une base pour faciliter l'hydrolyse. (Ewert *et al.*, 2014) (Global Water Research Coalition, 2019). Par exemple le procédé Cambi fonctionne à 150-170°C, à 6 bars pendant 20 à 40 minutes, ce qui facilite ensuite la production de méthane par digestion anaérobie et réduit le temps de résidence dans le digesteur tout en libérant du phosphore. Ce type de procédé permet d'accroître largement la récupération du phosphore (jusqu'à 45 à 50% voire 60-70% de la charge en phosphore entrante dans la station d'épuration) par rapport aux procédés de récupération se basant sur la précipitation de la struvite. (European Sustainable Phosphorus Platform, 2023)

### III-4.4. Pyrolyse

Ce procédé consiste à décomposer la biomasse à haute température dans des conditions anoxiques pour former un solide carboné (biochar), une huile et un gaz. Il existe deux types de pyrolyse : celle à basse température et celle à haute température. La première étape consiste à la pyrolyse primaire qui permet de libérer les volatiles et former le charbon. Ces volatiles condensent sur les matières plus froides, ce qui génère du goudron. En même temps, la pyrolyse secondaire autocatalytique à lieu, qui décompose la matière de manière plus poussée (la décomposition de certaines matières est exothermique (lignine) tandis que d'autres sont endothermiques (cellulose) à ces températures, ce qui explique l'effet simultané). Il a été démontré que pour la pyrolyse basse température (400-500°C), le phosphore devient très biodisponible pour les plantes. À plus haute température, il y aurait une plus forte concentration en phosphates insolubles liés au fer et à l'aluminium qu'au calcium. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 42 sur 120

Selon (Zhu *et al.*, 2022), plus la température est élevée (300 à 700°C), et plus les phosphates organiques sont convertis en phosphates inorganiques, et plus les phosphates inorganiques non-apatites (liés à Al, Fe, Mn) sont convertis en apatites (Ca) biodisponibles. De plus, cette même source indique que les métaux lourds sont plus stabilisés dans le biochar que dans la matière brute initiale, réduisant ainsi le risque environnemental.

Le procédé Pyreg produit un biochar à partir des boues de stations d'épuration contenant généralement 6 à 7% de phosphore (80% biodisponible). On recense 7 installations en opération utilisant des boues de stations d'épuration (qui traitent chacune 1200 t à 1600 t de boues sèches par an et une en Suisse de 11 000 t de boue sèche par an). À noter que le biochar de boues de stations d'épuration n'est pas reconnu comme produit fertilisant par l'Union Européenne. (European Sustainable Phosphorus Platform, 2023)

### III-4.5. Gazéification

Il s'agit d'un procédé entre la pyrolyse et la combustion (atmosphère régulée en oxygène), qui permet de produire un gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>). La récupération du phosphore dans le solide formé peut atteindre jusqu'à 85% à 200°C. Avec une lixiviation avec des acides forts, il est ensuite possible de récupérer plus de 90% du phosphore. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

À noter que la gazéification supercritique permet de dissoudre la matière organique et inorganique grâce à l'eau supercritique (T > 374°C et P > 22 MPa) et favoriser la récupération du phosphore tout en produisant du gaz de synthèse.

### III-5. Traitement des boues brutes, des boues digérées et des cendres de boue par voie humide

Les procédés chimiques par voie humide consistent à améliorer la dissolution du phosphore contenu dans les boues de stations d'épuration (brutes ou digérées) ou dans leurs cendres par lixiviation des phosphates à l'aide d'acides, de bases ou de solvants organiques et à reprécipiter ensuite ceux-ci. Il s'agit donc principalement d'un prétraitement permettant d'augmenter considérablement le rendement de récupération du phosphore. Plusieurs procédés commerciaux sont basés sur ce principe, tels que WASSTRIP, MultiWAS, CalPrex, PhosForce pour le prétraitement des boues brutes avant digestion, ou bien PONDUS pour la désintégration des boues brutes par hydrolyse, ou encore Stuttgart, Gifhorn (Seaborne) et ExtraPhos pour l'application sur les boues digérées. (Global Water Research Coalition, 2019) L'hydrolyse hydrothermale (III-4.3) permet aussi d'atteindre ces objectifs.

La solubilisation du phosphore varie en fonction des conditions telles que le pH de lixiviation, et le type de phosphore contenu dans les boues (organique, lié au fer, au calcium ou à l'aluminium, ...). La lixiviation acide (pH < 2) est la technique la plus courante utilisée pour le traitement des cendres de boues de stations d'épuration avec un potentiel de récupération qui varie entre 50 et 80 % selon (Salkunić, Vučković and Smiljanić, 2022) et plus de 80% selon (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017). Les acides forts (sulfurique, chlorhydrique, phosphorique et nitrique) sont généralement utilisés dans ce processus, mais des acides organiques (oxalique, lactique, citrique) sont également utilisés (permettent une

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 43 sur 120

complexation des métaux, voir infra). En particulier, l'acide sulfurique, préféré pour son faible coût, permet d'extraire 90% du phosphore des boues digérées. Selon (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017), le potentiel de récupération du phosphore relativement à la charge initiale entrante dans la station d'épuration en traitant ces boues digérées par un acide fort peut aller jusqu'à 50%. De l'acide carbonique peut être également utilisé par ajout de CO<sub>2</sub> sous pression sur les résidus de digestion anaérobie, ce qui permet ensuite de le récupérer par dégazage et réutiliser plus facilement (procédé Extra-Phos®). Il est préférable d'atteindre un pH inférieur à 2 pour une bonne efficacité, sinon moins de 80% du phosphore est solubilisé. Selon (Ohtake and Tsuneda, 2018), 50 à 70% du phosphore est récupéré des boues digérées de cette manière. Il a été démontré que la solubilisation du phosphore à l'aide d'acide sulfurique est largement plus efficace si les boues ont été préalablement digérées comme étape préliminaire pour la précipitation du struvite. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) (Melia *et al.*, 2017) (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) (Zheng *et al.*, 2023)

Lors de l'utilisation d'acides pour l'extraction, il y a une dissolution simultanée des contaminants tels que des métaux toxiques et potentiellement de grandes quantités de fer, d'aluminium et/ou de calcium (en fonction du réactif utilisé pour précipiter le phosphate en cas de déphosphatation chimique). La séparation du phosphore de ces métaux indésirables est donc la partie la plus importante de ce procédé. Le phosphore dissout peut être isolé par diverses méthodes, mais les plus courantes sont la cristallisation et la précipitation sous forme de struvite ou d'apatite. Toutefois, le fer, l'aluminium et le calcium peuvent entrer en compétition avec le magnésium. Pour améliorer la qualité de la struvite précipitée, de l'acide citrique est ajouté en tant qu'agent complexant avant l'ajout de MgO et de NaOH, les sels de citrates métalliques restant dans la solution pendant la précipitation de la struvite. Des techniques membranaires, comme l'électrodialyse, ou la précipitation par ajout de sulfures peuvent aussi être utilisées pour éliminer ces métaux. Une extraction en deux étapes, à l'aide d'EDTA, suivie de la lixiviation acide est également performante pour éliminer les métaux. Enfin les techniques par échange d'ions peuvent être également efficaces pour épurer la solution avant précipitation. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) (Melia *et al.*, 2017) (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017)

Après avoir éliminé les composés indésirables de la solution enrichie en phosphore, ce dernier doit ensuite être isolé de la solution à l'aide de différentes méthodes, telles que la précipitation, l'échange d'ion, et les techniques membranaires. In fine, le phosphore se retrouve généralement sous forme d'acide phosphorique, d'hydroxyapatite, de vivianite ou de struvite. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

Des bases fortes peuvent aussi être utilisées pour solubiliser le phosphore dans certaines conditions (pH > 11), à hauteur de 60 à 70% du phosphore total contenu dans les boues digérées. (Zheng *et al.*, 2023) Les avantages de l'extraction alcaline par rapport à l'extraction acide sont que la solubilisation des métaux est limitée, nécessitant donc moins de recourir à des technologies de filtration, qui peuvent être coûteuses et sujettes au colmatage. Le zinc et l'arsenic sont cependant mis en solution à des pH élevés. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) Par contre, le traitement alcalin peut également limiter la récupération du phosphore jusqu'à 30%. (Melia *et al.*, 2017)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 44 sur 120

Aucune des deux voies, acide ou alcaline, ne permet la récupération complète du phosphore. Dans le cas des boues, ou des cendres de boues, une combinaison de conditions basiques et acides permet d'augmenter le taux de récupération. (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) Grâce à un prétraitement acide, le phosphate de calcium, présent dans les (cendres de) boues et insoluble à pH élevé, est converti en phosphate d'aluminium, qui peut ensuite être facilement dissout par un traitement alcalin et reprécipité sous forme de phosphate de calcium. L'aluminium résiduel peut alors être réutilisé dans le procédé de déphosphatation chimique de la station d'épuration. Pour les stations utilisant une précipitation à base d'aluminium et générant ainsi des cendres riches en aluminium, les taux de récupération du phosphore peut atteindre jusqu'à 70-77%. Même dans le cas où une précipitation à base de fer est réalisée, il y a toujours présence d'aluminium (requis pour le procédé) par les produits de décomposition des zéolithes issus des détergents. (Melia *et al.*, 2017)

Selon (Zheng *et al.*, 2023), le coût total pour la récupération du phosphore à partir des boues digérées par des méthodes chimiques par voie humide est de 10,07 à 17,91 \$/kg P, ce qui revient plus cher que de récupérer le phosphore directement de la phase liquide des boues digérées. Les coûts sont liés aux réactifs utilisés pour lixivier le phosphore des boues et le rendre sous une forme solide biodisponible. Si les coûts liés à la gestion des boues et la chaleur de combustion de celles-ci sont considérés, le coût total diminue considérablement, jusqu'à atteindre 5,40 à 6,48 \$/kg P.

### III-6. Traitement physique

#### III-6.1. Techniques membranaires

L'utilisation de technologies membranaires pour la récupération du phosphore est relativement récente et est encore en phase de développement. Celles-ci permettent d'augmenter la concentration en phosphates en solution dans le concentrat, facilitant ainsi sa précipitation sous forme de struvite ou de phosphate de calcium. En effet, le coût de la récupération du phosphore diminue avec l'augmentation de sa concentration dans l'effluent considéré.

Divers procédés généraux tels que l'osmose inverse, la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, voire une combinaison de ces techniques, peuvent être employés pour le traitement simultané des eaux usées et la récupération des nutriments. En général, les technologies membranaires permettent d'obtenir des flux concentrés, auxquels sont ajoutés des réactifs pour précipiter et récupérer le phosphore. Il est nécessaire d'ajouter du  $Mg^{2+}$  ou du  $Ca^{2+}$ , ainsi que de réaliser des ajustements de pH, pour atteindre les conditions nécessaires au processus de précipitation. Cependant, les performances de ces systèmes peuvent être influencées par plusieurs paramètres tels que la qualité de l'effluent, la charge hydraulique, la salinité et l'encrassement des membranes (dû à une contamination organique, inorganique ou biologique), qui restent les paramètres les plus critiques. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

La microfiltration et l'ultrafiltration sont des procédés ne nécessitant pas de fortes pressions en comparaison à la nanofiltration et l'osmose inverse. Les pores de ces membranes sont assez larges et permettent de séparer le liquide des particules plus grandes que 0,01  $\mu m$  pour l'ultrafiltration et 0,1  $\mu m$  pour

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 45 sur 120

la microfiltration. Ces procédés sont donc plutôt utilisés en prétraitement. Cependant, la taille des pores ne permet pas de séparer les ions phosphates des autres ions et substances dissoutes. Ceci nécessite des membranes de nanofiltration, et d'osmose inverse, mais ces procédés impliquent des pressions de travail beaucoup plus élevées.

Même si les techniques membranaires telles que la nanofiltration et l'osmose inverse sont prometteuses et permettent d'atteindre des taux élevés de récupération du phosphore, elles n'ont été démontrées qu'à l'échelle du laboratoire, car elles sont soumises à des problèmes de colmatage à cause de la complexité et de la forte propension à l'encrassement (voire à un colmatage irréversible) de la plupart des eaux usées. Ainsi, ces procédés ne sont pas utilisés commercialement pour l'enrichissement en phosphore à partir de ces eaux. La viabilité d'une exploitation continue de ces membranes reste un défi, car la performance des membranes diminue significativement avec l'accumulation de dépôts, nécessitant ainsi un nettoyage fréquent et entraînant une perte progressive des performances. Les coûts opérationnels de l'ensemble du processus (nettoyage, maintenance et produits chimiques de précipitation) sont élevés, ce qui rend actuellement difficile l'application généralisée de ces technologies. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022). Des recherches sont en cours pour trouver de nouveaux matériaux de membrane dotés de propriétés anti-encrassement ou autonettoyantes. Des exemples comprennent l'inclusion de nanoparticules et de nanotubes de carbone en tant que couche intermédiaire permettant d'obtenir une distribution uniforme du flux afin de réduire l'encrassement. Ces couches sont en plus hydrophobes ce qui limite également l'encrassement. (Vu *et al.*, 2023) Des procédés membranaires plus novateurs tels que l'osmose directe et l'électrodialyse (couplée avec la nanofiltration et l'osmose inverse) sont applicables à ce genre d'effluents complexes (eaux usées, surnageants de digestats, etc). Les procédés membranaires permettraient d'atteindre 95% de récupération du phosphore (Zheng *et al.*, 2023)

#### III-6.1.1. Nanofiltration

La nanofiltration est une technique membranaire fonctionnant à haute pression sur le principe de l'exclusion stérique. Celle-ci permet de laisser l'eau passer, ainsi que les ions métalliques monovalents et certains composés organiques de faible masse moléculaire, mais retient les ions divalents (en particulier le phosphore sous forme de phosphates), les particules etc. La rétention du phosphore atteint plus de 90%. Comme expliqué précédemment, cette technique est fortement soumise à des problèmes de colmatage/encrassement dans les milieux complexes tels que les eaux usées, et surnageant de digestats. (Vu *et al.*, 2023)

#### III-6.1.2. Osmose inverse

L'osmose inverse est également fortement sujette à l'encrassement et n'est pas adaptée à ces milieux à fort potentiel de colmatage.

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 46 sur 120

### III-6.1.3. Osmose directe

L'osmose directe est un procédé déjà bien établi mais de nouvelles applications potentielles adaptées aux eaux usées complexes ou aux boues de stations d'épuration sont en développement. Il s'agit d'un procédé membranaire basé sur le principe de l'osmose mais qui est beaucoup moins sujet à l'encrassement en comparaison de l'osmose inverse. Celui-ci consiste à utiliser un liquide très concentré en sel, dont la pression osmotique est largement plus élevée que celle de la solution considérée pour extraire l'eau de celle-ci à travers une membrane semi-perméable en raison de la différence de pression osmotique entre ces deux solutions. La solution saline doit ensuite être reconcentrée pour réutilisation. Contrairement aux processus membranaires sous pression, la couche d'encrassement à la surface de la membrane d'osmose directe n'est pas compactée par effet de la pression, ce qui la rend éliminable par rinçage hydraulique ou lavage osmotique. L'osmose directe a été envisagée pour concentrer le phosphore dans la phase aqueuse des digestats. Des chercheurs ont réussi à concentrer la phase aqueuse d'un digestat cinq fois. Cependant ces études n'ont été réalisées qu'à l'échelle du laboratoire. (Vu *et al.*, 2023) Toutefois, ces membranes, qui permettent de récupérer jusqu'à 90% de la charge en phosphore, ne permettent pas de réaliser une séparation parfaite et une partie des ions contenus dans la solution concentrée se retrouvent mélangés avec les phosphates de la solution à concentrer. Cela constitue le problème principal de ce procédé. Ainsi, il a été suggéré d'utiliser un sel de magnésium ( $MgCl_2$ ) pour que le magnésium puisse ensuite se combiner avec les phosphates pour favoriser la formation de la struvite. (Zheng *et al.*, 2023)

Les bioréacteurs à membranes osmotiques constituent une nouvelle approche en combinant le traitement biologique avec la séparation membranaire pour récupérer le phosphore, principalement sous forme de phosphate de calcium amorphe. Le réacteur utilise le principe de l'osmose directe directement dans le bioréacteur membranaire pour soutirer l'eau du milieu de fermentation. Des études ont démontré que ce système permet de récupérer plus de 95 % du phosphore. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) Un exemple est repris à la Figure III-6.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 47 sur 120

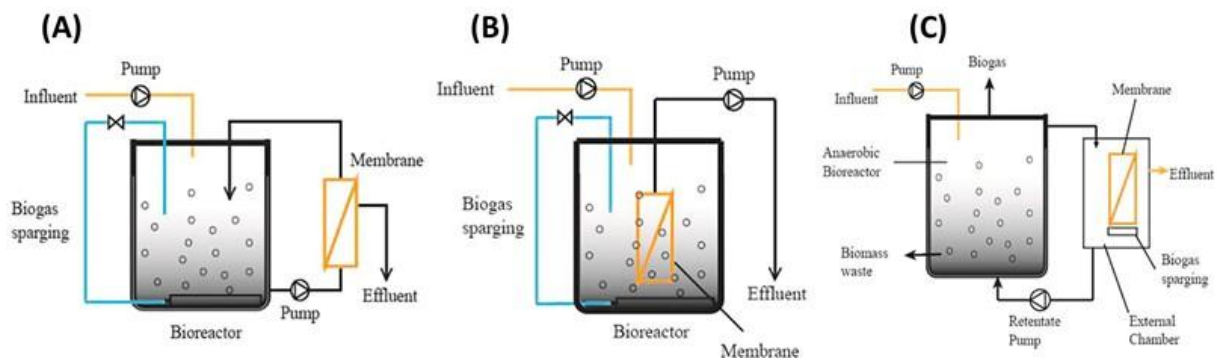


Figure III-6 – Types de réacteurs à membrane avec différents modes de fonctionnement (A) en flux latéral, (B) immergé et (C) chambre externe. (Zheng et al., 2023)

#### III-6.1.4. Electrolyse

L'électrodialyse est un procédé membranaire basé sur la séparation d'ions en utilisant des membranes échangeuse d'ions soumises à un champ électrique. Les membranes d'électrodialyse sont soit sélectives pour les cations, soit pour les anions ou encore bipolaires. Les caractéristiques des eaux usées peuvent influencer les performances de l'électrodialyse. Une solution à un pH élevé peut favoriser l'enrichissement en phosphore, au détriment de la récupération de l'azote qui est volatilisé sous forme d'ammoniac. Les membranes d'électrodialyse sont également sujettes à l'encrassement. Les matières organiques chargées négativement et les substances humiques peuvent significativement colmater les membranes d'échange d'anions. De plus, la teneur élevée en  $\text{Ca}^{2+}$  des eaux usées entraîne la calcification par dépôt des membranes d'échange de cations. L'électrodialyse est également intégrée à de nombreux autres systèmes biologiques ou bioélectrochimiques en tant que technologies hybrides pour une élimination et une récupération avancée du phosphore. (Zheng *et al.*, 2023)

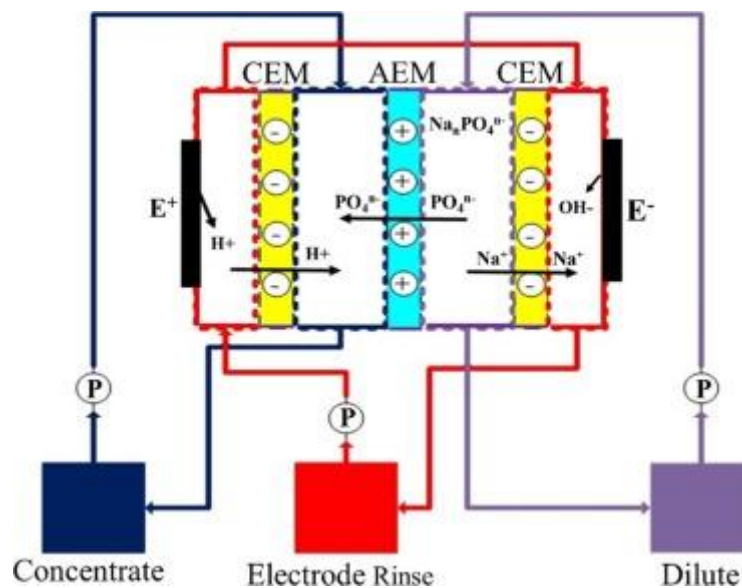


Figure III-7 : Principe de l'électrodialyse (Khademmodaresi, Mowla and Karimi, 2021)

#### III-6.1.5. Systèmes membranaires hybrides

- 1) Les systèmes bioélectrochimiques tels que les piles à combustible microbiennes et les cellules électrolytiques microbiennes ont été étudiées pour traiter et récupérer le phosphore dans les eaux usées. Ces systèmes sont constitués d'une chambre cationique et d'une chambre anionique séparées par une membrane échangeuse de cations. Les microorganismes tels que les bactéries et les algues servent d'agent accumulateur de phosphore pour éliminer le phosphore ainsi que l'azote. Un exemple de pile à combustible microbienne a permis de récupérer 92% et 97% du phosphore et 96% et 91% de l'azote. La réduction de l'oxygène à la cathode augmente le pH, ce qui facilite la précipitation de struvite. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode à air, 70 à 82% du phosphore ont pu être récupérés sous forme de struvite.
- 2) Un autre système basé sur l'utilisation conjointe de l'osmose directe pour l'élimination de l'eau ainsi que la microfiltration pour extraire la phase aqueuse enrichie en phosphate dans un bioréacteur membranaire est représenté à la Figure III-8. Lors de l'étude, le phosphore s'est accumulé jusqu'à 70 mg/L et la récupération était de 98%. Ce type de procédé est adapté pour des concentrations entrantes en phosphore moyennes pour ne pas risquer de faire précipiter les phosphates. (Zheng et al., 2023).
- 3) Un autre système hybride a été développé en utilisant un système de pile à combustible microbienne couplé à un bioréacteur membranaire anaérobie et un module d'osmose directe. L'électricité produite permet d'enrichir en phosphore généré dans le réacteur. Ce type de système tolère beaucoup plus la matière organique et permet de la digérer pour minéraliser le phosphore, mais reste sujet à l'encrassement. (Zheng et al., 2023)



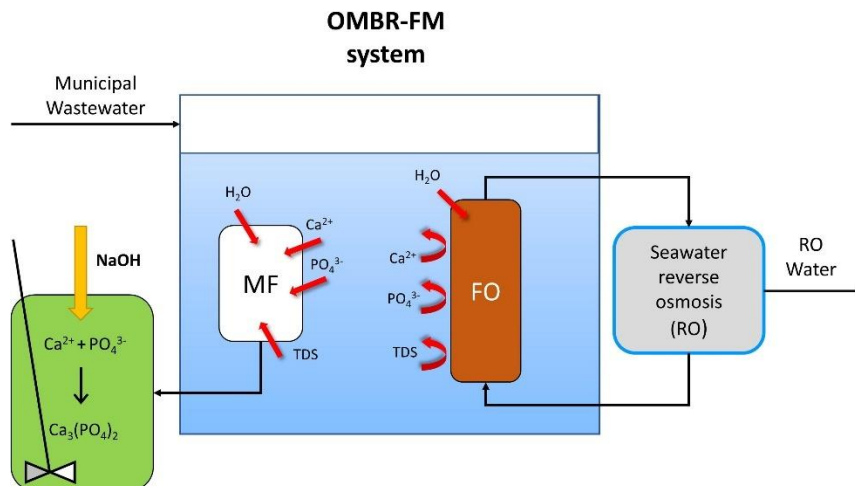


Figure III-8 - Schéma d'un bioréacteur à membrane osmotique (OMBR) combiné à la microfiltration (MF) en tant que système hybride pour la récupération directe du phosphore. L'osmose directe permet d'enrichir l'OMBR en  $\text{Ca}^{2+}$  et en phosphore en utilisant la saumure provenant de l'osmose inverse de l'eau de mer, tandis que la MF peut être utilisée pour les extraire et récupérer le phosphore sous forme de produit Ca-P amorphe. (Zheng et al., 2023)

En résumé, les technologies membranaires sont encore en cours de développement, et des améliorations technologiques sont nécessaires pour déterminer la possibilité de les utiliser. Elles ont une haute efficacité de séparation et de récupération du phosphore en phase liquide, ce qui est prometteur. Cependant, le colmatage des membranes est toujours problématique et des technologies adaptées doivent être utilisées telles que l'osmose directe.

### III-6.2. Sorption

La sorption est une technique largement étudiée pour éliminer le phosphore des eaux usées dans les stations d'épuration. Des matériaux bon marché, tels que des sous-produits industriels et des matériaux naturels, peuvent être utilisés. Toutefois, le coût de l'utilisation de sorbants pour la récupération du phosphore reste trop élevé pour que des solutions commerciales aient pu émerger même si elles ont été suggérées. Des sorbants ont en revanche déjà été utilisés dans les stations d'épurations mais pas pour des applications de récupération du phosphore. (Melia *et al.*, 2017) D'après (Karunanithi *et al.*, 2015), cette technologie est largement utilisée pour l'élimination du phosphore des eaux usées dans les stations d'épuration même si les coûts opérationnels sont élevés et l'efficacité limitée. La sorption du phosphore dépend de divers facteurs tels que l'affinité de l'adsorbant utilisé, sa surface spécifique, le pH, la concentration en phosphore dans l'effluent et le temps de contact. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) C'est un procédé particulièrement adapté pour les effluents très peu concentrés en comparaison aux procédés biologiques et chimiques et donc pour les grands volumes tels que les eaux de lacs et eaux urbaines.

En plus des phénomènes d’adsorption, les matériaux utilisés peuvent avoir des propriétés supplémentaires telles que l’amorçage de la cristallisation/précipitation du phosphore par nucléation, ou encore l’échange d’ions, l’échange de ligand ou des interactions électrostatiques.

Une liste de sorbants est reprise dans le Tableau III-1. On retrouve parmi eux : des cendres (laitier d’aciérie), du biochar, de la diatomite, des zéolites, permettant d’atteindre plus de 90% d’élimination du phosphore. (Zheng *et al.*, 2023) Cependant, (Melia *et al.*, 2017) indiquent que les matériaux organiques utilisés pour la sorption du phosphore nécessitent un prétraitement par manque de sites d’adsorption (liaison anionique). Les modifications de surface peuvent largement améliorer la capacité de rétention. La capacité des biochars à adsorber le phosphore est liée à la présence de magnésium, calcium et fer dans leur composition, qui doivent être ajoutés pour présenter une capacité d’adsorption suffisante. (Melia *et al.*, 2017)(Vu *et al.*, 2023) Cependant, la réutilisation de ce type de matériaux n’est pas très bonne. Le surcoût lié au prétraitement rend cette application encore moins rentable. (Melia *et al.*, 2017) Le laitier issu d’aciéries contient des oxydes métalliques (CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) idéaux pour immobiliser le phosphore. Généralement cet adsorbant est utilisé plutôt pour l’élimination que pour la récupération du phosphore, et est ensuite mélangé à de l’asphalte pour immobilisation. (Vu *et al.*, 2023) Les cendres issues de l’incinération de matériaux organiques sont une solution optimale pour la récupération du phosphore. Par exemple les cendres de l’algue *Posidonia Oceanica* ont une efficacité de sorption de 58 mg<sub>P</sub>/g.(Photiou and Vyrides, 2021) A noter que les auteurs ont également évalué le pouvoir fertilisant du matériau obtenu via l’index de germination, relatif au pourcentage de semences qui ont germé et à la croissance des racines, ils ont mis en évidence la présence de composés néfastes à la croissance des plantes (index < 50%) qui sont retenus dans l’adsorbant et relibérés ensuite après épandage. D’après (Melia *et al.*, 2017), le potentiel d’utilisation du phosphore adsorbé comme amendement n’a pas encore été suffisamment étudié.

L’utilisation de matériaux adsorbants pour l’élimination et la récupération du phosphore pour une utilisation directe comme amendement du sol peut se réaliser à condition que le matériau adsorbant soit économique et présente une affinité pour le phosphore sans retenir les autres contaminants. Si des modifications sont nécessaires pour atteindre ces critères, le coût et la complexité des traitements supplémentaires doivent être pris en compte. Peu de matériaux efficaces en tant qu’adsorbants pour le phosphore sont également adaptés à une application directe sur les terres agricoles. Les déchets sont une option intéressante en raison de leur coût faible (voire nul) et de leur disponibilité, mais ils entraînent des coûts liés à la conformité réglementaire. De plus, les matériaux présentant une forte affinité pour le phosphore peuvent avoir un potentiel minimal de désorption et donc de libération du phosphore (et sont donc uniquement adaptés à l’élimination). En effet, une sorption efficace est souvent obtenue grâce à des teneurs élevées en fer ou aluminium, ce qui peut limiter la solubilisation du phosphore dans le sol ou être toxique dans les environnements aquatiques. D’autres problèmes liés à la sorption du phosphore provenant des eaux usées incluent l’adsorption de composés toxiques contenant des métaux lourds ou métalloïdes, ou d’autres anions qui font concurrence au phosphore pour les sites d’adsorption. La récupération sélective du phosphore devrait donc être prioritaire pour tout processus de récupération. Par exemple, un matériau composé de zinc et d’aluminium s’est montré très sélectif envers le

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 51 sur 120

phosphore dans des solutions complexes mais la recyclabilité, l'utilisabilité ou le coût n'ont pas été discutés. (Melia *et al.*, 2017)

Pour que de nouveaux procédés de traitement utilisant des sorbants puissent être intégrés dans les stations d'épuration des eaux usées, il est nécessaire d'évaluer leur efficacité à différentes concentrations de phosphore ainsi que le potentiel d'utilisation finale de ces matériaux. Cela inclut la biodisponibilité effective du phosphore, sa libération dans le sol en tant qu'engrais ou amendement du sol, ainsi que son potentiel de régénération, c'est-à-dire sa réutilisation après la désorption du phosphore et sa récupération distincte. La sorption du phosphore reste toutefois dans certains cas une option flexible, efficace et potentiellement rentable, que ce soit comme une alternative moins coûteuse aux technologies de cristallisation ou comme une technologie additionnelle montrant un potentiel amélioré d'élimination et de récupération du phosphore. (Melia *et al.*, 2017)

### III-6.2.1. *Sous-produits industriels et adsorbants naturels*

De nombreux sous-produits industriels peuvent être utilisés pour l'élimination du phosphore par adsorption, notamment les boues rouges riches en aluminium, les scories de fours, les résidus d'aciérie, les cendres volantes et autres cendres provenant des centrales électriques. De plus, divers matériaux naturels et semi-naturels peuvent également être utilisés en tant qu'adsorbants et supports filtrants pour le phosphore dans les eaux usées en raison de leur abondance et de leur avantage économique. Certains matériaux filtrants, présentant un pH élevé et une teneur élevée en calcium, ont généralement une capacité d'élimination du phosphore plus élevée. Les teneurs en fer, en aluminium et en autres minéraux de ces adsorbants jouent également un rôle important dans l'élimination du phosphore par précipitation, attraction électrostatique et complexation de surface. (Zheng *et al.*, 2023)

### III-6.2.2. *Oxyhydroxydes métalliques*

Les oxydes et hydroxydes métalliques et leurs composites présentent des performances d'adsorption idéales pour l'élimination du phosphore. En raison de leur affinité élevée et de leur abondance relative, les oxyhydroxydes à base d'aluminium, de calcium, de fer et de magnésium ont été identifiés comme les adsorbants les plus prometteurs. Les oxyhydroxydes de terres rares tels que le lanthane, le cérium et le zirconium ont également une forte affinité pour le phosphore dans l'eau, mais leur coût et leur faible abondance par rapport aux métaux plus courants les défavorisent.

Les oxydes binaires (constitués d'oxydes de deux métaux) et les hydroxydes/oxydes doubles lamellaires (feuilletés d'oxydes ou d'hydroxydes séparés par des couches d'anions) permettent des interactions multiples, amplifiant ainsi l'adsorption du phosphore dans l'eau. Par exemple, les oxydes binaires Zr-Fe ont montré une capacité d'adsorption de phosphore nettement supérieure aux oxydes de zirconium ou de fer seuls, attribuée à l'augmentation du point de charge nulle (plus forte attraction électrostatique des anions), de la surface spécifique et du groupe hydroxyle de surface. Une étude a permis d'identifier que

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 52 sur 120

les hydroxydes doubles lamellaires ZnFeZr et CaZnFeZr présentaient le meilleur potentiel d'élimination et de récupération du phosphore.

Les adsorbants poreux modifiés par des oxyhydroxydes métalliques, tels que des zéolithes, de la silice poreuse et des minéraux argileux, sont apparus comme des solutions prometteuses pour l'adsorption du phosphore. Leur synthèse implique généralement des traitements acides et thermiques, suivis de l'imprégnation métallique, permettant d'obtenir une structure mésoporeuse ou microporeuse ordonnée, une surface spécifique élevée, et des sites de sorption adaptés au phosphore. La récupération de ces matériaux peut être réalisée au moyen de séparateurs magnétiques. Divers adsorbants magnétiques, tels que ceux contenant de la magnétite, du ferrate de zirconium, du fer carbonyle et des oxydes de fer, ont été étudiés pour leur capacité d'adsorption et de récupération du phosphore

La désorption du phosphore de ces matériaux peut être réalisée par l'élution de solutions salines, d'agents complexant, d'acides ou de bases, et permettent de restaurer les sites d'adsorption du phosphore après chaque cycle d'application. L'hydroxyde de sodium est particulièrement utilisé. Après la régénération de ces matériaux, la solution enrichie en phosphore peut être soumise à un traitement générant des précipités tels que la struvite, le phosphate de calcium et l'hydroxyapatite. Il est important de souligner que les oxydes/hydroxydes métalliques et leurs adsorbants dérivés présentent une efficacité de régénération et de réutilisation souvent inférieure à celle d'autres matériaux. Par exemple, bien que les concentrations en calcium et en magnésium dans les adsorbants puissent améliorer l'élimination du phosphore, elles sont également associées à une réduction de la désorption du phosphore, limitant ainsi leur capacité de réutilisation (et de récupération du phosphore). Malgré le fait que le lavage acide puisse désorber le phosphore de manière plus importante, la dissolution des composants métalliques peut compromettre les sites d'adsorption de surface du phosphore, entraînant une diminution de la réutilisabilité de l'adsorbant. (Zheng *et al.*, 2023)

### III-6.2.3. Matériaux carbonés

Les adsorbants à base de carbone, tels que le charbon activé, le biochar et les adsorbants basés sur du biochar, ont été étudiés pour traiter et récupérer le phosphore des eaux usées. Bien que le charbon activé soit couramment utilisé pour éliminer des contaminants contenus dans l'eau, sa capacité d'adsorption du phosphore est limitée en raison de sa surface généralement chargée négativement. Le biochar, en tant que matériau carboné peu coûteux avec des minéraux abondants, présente une meilleure capacité d'adsorption du phosphore que le charbon activé.

La production de biochar est réalisée généralement par pyrolyse de résidus agricoles, de boues de stations d'épurations et d'autres biomasses dans des conditions d'oxygène limité. Même si le biochar et le charbon activé ont des matières premières similaires et des méthodes de fabrication similaires, le biochar n'est pas activé et est donc fabriqué à une température plus basse, le rendant cinq fois moins cher que le charbon activé commercial. La composition minérale du biochar, notamment sa teneur en cendres, joue un rôle déterminant dans l'adsorption du phosphore. D'ailleurs, des « biochars modifiés » ont été développés par ajout de minéraux tels que du calcium, du magnésium, de l'aluminium, du fer,

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 53 sur 120

du lanthane et du cérium, qui ont une forte capacité de liaison du phosphore dans l'eau, qui servent de sites d'adsorption du phosphore dans sa structure poreuse.

En raison du coût élevé de ce type de procédé, la récupération directe du phosphore à partir de l'effluent d'une station d'épuration des eaux usées n'est toujours pas économiquement réalisable. Dès lors, la production d'adsorbants à partir de matériaux résiduels peu coûteux, tels que les résidus agricoles, représenterait une méthode durable et économique pour réduire potentiellement les coûts du procédé d'adsorption du phosphore. De nombreuses recherches sont réalisées sur ces adsorbants à base de biochar notamment pour des applications telles que l'amendement du sol et le stockage du carbone. Certaines études ont montré que des biochars chargés de magnésium et d'aluminium peuvent éliminer le phosphore des eaux usées, et que le biochar saturé peut ensuite libérer du phosphore. Des recherches sont nécessaires pour surveiller les effets à long terme des adsorbants sur les sols. (Zheng *et al.*, 2023)

#### III-6.2.4. Nanomatériaux

Certains matériaux peuvent former des particules avec une taille variant de 1 à 10 nm, ce qui leur confère une capacité d'adsorption élevée pour le phosphore. Ils lient le phosphore principalement par complexation de surface, mais une agrégation de particules peut également se produire en encapsulant des espèces de surface adsorbées dans le matériau. Par exemple, l'argile d'allophane<sup>17</sup> forme des particules variant de 3 à 3,5 nm, avec une surface spécifique de 900 m<sup>2</sup>/g. L'allophane élimine efficacement le phosphore sur une large gamme de concentrations et est recommandé comme nanomatériau économique et respectueux de l'environnement pour récupérer le phosphore à partir des flux de déchets. D'autres nanomatériaux utilisés pour récupérer le phosphore comprennent l'oxyde de cérium, l'oxyde de fer et la magnétite. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) (Karunanithi *et al.*, 2015)

---

<sup>17</sup> L'allophane est un constituant minéral aluminosilicaté des sols sur matériaux volcaniques, typiquement de la roche volcanique.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 54 sur 120

Tableau III-2 - Absorbants pour la capture du phosphore (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022) (Photiou and Vyrides, 2021)\* (Melia et al., 2017)\*\* (Karunani-thi et al., 2015)\*\*\*

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Concentration initiale (mg L <sup>-1</sup> )	Efficacité de sorption (mg g <sup>-1</sup> )	Index de germination	Caractéristiques
Zeolite enduit de sulfate en poudre**				111,5		Amélioration de la capacité d'adsorption par un revêtement de sulfate
Hydroxyde de lanthane**				107,5		Grande surface spécifique (153,3 m <sup>2</sup> /g), performances stables à divers pH
Échantillons d'amas d'aluminium***	148 - 274			83		
Cendres volantes	0,53	11,5	80	71,87		
Cendres volantes***	0,53			71,87		
Cendres de Posidonia oceanica*			1532	58	77,8 - 108,6 %	À partir de substrat synthétique KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Alumine activée enduite de sulfate**				49,7		Amélioration de la capacité d'adsorption par un revêtement de sulfate
Akaganéite***	330			49		
Hydrotalcite synthétique***	-			47,3		
Nanoparticules d'oxyde binaire Ce-Zr**				36,6		Performances variables en fonction des propriétés des nanoparticules
Oxyde binaire fer zirconium	339	5,5	200	33,4		
Oxyde binaire Fe-Zr***	339			33,4		
Matériaux à base de ciment**				30		Contenu élevé en Si, Ca, Al et Fe, précipitation principalement avec le Ca
ZrO <sub>2</sub> mésoporeux	232	6,7–6,9	–	29,7		
ZrO <sub>2</sub> mésoporeux***	232			29,7		

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Concentration initiale (mg L <sup>-1</sup> )	Efficacité de sorption (mg g <sup>-1</sup> )	Index de germination	Caractéristiques
Hydrotalcite en poudre**				26,1		
Terre de diatomées	24,77	2–5	40	10,2 (pH=4), 1,7 (pH=8,5)		
Goethite***	-			24		
Okara chargé de zirconium**				14,4		Élimination rapide du phosphate, adsorption testée sur une large gamme de concentrations
Cendres de Posidonia oceanica*			287	13,8	< 50%	Réalisé sur du lixiviat de boue de digestion anaérobie
Alumine activée	230–300	5,5	–	13,8		
Oxyde d'aluminium***	230 - 300			13,8		
Oxyde binaire magnétique Fe-Zr**				13,7		Incorporation de Fe permettant une récupération magnétique, échange d'ions de Zr
Biomatériaux céramiques de coquilles de Saint-Jacques**				13,6		Mélange de coquilles de Saint-Jacques, montmorillonite et amidon
Nanoferrites bimétalliques**				13,5		Fabrication à partir de boues industrielles, taux d'adsorption rapide
Silice magnétite aminée**				>13		Adsorbant magnétique, adsorption maximale à pH 3,0
Coquilles d'œuf *calcinées			196	12,7	123,6 %	A partir de substrat synthétique KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Sepiolite riche en Ca	231	3–6	800	9,04		
Oxyde de fer	47,9	3,3	20	8,6		
Oxyde de fer***	47,9			8,6		
Bauxite	–	3,2-5,5	10	6,73		
	6,8	5,9	40	0,61		
Lanthane-dopé vésuvianite ***	-			6,7		
	–	7	20	4,76		
Calcite	0,98	2-8	50	1,82		

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Concentration initiale (mg L <sup>-1</sup> )	Efficacité de sorption (mg g <sup>-1</sup> )	Index de germination	Caractéristiques
		10,5-12	100	19,0 (pH=12)		
Calcite***	0,98			1,82		
Cendres de Posidonia oceanica*			23,1	1,08	96,7 – 111 %	Réalisé sur un effluent de digestion anaérobie
Calcaire	7,4 570	7,8	40 30	0,68 1,09		
Apatite	530	–	30	0,41		
Fluorapatite	480	–	30	0,37		
Zéolite (clinoptiolite)	13,83	6	50	0,37		
Zeolite***	13,83			0,37		
Kaolinite	3,66	2	50	0,32		
Kaolinite ***	3,66			0,32		
Hydroxyapatite	720	–	30	0,31		
	580	–	30	0,28		
Bentonite	84,98 31,7	8-10 4-6	50	0,28 0,5		
Bentonite ***	84,98			0,28		
Boue rouge	22,71	5,5	50	0,23		
Boue rouge ***	22,71			0,23		
Cendres de charbon bitumineux	96,9	9,5	5–40	0,004 – 0,081		
Cendres de charbon***	96,9			0,004 – 0,081		
Cendres de lignite	27,7	11,6	950–1500	0,019 – 0,029		
Cendre de lignite***	27,7			0,019 – 0,029		



### III-6.3. Echange d'ions

L'échange d'ions est une technologie prometteuse pour l'élimination et la récupération du phosphore car le processus est réversible et les matériaux peuvent donc être réutilisés. La plupart des résines échangeuses d'ions commerciales sont constituées de polymères réticulés tels que le polystyrène, l'alginate de sodium et le chitosan. La surface de ces polymères peut être modifiée avec des groupes fonctionnels chargés positivement (amines généralement) pour retenir les ions phosphates par échange d'ions. Les solutions concentrées récupérées lors de la régénération des résines permettent ensuite de récupérer de la struvite de haute qualité par précipitation.

L'efficacité d'élimination du phosphore est très élevée, pouvant atteindre des concentrations aussi faibles que 0,02 mg/L. (Petzet and Cornel, 2013)

L'incorporation de nanoparticules d'oxydes métalliques hydratés dans des résines permet d'obtenir une résine hybride d'échange d'anions (HAIX) avec une très bonne sélectivité et capacité de sorption du phosphore dans l'eau. Des résines commerciales HAIX ont déjà été utilisées pour éliminer et récupérer le phosphore dans les eaux usées municipales, l'urine et les eaux de surface contenant une concentration élevée en matière organique.

La faisabilité de l'utilisation de colonnes d'échange d'anions pour éliminer le phosphore des eaux usées municipales a été confirmée dans plusieurs études. De plus, la récupération du phosphore à partir de ces colonnes peut être réalisée avec jusqu'à 50 cycles d'adsorption-désorption. Cependant, l'échange d'ions est toujours considéré comme une technologie de traitement coûteuse selon (Zheng *et al.*, 2023).

Bien que la récupération directe du phosphore à partir des eaux usées soit confrontée à certains défis techniques et économiques, la récupération du phosphore à partir des résines saturées par désorption suscite beaucoup d'intérêt de recherche. Les échangeurs anioniques fortement basiques et les résines HAIX commerciales atteignent souvent une réutilisabilité relativement élevée avec une désorption de 90 à 95% du phosphore par une solution de NaOH. Un système d'échange d'ions électro assisté a été développé pour la récupération du phosphore à partir des eaux usées. Un échangeur d'anions et un échangeur de cations ont été appliqués en série pour éliminer et récupérer le phosphore et le calcium, respectivement. Ce type de procédé, similaire à l'électrodialyse, permet de former deux flux à pH différents, facilitant la récupération de ces composés. Il est à noter que la production sur site d'acide et de base avec de l'électricité peut économiser 40% des coûts par rapport à l'achat en vrac de produits chimiques pour la régénération par échange d'ions. En termes de performance de récupération du phosphore, le processus d'élimination et de régénération par échange d'ions a permis de multiplier la concentration initiale de phosphore par cinq. Plus de 95% du phosphore peut être récupéré sous forme d'hydroxyapatite en mélangeant simplement les deux flux obtenus à pH différent. (Zheng *et al.*, 2023) (Cornel and Schaum, 2009) (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 58 sur 120

### III-7. Technologies adaptées à des flux organiques spécifiques

#### III-7.1. Récupération du phosphore à partir du lisier et fumier

L'extraction directe par voie humide est une méthode alternative pour récupérer le phosphore à partir de déchets solides bruts sans traitement thermique. Ce procédé est également appelé "quick wash" et a été développé pour l'extraction et la récupération du phosphore à partir de déjections de volaille et de fumier. Les produits issus de ce traitement sont un résidu lavé appauvri en phosphore et un concentré de phosphate pouvant être utilisé comme engrais.

En effet, la lixiviation du phosphore du fumier à l'aide d'acide est une technique efficace permettant d'en récupérer jusqu'à 80% d'après (Schoumans et al., 2015).

Ce procédé se déroule en trois étapes :

- 1) Extraction du phosphore : la fraction principale (60 à 90 %) du phosphore contenu dans les déjections d'animaux est sélectivement extraite par des réactions d'hydrolyse à l'aide d'acides minéraux ou organiques. Le mélange de déjection et de solution d'extraction est agité à un pH de 3 à 5. Ensuite, le résidu lavé est précipité pour éviter une oxydation et une digestion inutile du carbone et de l'azote. À cette étape, un extrait liquide contenant des solides en suspension et du phosphore soluble est obtenu.
- 2) Récupération du phosphore : le phosphore est précipité en ajoutant de la chaux (pH 9-11)
- 3) Amélioration de la récupération du phosphore : un flocculant organique est ajouté pour améliorer la précipitation et la concentration en phosphore dans le précipité. La boue riche en phosphore est utilisée comme engrais, tandis que la phase liquide est recyclée

L'avantage de cette procédure par rapport au prétraitement thermique est la faible teneur en métaux lourds dans le produit de phosphate et la préservation du carbone et de l'azote dans le résidu lavé à l'acide. Le résidu solide lavé a un rapport N:P plus élevé que les déchets bruts initiaux, ce qui rend le résidu lavé plus efficace pour les cultures avec deux nutriments.

La production de biochar à partir de fumier de porc par pyrolyse est une méthode également efficace pour la récupération du phosphore à partir du biochar et des acides minéraux. Dans ce procédé, 92 à 97 % du phosphore présent dans le fumier de porc se retrouve dans le biochar. À partir de ce dernier, 90% de phosphore est extrait (dont 60 à 75 % sous forme de phosphate) en utilisant une solution d'acide sulfurique à 0,2 M (50:1 L/S). À noter que la consommation énergétique peut être importante si les matières ne sont pas suffisamment sèches. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

#### III-7.2. Récupération du phosphore à partir des déchets d'abattoirs

Les farines animales (viande et os) sont un sous-produit important des abattoirs. Elles contiennent environ 8 % d'azote, 5 % de phosphore, 1 % de potassium et 10 % de calcium. Les matières premières utilisées pour leur production peuvent varier, mais le principe reste le même : les restes d'animaux sont

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 59 sur 120

d'abord broyés, stérilisés, séparés de la graisse, et finalement, après broyage, une fine farine est produite.

Les farines étaient autrefois utilisées pour l'alimentation animale et directement comme engrais organique, mais en raison de la possibilité de transmission de l'encéphalopathie spongiforme bovine chez les ruminants, l'Union Européenne a strictement interdit l'utilisation de résidus animaux comme matières premières dans l'industrie alimentaire et d'alimentation animale. Cependant, l'utilisation comme engrais pour les cultures en plein champ dans l'Union Européenne est autorisée, mais son utilisation complète comme engrais organique dans la production de légumes est limitée en raison de la crainte d'intoxication par la chaîne alimentaire, car il existe une possibilité que des traces de farine de viande et d'os contaminée puissent subsister sur le produit.

L'une des utilisations possibles des sous-produits de l'abattage (y compris la farine de viande et d'os) est la pyrolyse. Les cendres après combustion contiennent environ 15 à 16,5 % de phosphore (P) et 29,5 à 33 % de calcium (Ca), en fonction des conditions de combustion. Les principaux composants des cendres après combustion sont : l'hydroxyapatite, le phosphate de calcium ainsi que de petites quantités de sodium, de potassium et de magnésium. Ce produit est pratiquement exempt de métaux lourds, contrairement au minerai naturel ou aux cendres de boues de stations d'épuration. Ces cendres peuvent être utilisées dans l'industrie chimique pour la production d'acide phosphorique et de ses dérivés.

Ces cendres peuvent également être utilisées pour éliminer le phosphore des eaux usées. L'élimination du phosphore peut être réalisée dans une large gamme de pH en une heure, atteignant une capacité d'élimination d'environ 11,5 mg/g. Les principaux mécanismes d'élimination du phosphore peuvent être expliqués par la précipitation de l'hydroxyapatite en raison de l'effet de nucléation. Après le traitement des eaux usées, la teneur en phosphore dans les cendres a augmenté de 13,48 % à 16,18 %. (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022)

#### IV. ETUDE DE CAS

Comme décrit précédemment, les techniques de récupération du phosphore pour les eaux usées industrielles ou urbaines peuvent être appliquées à différents endroits du procédé : à partir de la phase liquide (de l’effluent, des boues digérées, ...), de la phase solide (boues brutes ou digérées) ou des cendres de boues. En général, 90% de la charge en phosphore se retrouve dans les boues de station d’épuration disposant d’une technologie EBPR, d’où l’intérêt de se diriger vers une récupération à partir de celles-ci (par digestion, dissolution, incinération, etc). Pour la majorité des procédés se basant sur la récupération du phosphore à partir de la phase liquide (filtrat de digestion anaérobie par exemple), il semblerait qu’une concentration minimale en phosphore (sous forme de phosphate) égale à 50-60 mg/L soit requise pour que le procédé soit rentable. (Desmidt *et al.*, 2015)

La plupart des techniques se basent sur la récupération du phosphore par cristallisation après avoir concentré et extrait le phosphore (lixiviation des boues digérées par exemple).

Le schéma repris à la Figure IV-1 montre la proportion des différentes installations de récupération du phosphore en fonction des technologies commerciales considérées entre 1997 et 2019.

Le Tableau IV-1 reprend une liste des technologies commerciales identifiées pour récupérer le phosphore et le ou les substrats qu’elles peuvent utiliser.

Le Tableau IV-2 reprend l’ensemble des technologies permettant de récupérer le phosphore en fonction des matières premières considérées (eaux usées, boues, cendres de boues, ...). Celles-ci sont classées par degré de maturité, allant de la disponibilité commerciale à l’étude à l’échelle du laboratoire. Enfin, le Tableau IX-1 en Annexe reprend des informations complémentaires sur les installations existantes ou prévues.

Les sections suivantes reprennent une description plus détaillée des procédés les plus utilisés et notamment ceux repris dans le graphique de la Figure IV-1.

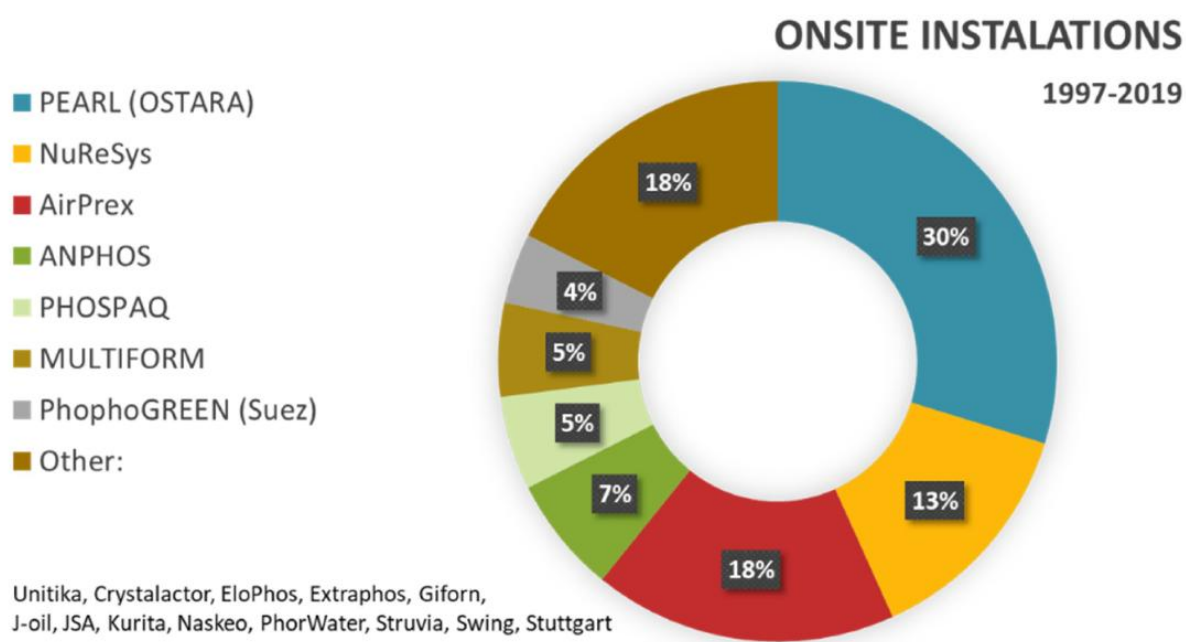


Figure IV-1 – Proportion d’installations de récupération du phosphore à partir d’effluents d’eaux usées en fonction des technologies commerciales utilisées, entre 1997 et 2019 à l’échelle mondiale (Witek-Krowiak et al., 2022)

Tableau IV-1 - Substrat considéré pour chaque technologie. Adapté de (Global Water Research Coalition, 2019).<sup>18</sup>

Technologie	Substrat						
	Eaux brutes	Digestat non déshydraté	Phase aqueuse du digestat	Phase aqueuse des boues brutes pré-traitées	Boues brutes ou digérées (déshydratées)	Cendres des boues	Intermédiaires*
AD-HAP			x				
AirPrex		x					
AMS Technologies						x	
ANPHOS			x				
Anuvia Plant Nutrients					x		
Aqua Reci		x					
Ash Dec					x	x	
Ash2Phos						x	
CalPrex				x			
CleanMAP							x
Crystalactor			x				
EcoPhos						x	
EkoBalans					x		
EloPhos		x					
ePhos			x				
EuPhoRe					x		
EXTRAPHOS®		x					
Fix-Phos		x					
Flashphos					x		
HAIX				x			
HTCycle					x		
ICL						x	x
J-OIL							
JSA							
Kemira	?						
Kubota process					x		
KURITA	?				?		
Kyowa Hakko	?						
LeachPhos						x	
LysoGest					x (b. brute)		
LYSTEK					x (b. brute)		
MagPrex			x				
Mephrec					x	x	
METAWATER						x	
Mobile plant			x				
Multiform (PEARL Fx)			x	x (si MultiWas)			

<sup>18</sup> Les flux aqueux sont représentés en bleu, les flux solides (déshydratés) en jaune, les flux mixtes non déshydratés en orange et les cendres et autres flux spécifiques en gris. \*Les flux intermédiaires correspondent à des flux riches en phosphore obtenus lors d'un premier traitement.

Technologie	Substrat						
	Eaux brutes	Digestat non déshydraté	Phase aqueuse du digestat	Phase aqueuse des boues brutes pré-traitées	Boues brutes ou digérées (déshydratées)	Cendres des boues	Intermédiaires*
NASKEO			x				
Nippon PA						x	
NuReSys		x	x	x			
NutriTec® (Sustec, DMT)			x				
OFMSW & BNR			(x)	(x)			
PAKU					x		
Parforce						(x)	x
PEARL®			x	x (si WASSTRIP)			
PHORWater					x (b. brute)		
PHOS4green					x	x	
Phos4Life						x	
PhosForce					x (b. brute)		
Phosnix (Unitika)			x				
PHOSPAQ + An-namox			x				
PHOSPHIX	?		?	?			
PhosphoGREEN (SUEZ)			x	x			
PhosphoReduc LLC	?						
Phostrip Process	Boues activées non EBPR						
PHOXNAN					x (b. brute)		
Polonite & Sorbulite	x						
P-RoC			x				
QuickWash®		x			x		
Ravita	x						
RecoPhos						x	
RePeat					x		
REPHOS			x				
RIM-NUT Process	x (régénérat de résines)						
Rintoru®	x						
RSR (Recovered Sludge Re-sources)					x		
Sea-borne/Gifhorn		x			x		
SIMPhos			x	x			
Spodofos						x	
Struvia			x				
Stuttgart		x					
Susphos						x	x
Swing (Rephos-master)		x					
Tenova process						x	
Terra Blue Inc. USA	x						

**RESRECOVERY**

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 64 sur 120

Technologie	Substrat						
	Eaux brutes	Digestat non déshydraté	Phase aqueuse du digestat	Phase aqueuse des boues brutes pré-traitées	Boues brutes ou digérées (déshydratées)	Cendres des boues	Intermédiaires*
Terranova (HTC)					x		
TetraPhos®						x	
Thermphos						x	
Varcor		x			x		
ViviMag		(x)					
WASSTRIP					x (b. brute)		
<b>total</b>	<b>11</b>	<b>11</b>	<b>20</b>	<b>9</b>	<b>23</b>	<b>18</b>	<b>4</b>



*Tableau IV-2 – Ensemble des technologies permettant de récupérer le phosphore en fonction des substrats considérés. [1] (Ryan, 2016), [2] (Witek-Krowiak et al., 2022), [3] (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017), [4] (Chrispim, Scholz and Nolasco, 2019), [5] (Phosphorus Platform, no date), [6] (European Sustainable Phosphorus Platform, 2023), [7] (Desmidt et al., 2015), [8] (Pikaar et al., 2022), [9] (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022), [10] (Global Water Research Coalition, 2019), [11] (Melia et al., 2017), [12] (Schoumans et al., 2015), [13] (Vu et al., 2023), [14] (Ohtake and Tsuneda, 2018), [15] (Kabbe, 2023), [16] (Suez, no date)*

Nom commercial	Fournisseur	Substrat	Produit final	Procédé	Réactifs	Taux de récupération par rapport à P entrant dans la STEP	Efficacité de récupération	Maturité
<b>AD-HAP</b>	Hitachi Zosen	Phase aqueuse du digestat	Hydroxyapatite	Récupération du phosphore des eaux usées sous forme d'hydroxyapatite de calcium. Le chlorure de calcium ou la chaux sont utilisés comme agents précipitants.	CaCl <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub>		72% [9]	Non disponible (2022)
<b>AirPrex</b> Voir aussi IV-1.2	CNP	Digestat non déshydraté	Struvite	Aération des boues digérées pour éliminer le CO <sub>2</sub> et augmenter le pH, ajout de sels de Mg ; Cristallisation, précipitation et séparation	Floculant, MgCl <sub>2</sub>	7,2% [1], 10-50% [2], 7 - 22% [2], 5 à 25% selon [3], et 50% [2] (si prétraitement par hydrolyse), 10-25% [4], 10-20% [6]	90-95% [8] [12], 80-90% élimination [7] [2]	Technologie disponible commercialement
<b>AMS Technologies</b>	AMS Technologies	Cendres de boues	Acide phosphorique, Métaux lourds	Acidification, filtration du lixiviat, nanofiltration pour éliminer les métaux lourds	Acide		60% [8]	
<b>ANPHOS</b> Voir aussi IV-1.4	Colsen	Phase aqueuse du digestat + eaux riches en phosphates	Struvite (75% pureté)	Cristallisation, précipitation et séparation	MgO	10-15% pour les STEP et 90% pour l'industrie de la pdt [2], 80-90% (peu probable) [4]	80-90% [7] [9], 63-90% élimination [2]	Technologie disponible commercialement
<b>Anuvia Plant Nutrients</b>	Anuvia	Matières organiques (déchets de culture, fumier, lisier, déchets d'industrie alimentaire, boues de station d'épuration)	Engrais	La matière organique à laquelle est ajoutée des nutriments minéraux est transformée en une matrice organique permettant de fixer ces nutriments (biochar) ?				A l'arrêt (2023)

<b>Aqua Recl</b>	Chematur Engineering AB + Feralco AB	Digestat non déshydraté	Phosphate de calcium	Oxydation à l'eau supercritique. Lixiviation alcaline. Puis précipitation par ajout de calcium	Calcium (?), Base	40-60% [4]		
<b>Ash Dec</b> Voir aussi IV-3.1	Outotec	Cendres de boues et phase solide de boues (brutes ou digérées)	Phosphate de calcium (+Mg), Phosphate de calcium+sodium	Récupération par voie thermique 850-1000°C avec ajout de chlorures pour éliminer les métaux lourds. Selon [5], cendres mixées avec Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et NaHCO <sub>3</sub> et chauffé à 850-900°C pour former du CaNaPO <sub>4</sub> , les métaux lourds sont éliminés (50% Cd, 10% Pb, 50% As) et Cu et Zn peuvent être éliminés par ajout de chlorures.	MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98% [1], 85 ou 98% [4]	> 90% [7], 95-98% [9], > 95% [5]	Pilote, Echelle industrielle en Allemagne prévue
<b>Ash2Phos</b>	EasyMining	Cendres de boues	(Hydrogéné)phosphate de calcium (DCP), ou superphosphate ou phosphate de mono ammonium, FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>	Procédé par voie humide. Cendres dissoutes dans de l'acide chlorhydrique à 40°C, Patm. Les résidus (silicates) sont éliminés et valorisés en cimenterie tandis que le phosphore, le fer et l'aluminium sont séparés par précipitation/dissolution sélective. Elimination de plus de 96% des métaux lourds de l'effluent final par précipitation dans un gâteau de filtration.	HCl, base	>90% [4]	90-95% [9], > 85% [5] (alu 40% et fer 20%)	Pilote, Echelle industrielle prévue e 2025 et 2026
<b>Biocon</b>	RIT	Cendres de boues	Acide phosphorique	Echange d'ions				Démo (2016)
<b>Bio-Leaching</b>	Georg Fritzmeier	Boues digérées	Phosphate de calcium	Bactéries				Démo (2016)
<b>CalPrex</b>	CNP	Boues brutes déshydratées	Brushite, Struvite	Prétraitement des boues brutes pour accroître la récupération du phosphore par digestion anaérobie		50% [2] (si prétraitement par hydrolyse)		
<b>CAMBI/KREPRO</b>	Helsingbord wwtp	Boues digérées	Acide phosphorique	Lixiviation acide? Hydrolyse thermique selon [6]				Echelle industrielle
<b>CarboREM</b>	CarboREM	Boues digérées déshydratées	Sels de phosphates	Carbonisation hydrothermale, séparation liquide solide (hydrochar), dissolution du phosphore dans l'acide citrique, ajout de NaOH pour précipiter le phosphore et élimination des métaux lourds	Acide citrique ou acide chlorhydrique, NaOH		90-91%	Echelle industrielle
<b>CleanMAP</b>	EasyMining	Cendres de boues, et produits riches en phosphore	Phosphates d'ammonium, FeCl <sub>3</sub> et Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3	Purification des produits concentrés en phosphore				
<b>Crystalactor</b> Voir aussi IV-1.6	RoyalhaskoningDHV	Phase aqueuse du digestat + eaux riches en phosphates	Phosphate de calcium, Struvite	Traitement des filtrats de boues digérées avec du MgCl <sub>2</sub> et stripping du CO <sub>2</sub> ou ajout de chaux. Du sable de quartz est ajouté comme agent de nucléation.	Sable, NaOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub>	10- 40 % [4]	70-80% [8] [7], 70-90% [9]	Technologie disponible commercialement
<b>EcoPhos (3 procédés)</b>	Prayon	Cendres de boues ou minerais de faible concentration	Hydrogénophosphate de calcium, phosphate de calcium ou	3 procédés réalisables par la même installation: Lixiviation acide (acide sulfurique (GetMoreP), acide chlorhydrique (EcoPhos DCP) ou acide phosphorique (PELP)) puis précipitation/cristallisation. Pour le procédé PELP: purification par échange d'ions et récupération de chlorure de fer et d'aluminium	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou HCl ou H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97% [1], 95 ou 80-85% [4]	95% [9], > 95% d'après [3]	Applications en laboratoire, pilote et industrielles (Applications

### RESRECOVERY

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 67 sur 120

			acide phosphorique						commerciales avec le minerai de phosphate et applications pilotes avec les cendres). Selon [5], pilote semi-industriel
<b>Ekobalans</b>	Ekobalans fenix	Boues brutes et déchets organiques	Struvite et engrais						Echelle pilote
<b>EloPhos</b>	Eliquo Stulz	Digestat non déshydraté	Struvite	Précipitation/cristallisation				95% [9]	Echelle pilote
<b>ePhos</b>	Fraunhofer	Phase aqueuse du digestat	Brushite						Plus en développement ou intégré à un autre procédé
<b>EuPhoRe</b>	EuPhoRe	Boues d'épuration déshydratées, biomasses (fumier, digestat, éventuellement compost). Biomasse riche en phosphore	Cendres phosphatées (mélangée avec métaux lourds et matière organique)	Processus thermo-chimique (1ère étape à 650–750 °C, 2ème étape à 900–1,100 °C), avec possibilité d'ajout de chlorures pour volatiliser des métaux lourds. Réutilisation de la chaleur pour sécher les boues	Chlorures			95% [9], > 95% [5]	Pilote (+2 à Echelle industrielle prévus)
<b>EXTRAPHOS (Budenheim)</b>	Budenheim	Digestat non déshydraté	Hydrogénophosphate de calcium	Précipitation/cristallisation	Ca(OH) <sub>2</sub>	40-60% [4]		50% [9]	Plus en développement ou intégré à un autre procédé
<b>Fix-Phos</b>	IWAR	Digestat non déshydraté	Phosphate de calcium, Calcium silicate hydrate	Ajout direct de particules de silicate de calcium hydraté dans la cuve de digestion, qui adsorbe le phosphore et contrôle la formation de struvite en réduisant la concentration en phosphore dans le digestat. Le phosphate de calcium et SCH peuvent être ensuite récupérés des boues délogées.	Particules de silicate de calcium hydraté			21-31% [1]	Echelle industrielle
<b>Flashphos</b>	Projet Européen	Boues déshydratées ou autre déchet organique contenant du phosphore	Phosphore blanc	Séchage + broyage puis gasification à haute température avec CaO pour éliminer les impuretés. Récupération d'un alliage métallique et d'un ciment	CaO				Pilote planifié
<b>HAIX ion exchange (LayneRT)</b>	Cranfield University	Boues secondaires traitées	Phosphate de calcium	Utilisation de résines échangeuses d'ions sélectives contenant des nanoparticules de fer ferrique hydraté avec une résine basique forte (ammonium quaternaire) dont la matrice est spécifique pour éliminer l'arsenic (propriétés similaires au phosphore). La soude est utilisée pour désorber les phosphates.	NaOH				Démonstration

HTCycle	IPI group	Boues avec 25-30% de matière sèche	Acide phosphorique, Struvite	Lixiviation de colonnes de charbon actif à l'aide d'acide sulfurique. L'ammoniac issu du strippage peut réagir avec le phosphore pour produire de la struvite ou du sulfate d'ammonium. Le charbon actif est spécifiquement produit par carbonisation hydrothermale.	H2SO4			
ICL	ICL group	Cendres d'incinération de boues (EBPR), Déchets d'animaux, sels de phosphates récupérés	Engrais	Mélange avec du minerai de phosphate dans le procédé de fabrication d'acide phosphorique (attaque acide). Les contaminants présents dans les cendres (métaux lourds, fer, aluminium) ne sont pas éliminés et sont dilués avec le minerai qui en contient moins.			100%	Echelle industrielle
J-OIL	J-Oil Mills Co.	Eaux usées ?	Hydroxyapatite	Récupération du phosphore des eaux usées par un processus de lixiviation acide (?)	Ca(OH)2			Non disponible
JSA	Japan Synthetic Alcohol Co.	Eaux usées ?	Hydroxyapatite	(?)	Ca(OH)2		75% [9]	Non disponible
Kemira	Kemira	Eaux usées	Phosphate de fer et d'aluminium	1) optimisation du traitement primaire et secondaire par dosage de polymère. 2) Ajout de coagulants de fer et d'aluminium mieux ajustés. 3) Séparation et post traitement	coagulants, polymères			Echelle industrielle
Kubota process	Kubota	Boues brutes ou digérées après déshydratation	Cendres riches en phosphore	Processus thermochimique à 1300 °C, Récupération du phosphore sous forme de cendres. Plus de 90 % du phosphore dans les scories est soluble dans l'acide citrique. 90% des métaux lourds volatilisés.			80% [9], 90% [5]	Echelle industrielle
KURITA	Kurita	Boues d'épuration, eaux usées	Struvite, Phosphate de calcium	Précipitation/cristallisation (?)				Non disponible
Kyowa Hakko	Kyowa Hakko Bio Corp.	Eaux usées	Hydroxyapatite	Précipitation/cristallisation (?)	Ca(OH)2		>90% [9]	Non disponible
LeachPhos	AIK Technik AG	Cendres de boues	Engrais ou acide phosphorique	Lixiviation acide			70,1% [1], 65-70 ou 70-80% [4]	Planifié (2015)
LysoGest	Eliquo Water&Energy B.V.	Boues brutes	Boues prétraitées pour la digestion anaérobie	Prétraitement des boues brutes pour accroître la récupération du phosphore par digestion anaérobie				Echelle industrielle
LYSTEK	Lystek	Boues non digérées, déshydratées, et autres déchets organiques	Boues utilisables en épandage ou envoyées en digestion anaérobie	Hydrolyse à faible température (75°C par injection de vapeur) avec ajout de base et mélange intense				Echelle industrielle
MagPrex	CNP	Phase aqueuse du digestat	Struvite	Précipitation/cristallisation				
Mephrec	KRN	Matière organique (et/ou? cendres de	Phosphates	Température de 2000°C pour oxyder la matière organique et réduire des métaux qui sont récupérés sous forme fondue. Les cendres sont utilisées comme fertilisant ne contenant pas de métaux toxiques (?)			80,5% [1], 65-70% [4]	Planifié (2015)

		boues de station d'épuration)						
<b>METAWATER</b>	Metawater Co.	Cendres de boues	Hydroxyapatite	Lixiviation basique (seulement 30% du phosphore est récupéré pour limiter la lixiviation des métaux lourds), filtration, précipitation puis immobilisation des métaux lourds dans les cendres restantes par ajout de sulfate de fer polyferrique.	NaOH Ca(OH) <sub>2</sub> , sulfate de fer polyferrique		< 30% [6]	Echelle industrielle
<b>Mobile plant</b>		Phase aqueuse du digestat	Sorbant enrichi en phosphates	Adsorption, agrégation, précipitation; Extraction du phosphore utilisant un agent bifonctionnel (hydrate silico-calcique amorphe) pour l'adsorption-agrégation.	hydrate silico-calcique amorphe		80% [9]	Application potentiellement commerciale dans de petites installations
<b>Multiform (PEARL Fx)</b>	Multiform Harvest	Eaux usées urbaines, eaux usées agro-industrielles	Struvite	Précipitation/cristallisation	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	80% [4]	80% [9], 85% élimination selon [2], 80% [8]	Industriel, Technologie disponible commercialement
<b>NASKEO</b>	Naskeo	Phase aqueuse du digestat	Struvite	Cristallisation, précipitation	MgO		85-90% [9]	Non disponible
<b>Nippon PA</b>	Nippon Phosphoric Acid	Cendres de boues d'épuration	Acide phosphorique	Procédé par voie humide	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
<b>NuReSys</b> Voir aussi IV-1.3	NuReSys	Effluent de digestion anaérobie (brut), effluents industriels (industries laitières, de la pomme de terre)	Struvite	Stripping CO <sub>2</sub> + Précipitation/cristallisation avec Mg à un pH de 8,1-8,3	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	10-15% [2], 15% [4], 10-20% [6], 30% si prétraitement	85% ([7] élimination selon [2]),80-96% [9]	Technologie industrielle disponible commercialement
<b>NutriTec (Sustec, DMT)</b>	Sustec DMT	Eaux usées concentrées, urine collectée séparément	Struvite et sulfate d'ammonium	Cristallisation, Séparation membranaire de l'ammoniac	MgCl <sub>2</sub>			Echelle industrielle
<b>OFMSW &amp; BNR</b>		Eaux usées et résidu de digestion anaérobie de la fraction organique des déchets solides municipaux	Struvite	Récupération du phosphore par un système en trois étapes qui combine la digestion anaérobie de la fraction organique des déchets solides municipaux, l'élimination biologique des nutriments et la cristallisation du phosphate sous forme de struvite.			70% [9]	Laboratoire, Pilote, Industriel
<b>PAKU</b>	Endev	Boues brutes déshydratées ou boues	Cendres pauvres en métaux lourds (6% P)	Séchage à 95% à l'aide de la chaleur générée par le procédé. Les condensats sont récupérés pour récupérer l'ammoniac. Les boues séchées sont ensuite incinérées à 850°C sans avoir besoin de carburant supplémentaire. Les				Echelle industrielle

		digérées déshydratées	dont 70% biodisponible) + sulfate d'ammonium	cendres sont séparées en, une fraction d'engrais et une autre qui va en décharge.				
<b>Parforce</b>	Parforce	Cendres d'incinération de boues, roche phosphatée ou autre matière secondaire	Acide phosphorique	1) digestion acide 2) Séparation par filtration 3) Fer et aluminium extraits par échange d'ions ou extraction par solvant si nécessaire 4) Electrolyse membranaire pour séparer le calcium, magnésium et métaux lourds dans une solution concentrée 5) Concentration de l'acide phosphorique résiduelle. 6) la solution contenant les métaux lourds est traitée par de la chaux précipitant les métaux. Elimination de plus de 99% des métaux lourds.	HNO3 HCl Ca(OH)2	10-20% [6], jusqu'à 60-70% si prétraitement	> 80%	Pilote batch (1 installation en cours de construction)
<b>PASH</b>	MEAB	Cendres des boues	Phosphate de calcium ou struvite	Lixiviation acide	Acide	80% [1], 65-70 ou 70-80% [4]	80%	Démo (2016)
<b>PEARL (+ WASS-TRIP)</b> Voir aussi IV-1.1	Ostara	Phase aqueuse du digestat + phase aqueuse des boues brutes prétraitées si WASS-TRIP	Struvite (99,6% de pureté)	Production de struvite par précipitation dans un réacteur à lit fluidisé	MgCl2, NaOH	11,8 [1], 10-15% [2], 10-30% [4] 30-40% si +WASS-TRIP, 10-20% [6]	80% [8], 85% [7], 85-95% [9]	Technologie disponible commercialement Rentable sur STEP > 150.000 EH
<b>PHORWater</b>	DAM	Boues avant digestion anaérobie	Struvite	Précipitation/cristallisation	MgCl2	10-20% [6]	>90% [9]	Pilote, Industriel
<b>PHOS4green</b>	Glatt	Cendres de boues d'épuration	Dihydrogénéphosphate de calcium, engrais	Récupération du phosphore par un processus en deux étapes (extraction avec de l'acide et des additifs suivie d'un processus de granulation continue par pulvérisation dans un lit fluidisé). Réaction des cendres avec de l'acide phosphorique pour rendre le phosphore plus biodisponible. D'autres éléments peuvent être ajoutés. Les métaux lourds ne sont pas éliminés.	H3PO4	jusu'à 90% [4]	100%	Pilote (grande installation commandée en 2021)
<b>Phos4Life</b>	Tecnicas Reunidas	Cendres d'incinération des boues d'épuration	Acide phosphorique, gâteau de silice, concentré de métaux lourds, FeCl3	Lixiviation des cendres, séparation solide/liquide, extraction par solvant, concentration par évaporation	Acide sulfurique			
<b>PhosForce</b>	Véolia	Boues brutes déshydratées	Brushite, Struvite	Prétraitement des boues brutes par digestion acidogène pour libérer des phosphates et précipiter de la brushite après séparation L/S puis suivi d'une digestion et d'une seconde séparation L/S et précipitation de struvite				
<b>PHOSIEDI</b>	KIT	Phase aqueuse des boues brutes (?)	Struvite	Cristallisation				Démo (2016)
<b>Phosnix (Unitika)</b> Voir aussi IV-1.7	Hitachi Zosen	Phase aqueuse du digestat	Struvite, hydroxyapatite	Précipitation/cristallisation	Mg(OH)2, NaOH	80-90% (peu probable)	90% [7], 80-90% [9]	Technologie disponible commercialement

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 71 sur 120

PHOSPAQ + Annamox	Pâques	Phase aqueuse du digestat	Struvite (75% de pureté)	Aération et stripping du CO <sub>2</sub> , ajout de MgO, cristallisation	MgO	10-15% [2], 70-95% (peu probable) [4]	80% ([8] et [7], élimination selon [2]), 70-95% [9],	Technologie disponible commerciale
PHOSPHIX	CleanTeQ	Effluents liquides avec phosphore soluble < 100 mg/l P-PO <sub>4</sub> , pH 6-8	Hydroxyapatite	Les phosphates sont sélectivement éliminés à < 0,1 mg/L par échange d'ions. Les phosphates sont désorbés à l'aide de soude riche en calcium dans un flux concentré. Le flux de régénérant récupéré est réutilisé pour la désorption, limitant la consommation de produits chimiques et la production de déchets	Soude caustique, et Ca(OH) <sub>2</sub>			Des essais à plus grande échelle sur site devraient commencer d'ici mars 2024
PhosphoGREEN (SUEZ)	Suez	Filtrat de digestion anaérobie des boues	Struvite	Précipitation/cristallisation par ajout de chlorure de magnésium dans un réacteur à lit fluidisé (injection d'air) puis séparation de la struvite	MgCl <sub>2</sub> , NaOH	10-15% [2], 10-20% [6], jusqu'à 40% [16], 45-50% si prétraitement (et pas d'utilisation de fer) [6]	90% [9] et [16], 80-90% élimination selon [2]	Technologie disponible commerciale
PhosphoReduc LLC		Eaux brutes?		Récupération de P par des systèmes de filtration passive, constitués d'une ou plusieurs unités de filtration remplies de matériau de filtration à base de fer et/ou de calcium.	Matériau de filtration à base de fer et/ou de calcium		70-100% [9]	Technologie disponible commerciale
Phostrip Process	MUTAG	Boues activées recirculées (procédé non-EBPR)	Phosphate de calcium	Récupération du phosphore sous forme de phosphate de calcium à partir de boues activées recirculées provenant d'installations non-EBPR. Les eaux usées enrichies en phosphore vont à un réacteur à lit fluidisé où la précipitation est réalisée à l'aide de chaux.	Ca(OH) <sub>2</sub>			Laboratoire, Pilote
PHOX-NAM/LOPROX		Boues brutes déshydratées	Acide phosphorique	Association d'une oxydation humide à basse pression à deux étapes de filtration membranaire. Température élevée et pression élevée dans des conditions acides (ajout d'acide sulfurique pour ajuster le pH à 1,5) pour l'oxydation des boues avec de l'oxygène pur. Les composants organiques et les polluants organiques sont oxydés. En raison du faible pH, le phosphore est principalement présent en solution sous forme de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> et H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . La première membrane utilise l'ultrafiltration pour séparer les solides, tandis que la deuxième membrane utilise la nanofiltration pour éliminer les ions métalliques.		40-50 [4]		Démo (2016)
Polonite & Sorbultite	Biotech	Eaux agricoles	Adsorbants riches en phosphore	Filtration sur des granules de CaO, SiO <sub>2</sub> , CaSiO <sub>3</sub> (polonite), le phosphore précipite autour des granules			100 mgP/g polonite	
PRISA	ISA	Phase aqueuse de digestion anaérobie	Struvite	Précipitation		40%, 10-25% [4]		Echelle pilote
P-RoC	CMM	Lisier, phase aqueuse des boues	Phosphate de calcium, silicate de calcium hydraté avec une teneur en P de	Procédé similaire au Crystalactor sans étape préliminaire complexe (stripping CO <sub>2</sub> et ajustement du pH).		10-30% [4]		Echelle pilote

**RESRECOVERY**

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 72 sur 120

			11 à 13% similaire au minerais de phosphore					
QuickWash	USDA	Fumier de vaille, fumier de porc ou de bovin, digestats, digestats de boues d'épuration, déchets de l'industrie alimentaire	Phosphate de calcium amorphe avec organiques (10 - 40%MS)	Solubilisation du phosphore à pH 3-5 avec acide (citrique ou chlorhydrique), séparation solide/liquide par décantation, précipitation du phosphate de calcium en augmentant le pH à 8-10 avec de la chaux, récupération par décantation. Polymère anionique ajouté (environ 7 mg/l) pour améliorer la décantation et la récupération du phosphate de calcium précipité	Acide citrique ou acide chlorhydrique, chaux, polymère anionique		> 95%	
Ravita	HSY	Eaux brutes	Acide phosphorique, coagulants Fe/Al, phosphate d'ammonium	1) Précipitation à l'aide de coagulants à base de fer ou d'aluminium, puis séparation. 2) Dissolution de concentré dans de l'acide phosphorique. 3) Extraction continue par solvant-solvant pour séparer les sels de fer et d'aluminium en solution (pouvant être recyclés comme coagulants) et l'acide phosphorique. 4) Combinaison avec la récupération de l'azote (stripping d'ammoniac issu de la déshydratation des boues secondaires) pour produire du phosphate d'ammonium.	Coagulants Fe/Al, acide phosphorique	>70% [5]		Echelle pilote
RecoPhos	EU	Cendres de boues	Acide phosphorique, Phosphore blanc	Cendres placées dans un four en carbone à 1300°C (1600 selon [9]), le phosphore est volatilisé et distillé en acide. Les cendres fondues sont récupérées		85% ou 100% [4]	jusqu'à 100%	Plus en développement ou intégré à un autre procédé
RePeat	Nijhuis Saur Industries	Fraction solide du digestat de lisier	Phosphate de calcium.	Traitement à l'acide sulfurique pour dissoudre le phosphore, séparation solide/liquide, puis ajout de chaux pour précipiter le phosphate de calcium.	Acide sulfurique, chaux			Echelle pilote
REPHOS	Remondis	Boues ou eaux	Struvite					Echelle industrielle
RIM-NUT Process		Eaux usées de régénération d'échange d'ions	Struvite	Échange d'ions, Précipitation	MgCl2	45-60% [4]		Echelle industrielle
Rintoru		Eaux usées	Phosphate de calcium	Adsorption sélective	Silicate de calcium amorphe		70-80% [9]	Echelle pilote
RSR (Recovered Sludge Resources)		Boue d'épuration déshydratée	PecuPhos : solution aqueuse	Solvant spécial pour ajuster le pH et assurer une déshydratation élevée de la boue (PecuLeach) pour extraire jusqu'à 75% du phosphore (et d'autres minéraux) des boues d'épuration déshydratées dans une solution aqueuse (PecuPhos)	Solvant spécial (PecuLeach)		Jusqu'à 75%	
Seaborne/Gifhorn Voir aussi IV-2.1	Seaborne	Effluent de digestion anaérobie et autres déchets organiques. Boues solides	Struvite, dihydrogénophosphate de calcium + Métaux lourds +	Lixiviation des boues. Acidification pour séparer les métaux lourds du phosphore. Précipitation de la struvite avec Mg(OH)2 et NaOH. Stripping de l'ammoniac	H2SO4, Na2S, NaOH, MgO, Flocculant	50% [2], 48,7% [1], 35-60% [4]	90% ([7], éliminé selon [2]), 40-60 ([9])	Echelle industrielle



			sulphate ammonium						
SEPHOS	TUD	Cendres de boues	Phosphate de calcium	Lixivition acide					Démo (2016)
SESAL-PHOS	TUD	Cendres de boues	Phosphate de calcium	Lixivition acide					Démo (2016)
SIMPPhos	Cirkel	Phase aqueuse du digestat de boues d'épuration, éventuellement après redissolution des phosphates.	Phosphate de calcium (jusqu'à 13% de P MS). 50 à 60% MS	Cristallisation du phosphate de calcium à partir de la liqueur de déshydratation au moyen d'un hydrate de silicate de calcium (CSH) spécifique appelé SIMPur, qui libère du SiO <sub>2</sub> / silicium et absorbe le phosphore, avec un ratio d'entrée SIMPur CSH:P de 7:1 dans le produit final.	SIMPur (hydrate de silicate de calcium), minéral CSH naturel tobermorite		90-95%		Pilote. Opération prévue en 2022 avec une capacité de 7,5 m <sup>3</sup> /h
Spodofos	ThermusP	Cendres d'incinération des boues d'épuration et de farine d'os, sels de phosphate précipités (struvite, phosphate de calcium...)	Phosphore blanc + Laitier à forte teneur en aluminium + Ferrophosphore	Réaction des cendres avec de l'aluminium provoquant une réaction "thermite" élevant la température à 1800°C. La consommation d'électricité est minimale et il n'y a pas de CO formé	Aluminium en poudre				Laboratoire
Struvia	Veolia	Phase aqueuse du digestat	Struvite	Ajout de sels de Mg, de NaOH jusqu'à un pH de 8-9, mélange rapide	MgSO <sub>4</sub> , NaOH	11,4% [1], 10-20% [6]	80-90% [7], > 85% [9]		Technologie commercialement disponible
Stuttgart	ISWA	Digestat non déshydraté	Struvite	Lixiviation, séparation des métaux lourds par complexation, précipitation	MgO, acide citrique, autre acide?	50% [2], 35-60 [4]	45 [1], 45-65% [9], 80-90% éliminé selon [2]		Démonstration (2015)
Susphos	Susphos	Cendres d'incinération de boues d'épuration, struvite. Planifié : autres matériaux riches en phosphate avec de faibles niveaux d'organiques, par exemple, la vivianite.	Acide phosphorique, ou mono-ou diammonium phosphate, sels d'aluminium et de fer	Les matières sont attaquées avec de l'acide sulfurique concentré. L'acide phosphorique résultant est purifié à l'aide d'un processus d'extraction par solvant organique, sans nécessiter d'échange d'ions ou de membranes.	Acide phosphorique				Pilote. Une usine à pleine échelle de 50 000 t/an est prévue aux Pays-Bas
Swing (Rephosmaster)	Swing Corp.	Boues digérées	Struvite	Précipitation/cristallisation	Mg(OH) <sub>2</sub>		30-40% [9]		Non disponible

RESRECOVERY

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 74 sur 120

Tenova process	Tenova	Cendres de boues d'épuration	Acide phosphorique	Extraction	HCl?			Essais en laboratoire et seulement quelques installations pilotes.
Terra Blue Inc. USA	Terra blue	Eaux usées d'élevage porcin	Phosphate de calcium	Récupération du phosphore à travers un système multi-étapes utilisant des polymères et des flocculants favorisant la coagulation des particules, suivi de la séparation des phases. L'azote ammoniacal est éliminé de la phase liquide à l'aide de bactéries adaptées aux eaux usées à forte charge	Flocculant, Ca(OH) <sub>2</sub>		88,5-92% [9]	Echelle industrielle
Terranova (HTC)	Terranova energy	Boues brutes ou digérées après déshydratation (EBPR)	Phosphate de calcium	1) hydrolyse hydrothermale à 175 °C, 20-25 bars. 2) Traitement acide des boues hydrolysées pour dissoudre le phosphore. 3) Séparation mécanique en "charbon" solide à faible teneur en P et filtrat liquide riche en P. 4) Précipitation du phosphate à partir du liquide pour produire un sel de phosphate de calcium.				Echelle industrielle
TetraPhos	Remondis	Cendres de boues d'épuration (EBPR)	Acide phosphorique (avec impuretés: Fe et Al) - Gypse - Sels de fer et d'aluminium - Résidus de cendres minérales	1) Les cendres sont lixiviées à l'aide d'acide phosphorique, solubilisant ainsi le phosphore et le calcium, mais pas la plupart du fer ni des métaux lourds. 2) Ajout de sulfure pour précipiter les métaux lourds et maximiser la proportion de ceux-ci qui restent dans les cendres lessivées (fraction solide). 3) Séparation solide-liquide. 4) À partir de la fraction liquide (acide phosphorique enrichi), le calcium est précipité sous forme de gypse, par addition d'acide sulfurique, et le gypse est séparé par filtration sous vide et lavage à l'eau. 5) L'acide phosphorique résultant est partiellement retrouvée à l'entrée du process. Puis le reste est purifié par échange d'ions et nanofiltration. 6) Concentration de l'acide 7) Régénération des résines pour produire des sels de fer et d'aluminium utilisés dans la step comme coagulants			>80% [9]	Echelle industrielle
Thermphos	Thermphos international B.V.	Cendres de boues de station d'épuration	Phosphore blanc	Récupération par voie thermique		85 ou 95% [4]	> 90 % [7]	Plus en opération (2015)
Varcor	SEDRON	- Lisiers - Boues d'épuration (avant ou après digestion anaérobie) - Flux de déchets organiques de l'industrie agroalimentaire	Engrais riche en carbone organique	Processus continu spécifique breveté de compression mécanique de vapeur (MVR), n'utilisant aucun produit chimique ajouté et offrant une grande efficacité énergétique. Cela sèche et assainit le matériau, évapore/récupère l'eau et élimine l'ammoniac en une seule opération. Les contaminants dans les matériaux d'entrée (par exemple, les produits pharmaceutiques, les PFAS dans les boues d'épuration) ne sont pas éliminés et sont transférés au produit d'engrais organique solide. Aux États-Unis, il s'agit de biosolides de classe A.				Echelle industrielle
ViviMag	Kemira	Digestat de boues d'épuration, avant déshydratation, provenant de stations d'épuration utilisant	Vivianite	Précipitation du phosphate de fer sous forme de vivianite, en réduisant le fer(III) en fer(II) dans des conditions anaérobies (digesteur), puis récupération de la vivianite par séparation magnétique. La vivianite peut être utilisée comme engrais ferrique pour traiter la chlorose ferrique, par exemple des oliviers. Extraction optionnelle du P de la vivianite pour obtenir un engrais liquide PK et recyclage du fer sous forme de coagulant dans les stations d'épuration.	Sels de fer (indirectement)			Echelle pilote

**RESRECOVERY**

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 75 sur 120

		des sels de fer pour l'élimination chimique du phosphore.						
WASSTRIP	Ostara	Boues secondaires brutes	Boues prétraitées pour la digestion anaérobie	Prétraitement des boues brutes pour faciliter l'extraction du phosphore		30 à 40% si combiné avec PEARL, 45-50% [6]		Echelle industrielle

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 76 sur 120

Nom commercial	TRL	Type de réacteur	Concentration en PO4 requise (mgP/L)	Débit d'entrée (m³/jour)	Pays	Première installation commerciale	Localisation et nombre d'installations	Taille d'installation/capacité	Production max par unité	Taille installation minimale*	Utilisation	Sources
AD-HAP	9	Réacteur continu à cuve agitée			Japon	2007 Japon	6 Japon		40 t/an HAP	1000 à 5000 EH (2 tde HAP /an et 10 à 50%)		[9], [10], [15]
AirPrex	9	FBR Airlift	150-250		Allemagne	2009 - Allemagne	Total 2022: 13 (Pays bas, états unis, Allemagne et Chine)	995 000 EH	500 t/an struvite	17200 à 86000 EH (50 t struvite an et 10 à 50%)	Engrais	[8], [7], [9], [12], [2], [11], [3], [10], [1], [6], [15]
AMS Technologies		CSTR										[8]
ANPHOS	9	Réacteur à colonne montante avec élimination du CO2	58 à 580 (50 [13])	100 à 4800	Pays-Bas	2005 - Pays-Bas	Total 10 - Pays bas		150 - 730 t/an struvite, 650 [13]	210 000 EH (150 t/an struvite et 12,5%)	Mélangé à d'autres fertilisants	[7], [12], [9], [13], [2], [14], [10], [1], [15]
Anuvia Plant Nutrients	6+								1 200 000 t/an d'engrais Sym-TRX			[5] [6]
Aqua Reci	6 (2016)											[11], [1]
Ash Dec	6+	Four	4,6% dans les cendres, 7% selon [5]	7 t(cendres)/jour	Autriche		1 Autriche	pilote 300 kg/h de cendres et installation planifiée de 30 000 t/an	2600 t/an (entrée, sortie?)	800 000 EH (2600 t/an CaP et 90%)	Engrais	[7], [12], [9], [13], [11], [5], [10], [1], [6], [15]
Ash2Phos	6 (prob 9)	Réacteur à cuve agitée			Suède		2	30 000 tcendres /an planifié. Aujourd'hui, deux pilotes (50 et 600 kgcendres/jour)	18 t/an (220 t/an en 2027)	ND	Engrais	[9], [5], [10], [6], [15]
Biocon	6 (2016)				Suède							[1]
Bio-Leaching	6 (2016)				Allemagne							[1]
CalPrex	7											[10]
CAMBI/KREPRO	9 ?				Suède		55 (monde)					[1], [6]

CarboREM				1,4 t/h	Italie	2019 Italie	1 Italie	1,4 t/h de boues digérées humides				[6]
CleanMAP	5											[10]
Crystalactor	9	FBR	60-80, 25 selon [13]	100 - 150	Pays-Bas	2010 - Chine	Pays bas (2 fermés) - Chine	230 000 EH		230 000 EH?	Substrat secondaire pour thermphos	[8], [7], [9], [13], [11], [10], [1]
EcoPhos (3 procédés)	9 (8)	Réacteur de cristallisation			Allemagne	Bulgarie 2016	2 (bulgarie, France)	pilote semi indu: 200 kg/h de cendres				[12], [11], [5], [14], [1], [15]
EkoBalans												[12]
EloPhos		Réacteur de cristallisation			Allemagne	2016 - Allemagne	1					[9], [14]
ePhos	7											[10]
EuPhoRe	6 (prob 9)	Réacteur rotatif à tube			Allemagne		2 prévues en Allemagne	100 000 à 135 000 t/an prévues. Aujourd'hui 100 kg/h de boues déshydratées (en poids humide)	14 000 t/an			[9], [5], [6], [15]
EXTRAPHOS (Budenheim)	7	Réacteur à colonne montante avec élimination du CO2			Allemagne							[9], [10], [12], [6]
Fix-Phos	8	Digesteur										[12], [11], [1]
Flashphos					Allemagne			pilote: 2 t/jour (matière sèche)				[5], [6]
HAIX ion exchange (LayneRT)		Echange d'ions	Très faible (permet d'atteindre des concentrations de 0,1 mgP/L)		UK			10 m³/jour			Eliminer et récupérer le phosphore (0,7 mgP/L -> 0,1 mgP/L)	[5], [6]
HTCycle		Charbon activé, lavage										[5], [6]
ICL						Pays-Bas 2019	Pays bas et Allemagne					[5], [6]
J-OIL					Japon				260 t/an HAP	660 000 EH (260 t/an HAP et 10%)		[9], [14], [15]
JSA					Japon	1998 japon						[9], [14]

<b>Kemira</b>	6+	EBPR avancé									Engrais	[5], [6]
<b>Kubota process</b>	9	Four de fusion de surface Kubota (KSMF)			Japon	Japon 2014	Japon 20 dont 4 réellement pour la récupération du phosphore	30-40000 t/an de boues déshydratées	1200-1500 t/an cendres riches en P		Engrais autorisé au Japon, mais vendu en 2021 comme matériau de construction	[9], [5], [10], [6], [15]
<b>KURITA</b>		Réacteur à lit fixe pour la cristallisation			Japon	1997 Japon			120 t/an struvite	210 000 EH (120 t/an struvite et 10%)		[9], [14], [15]
<b>Kyowa Hakko</b>		-			Japon	2006 Japon			90 t/an HAP	230 000 EH (90 t/an HAP et 10%)		[9], [14], [15]
<b>LeachPhos</b>												[12], [1]
<b>LysoGest</b>												[12]
<b>LYSTEK</b>					USA		> 6 USA	200 000 tDM/an boues	3000 tP /an			[5], [6]
<b>MagPrex</b>							USA					[13]
<b>Mephrec</b>												[12], [11], [1]
<b>METAWATER</b>	9	-			Japon	2010 Japon	2 Japon	5 t/jour de cendres = 2 mono incinérateurs = boues de 4 WWTP (= 380 000 EH) et 2 t/jour de cendres = 1 mono incinérateurs = 90 000 EH	300 t/an HAP	127 000 EH (150 t/an HAP et 30%)	Matériaux de construction	[9], [5], [14], [10], [6], [15]
<b>Mobile plant</b>		Réacteur à cuve agitée et séparateur à filtre à sac			Japon							[9]
<b>Multiform (PEARL Fx)</b>	9	Réacteur à lit fluidisé sans recirculation			États-Unis	USA	4 USA		75 t/an struvite			[9], [10]
<b>NASKEO</b>	8	Réacteur à lit fluidisé pour la cristallisation			France	2015 France	1		25 t/an struvite			[9], [14], [10]

**RESRECOVERY**

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 79 sur 120

Nippon PA		Réacteur d'extraction			Japon	2009 Japon	1					[9], [14]
NuReSys	9	Réacteur à colonne montante/cuve agitée	60-150	1920 - 2880	Belgique	Belgique	total 10 - Allemagne (1), Belgique (6), Pays-Bas (2)	installation de récupération d'urine en BE: 200 l/j (kruitfabriek vilvoorde)	50 à 650 t/an Struvite et 440 t/an struvite (Clarebout Potatoes BE), plannifié en pologne: 2700 t/an	60 000 EH (50 t struvite /an et 15%)	Mélangé au compost comme fertilisant	[7], [12], [9], [13], [2], [11], [5], [10], [1], [6]
NutriTec (Sustec, DMT)	9	Réacteur à colonne montante, réacteur membranaire			Pays-Bas	2010 pays bas						[9], [10]
OFMSW & BNR		Digester, réacteur agité, réacteur de cristallisation			Italie							[9]
PAKU	(prob 9)				Finlande	2021 Finlande	2021 Finlande		10 000 t/an de boues sèches à 25% traitées			[5], [6]
Parforce	6+				Allemagne			pilote 150-250 kg cendres par batch. Démo: 1000 t/an cendres				[5], [10], [6]
PASH	6				Allemagne							[1]
PEARL (+ WASSTRIP)	9	FBR	100-900, 100	500	États-Unis	2009 - USA (développé au canada)	22 en 2022 - USA (4), Canada, Pays-Bas, Pologne, Norvège, Israël, Espagne, Irlande	600 000 EH (130 à 9000 t struvite/an)	9000 t/an struvite	55 000 à 220 000 EH (130 t/an struvite et 10% à 40%)	Engrais	[8],+ [7], [12], [13], [2], [11], [3], [10], [1], [6]
PHORWater		Un réacteur agité en continu composé d'une zone de réaction et d'une			Espagne							[9], [6]

		zone de sédimentation										
PHOS4green	6 (prob 9)	Réacteur en lots et granulateur (granulation continue par pulvérisation dans un lit fluidisé)			Allemagne	2021 commandé	3 Danemark et 2 France	pilote : 30 kg/h de cendres. Installation de 30 000 t/an de cendres prévue	200 t/an struvite (wwtp marselisborg DK)	39 000 EH (200 t/an struv et 90%)	Engrais	[9], [10], [5], [6], [15]
Phos4Life	6+				Espagne		Madrid (tests pilotes), Solothurn (mise en œuvre prévue)	30,000 t/an de cendres (mise en œuvre prévue)			Industrie du ciment/béton, traitement des eaux usées	[5], [10], [6],
PhosForce	7					Allemagne 2019	1					[10]
PHOSIEDI	5 (2016)				Allemagne							[1]
Phosnix (Unitika)	9	FBR	100-110	650	Japon	Japon - 1989	Japon 7	80-500 m³/jour	125 - 200 t/an Struvite	176 000 EH (125 t/an struvite et 12,5%)	Vendu à des entreprises de fertilisants	[7], [9], [13], [11], [14], [10], [1], [15]
PHOSPAQ + Annamox	9	CSTR	60-65, 50 [13]	2400 - 3600	Pays-Bas	2006 Pays bas	11: Pays bas , Chine, Pologne, Grande-Bretagne, États-Unis, Allemagne	160 000 EH	260 à 1400 t/an struvite	360 000 EH (260 t/an struv et 12,5 %)	Mélangé à d'autres fertilisants	[8], [7], [12], [9], [13], [2], [11], [10], [1], [15]
PHOSPHIX	4						1 en construction en chine	12000 m³ (eau rivière)/j en construction			Engrais à libération lente	[6]
PhosphoGREEN (SUEZ)	9	Réacteur avec aération, lit fluidisé et recirculation			Danemark	2013 France	5 (Danemark et France)	42 000 EH (Fr) et 490 000 EH (Fr)	43 à 300 t/an	Adapté aux STEP > 40000 EH avec méthanisation et EBPR (min 70 mgP/L centrat) [16]		[9], [2], [10], [6], [15], [16]
PhosphoReduc LLC		Modules de filtre avec remplissage (filtres modulaires à médias)			États-Unis							[9]



Phostrip Process		Réacteur à lit fluidisé			États-Unis							[9]
PHOXNAM/LOPROX	6 (2016)	Membranes			Allemagne							[11], [1]
Polonite & Sorbulite		Réacteur à lit granulaire				2010 - Sweden (+ 4000 installations dans des fermes)						[8]
PRISA	6 (2016)											
P-RoC	7							0,3 m³/h de digestat traité	40 t/an CAP et CSH	37 000 à 110 000 EH (40 t/an CAP, 10 à 30%)		[12], [11], [5], [10], [1], [6], [15]
QuickWash							20 installations pilotes	Jusqu'à environ 0,5 million de litres par jour (environ 1500 tonnes par an de produit final)			Fourniture de MO et de nutriments aux agriculteurs	[5], [6]
Ravita	6+				Finlande		Pilote finlande 2017 et 2020					[5], [6]
RecoPhos		Réacteur électrothermique			Allemagne							[8], [14]
RePeat					Pays-Bas							[5], [6]
REPHOS	9					2006 Allemagne	1		200 t/an struvite	350 000 EH (200 t/an struv et 10%)		[12], [10], [15]
RIM-NUT Process		Échangeur d'ions sélectif, précipitateur			Italie							[9]
Rintoru		-			Japon							[9]
RSR (Recovered Sludge Resources)					Autriche		Pilote. Installation semi-industrielle prévue mi-2022.	8 kg/h de boues déshydratée et 2500 t/an de boues déshydratées pour une semi industrielle			Engrais	[5], [6]

**RESRECOVERY**

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 82 sur 120

Seaborne/Gifhorn	7 (2016)	CSTR	600	600	Allemagne	2007 - STEP Gifhorn Allemagne	Allemagne (1)	50 000 EH	90 ou 210 t/an struvite ou phosphate de calcium	32 000 EH (90 t/an struv et 50%)	Engrais	[7], [8], [12], [9], [13], [2], [3], [1]
SEPHOS	6 (2016)				Allemagne							[1]
SESAL-PHOS	6 (2016)				Allemagne							[1]
SIMPhos		-				Test opérationnel en 2016	-	0,5 m³/h pilote et 7,5 m³/h planifié (partie de contrat de digestion anaérobie de step de 67 000 EH)				[5], [6]
Spodofos												[5], [6]
Struvia	9	CSTR Réacteur à agitation continue (Turbomik™), clarificateur lamellaire intégré	50		Danemark	2015 - Helsingor, Danmark		72 000 EH	40 t/an struvite	47 000 EH (40 t/an struv et 15%)		[7], [8], [12], [9], [13], [5], [14], [10], [1], [6], [15]
Stuttgart	7	Réacteur agité			Allemagne	Allemagne 2011	Total 2					[12], [9], [2], [10], [1]
Susphos					Pays Bas			25 kg/jour pilote et 50 000 t/an prévue				[10], [6]
Swing (Rephosmaster)	9	Réacteur agité			Japon	2012 - japon	1					[9], [14], [10],
Tenova process		-			Allemagne							[9]
Terra Blue Inc. USA		Réacteur agité, clarificateur			USA							[9]
Terranova (HTC)	(prob 9)				Chine	Chine 2016	Chine 2016 + installation démo en Allemagne	2 t/h en entrée (boues déshydratées), et installation démo: 0,25 t/h				[10],[5]
TetraPhos	6 (prob 9)	Réacteur à cuve agitée			Allemagne	2023 Allemagne	2023 Allemagne et 2025 planifié en Allemagne	20 000 t/an de cendre prévu.	7 000 t/an d'acide	3 330 000 EH (7000)		[9], [14], [10], [6], [15]

								Aujourd'hui 50 kgcendres/h	phospho- rique tech- nique (57% H3PO4)	t/an H3PO4 et 90%)		
<b>Thermphos</b>	9	Four	9% P dans les cendres	30 t(cendres)/jour			Pays bas (1)		11 t/an P4			[7], [12], [1]
<b>Varcor</b>					USA							[10]
<b>ViviMag</b>	6+				Pays bas		installation planni- fiée					[10], [6]
<b>WASSTRIP</b>												[10], [14], [6]

## IV-1. Récupération du phosphore à partir d'effluents liquides

### IV-1.1. PEARL Ostara (+ Wasstrip)

#### IV-1.1.1. Description du procédé et caractéristiques

Le procédé PEARL (Ostara) a été développé au Canada. Il se base sur la récupération de la struvite à partir de surnageant de boues traitées par digestion anaérobie. Le procédé consiste à ajouter du chlorure de magnésium aux eaux à traiter et à les faire ensuite circuler dans un réacteur à lit fluidisé contenant des cristaux de struvite servant d'agents de nucléation. Le pH est contrôlé très précisément. Les petits cristaux de struvite ajoutés permettent de former des granules sur lesquels vient cristalliser la matière. Celles-ci seront directement prêtes à être utilisées après séchage. Les cristaux non collectés servent eux-mêmes d'agents de nucléation. Une recirculation permet de conserver une vitesse ascensionnelle suffisante pour maintenir les particules en suspension jusqu'à 1,5 à 4,5 mm de diamètre. La particularité de cette technologie est liée à la forme du réacteur, constitué de plusieurs zones de diamètres croissants permettant de mieux classer les particules par leur taille. (Pikaar *et al.*, 2022) (Desmidt *et al.*, 2015)

L'installation est composée de deux groupes de pompes d'alimentation, un réacteur de cristallisation et les pompes et valves associées, une étape d'égouttage et de séchage, une étape d'emballage, une cabine de contrôle, une cuve de stockage de  $MgCl_2$ , et une cuve de stockage de NaOH. L'alimentation se fait par le bas du réacteur là où la recirculation a lieu. Une solution de  $MgCl_2$  à 32% est ajoutée à un débit de 100 L/h, ainsi que du NaOH 25% à un débit de 36 L/h. Au-dessus du réacteur se trouve un clarificateur qui retient les granules à l'intérieur. L'effluent est ensuite envoyé dans la station d'épuration. La struvite est récupérée dans le bas du réacteur, puis est lavée et séchée, et triée par taille et enfin emballée. Le débit entrant est de 50 à 120 m<sup>3</sup>/h au maximum. La charge en phosphore traitable est de 300 kg/jour, permettant de produire jusqu'à 2 t/jour de produit fini.

Un schéma du procédé est repris à la Figure IV-2.

Pour améliorer les performances du procédé, une extension peut être réalisée avec le procédé WASS-TRIP (pour Waste Activated Sludge STRIPping) qui consiste à réaliser une étape préliminaire à la digestion anaérobie des boues permettant de libérer une partie du potassium, du magnésium et du phosphore contenus dans les boues brutes vers la phase liquide par consommation d'acides gras volatiles en condition anaérobie. (Ostara, no date) Après épaissement des boues, celles-ci sont envoyées vers la digestion anaérobie. La combinaison de ces deux procédés permet une plus grande production de struvite, prévient l'entartrage dans le digesteur et les différents instruments de déshydratation (réduction de 90% de l'entartrage), permet de réduire de 10 à 20% la quantité de boue générée et la consommation en polymères de 5 à 20%. Toutefois, le coût de ce procédé fait qu'il n'est possible d'en installer que dans des grandes stations d'épuration pour qu'il soit rentable (> 150 000 EH) (Desmidt *et al.*, 2015) (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) (Ostara, no date)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 85 sur 120

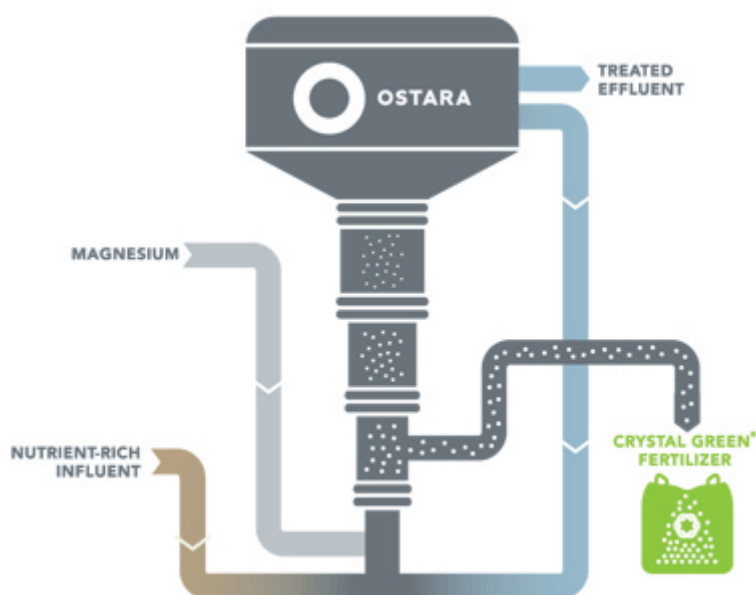


Figure IV-2 - Procédé PEARL d'Ostara (Ivar Urdalen, 2013)

#### IV-1.1.2. Substrat adapté au procédé

Ce procédé est adaptable à différents flux liquides riches en nutriments tels que (Pikaar *et al.*, 2022) :

- Surnageant de boues issues de la digestion anaérobie
- Phase aqueuse des boues brutes si procédé WASSTRIP

#### IV-1.1.3. Produit formé

Il s'agit de granules de struvite nommées Crystal Green®. (Pikaar *et al.*, 2022)

La pureté de ce produit atteint 99,6% d'après (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017).

#### IV-1.1.4. Performances du procédé

Concernant l'efficacité de récupération : Récupération de 80% du phosphore du surnageant des boues digérées selon (Pikaar *et al.*, 2022), de 85 à 90% selon (Desmidt *et al.*, 2015) et de 95% selon (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022).

Concernant le taux de récupération relatif à la charge entrante en phosphore : D'après (Witek-Krowiak *et al.*, 2022), 10 à 15% de la charge en phosphore initiale est récupérée par ce procédé, 11,8% selon (Ryan, 2016), 10 à 30% selon (Chripim, Scholz and Nolasco, 2019).

Le procédé WASSTRIP permet de récupérer 70 à 75% du phosphore des boues selon (Ryan, 2016) et entre 30 et 40% selon (Ohtake and Tsuneda, 2018) (avec procédé Lysotherm en supplément).

#### IV-1.1.5. *Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours*

22 installations sont en fonction dans plusieurs stations d'épuration en Europe, aux USA et au Canada depuis 2022. La première installation a démarré en 2009 aux USA.

#### IV-1.1.6. *Avantages et inconvénients*

Avantages : (Pikaar *et al.*, 2022) (Desmidt *et al.*, 2015)

- Adapté à différents effluents
- Produit de haute qualité
- Permet de naturellement trier les particules sur base de leur diamètre, les plus petites restant en suspension dans le réacteur.
- L'ajout du procédé WASSTRIP permet d'améliorer le rendement et de limiter les problèmes d'entartrage (Desmidt *et al.*, 2015)

Inconvénients : (Pikaar *et al.*, 2022)

- Nécessite des réactifs
- La capacité maximale du réacteur peut limiter la production dans les installations de plus grande envergure
- Coût élevé

### IV-1.2. AirPrex

#### IV-1.2.1. *Description du procédé et caractéristiques*

Ce procédé a initialement été développé pour prévenir les incrustations dans les installations qui suivent la digestion anaérobie et donc réduire les coûts de maintenance. Le schéma repris à la Figure IV-3 montre la distribution des bénéfices et économies réalisés lors de la mise en place du procédé AirPrex qui sont liés principalement à la réduction des coûts de mise en décharge des boues (volume réduit grâce à une meilleure déshydratation), une réduction des besoins en flocculants, et une maintenance réduite des pompes et des canalisations liée à l'abrasion et à l'entartrage. (Global Water Research Coalition, 2019)

Le procédé se déroule dans un réacteur dans lequel de l'air comprimé est injecté pour dégazer le CO<sub>2</sub> (*CO<sub>2</sub> stripping*) et abaisser le pH de la solution tout en agitant le réacteur et en mettant en suspension la struvite. Du chlorure de magnésium est ajouté pour favoriser la formation de struvite. Le réacteur est

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 87 sur 120

de type « airlift », ce qui signifie que l'air est injecté au milieu entre des parois pour créer une circulation du liquide. Le réacteur est alimenté directement par des boues brutes digérées, non filtrées. La struvite est récupérée dans le bas du réacteur en continu comme représenté à la Figure IV-4. La struvite est envoyée à l'aide d'une pompe dans un système de lavage qui élimine les composés organiques solides par flottation, qui sont renvoyés dans la station d'épuration. (Pikaar *et al.*, 2022) (Desmidt *et al.*, 2015)

D'après (Ryan, 2016), le coût de ce type d'installation est de l'ordre de 2,5 millions d'€ mais permet d'économiser approximativement 450 000€ par an juste en coût d'élimination des boues.

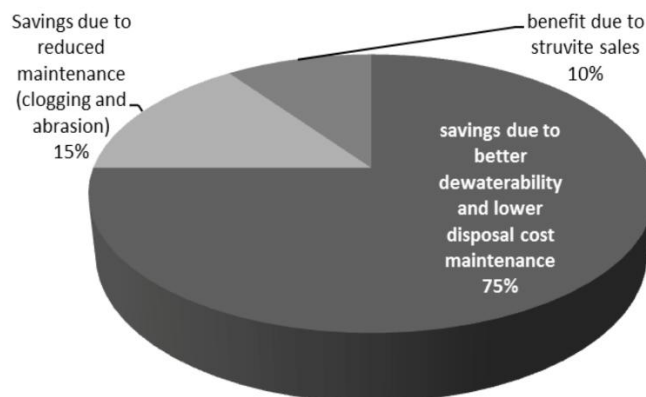


Figure IV-3 : Distribution des gains réalisés sur la STEP de Neuwerk (DE) après l'installation du procédé AirPrex pour la récupération de la struvite (Global Water Research Coalition, 2019)

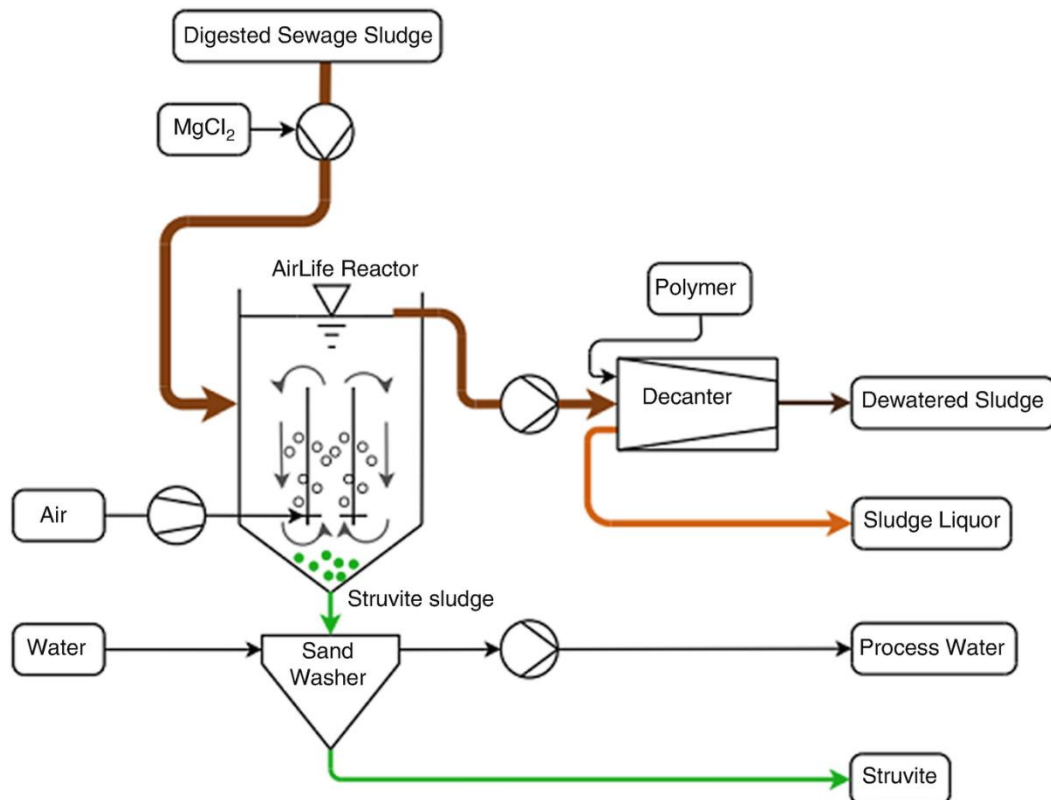


Figure IV-4 - Procédé Airprex® (Kataki and Baruah, 2019)

#### IV-1.2.2. Substrat adapté au procédé

Effluents de digestion anaérobie bruts, sans filtration préalable. Les boues doivent provenir de stations d'épuration dotées de la technologie EBPR. La concentration dans le filtrat des boues digérées doit être d'au moins 50 mgPO<sub>4</sub>/L même si un rendement de production supérieur peut être atteint par hydrolyse chimique ou thermique avant la digestion. (Pikaar *et al.*, 2022)

#### IV-1.2.3. Produit formé

Struvite, avec un peu d'impuretés (Pikaar *et al.*, 2022)

#### IV-1.2.4. Performances du procédé

Concernant l'efficacité du procédé : 90 – 95% du phosphore est éliminé des boues brutes d'après (Pikaar *et al.*, 2022) et 80% à 90% d'après (Desmidt *et al.*, 2015).

Concernant le taux de récupération : (Zhou, Hinkelmann and Barjenbruch, 2017) indique que 5 à 25% de la charge en phosphore est récupérée par ce procédé. (Ryan, 2016) donne une valeur de 7,2%, (Chrispim, Scholz and Nolasco, 2019) donne une valeur comprise entre 10 et 25% et enfin (Witek-Krowiak *et*

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 89 sur 120



al., 2022) donne plusieurs valeurs pour la récupération du phosphore relativement à la charge initiale entrant dans la station d'épuration :

- 7 à 22%
- 10 à 50%
- 50% si prétraitement par hydrolyse thermique

#### IV-1.2.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours

La plus grande installation en fonctionnement se trouve à Berlin et a une capacité de traitement de 2000 m<sup>3</sup>/jour de boues digérées et a une production en struvite de 2,3 tonnes par jour. (Pikaar *et al.*, 2022) En 2022, 13 installations étaient en fonctionnement, aux Pays-Bas, aux USA, en Allemagne et en chine. La première installation a vu le jour en Allemagne en 2009.

#### IV-1.2.6. Avantages et inconvénients

Avantages : (Pikaar *et al.*, 2022)

- Pas ou peu d'ajout de NaOH grâce à l'abaissement du pH à l'aide de l'aération (CO<sub>2</sub> stripping)
- Application directe sur les boues digérées brutes (non filtrées)

Inconvénients : (Pikaar *et al.*, 2022)

- Compression de l'air coûteuse en énergie
- Produit contenant des impuretés (par manque de filtration des boues digérées)
- Application limitée à des substrats dont la concentration est supérieure à 50 mg/L en phosphate.

### IV-1.3. NuReSys

#### IV-1.3.1. Description du procédé et caractéristiques

Le procédé NuReSys fonctionne en continu dans un réacteur mélangé à partir d'effluents bruts de digestion anaérobie. L'effluent est préalablement dégazé pour augmenter le pH en éliminant le CO<sub>2</sub>. Celui-ci est ensuite traité par ajout de MgCl<sub>2</sub> et une solution de NaOH à 29 % dans le réacteur de cristallisation, en remplacement de MgO ou Mg(OH)<sub>2</sub> (moins facilement solubles). Un algorithme de contrôle automatisé assure un pH optimal (8-8,5), un dosage précis des réactifs et une intensité de mélange variable, permettant de faire croître les cristaux dans la solution et d'éviter d'entartre l'installation. Les cristaux de struvite formés sont éliminés par soutirages intermittents. Un schéma de ce procédé est repris à la Figure IV-5. (Desmidt *et al.*, 2015)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 90 sur 120

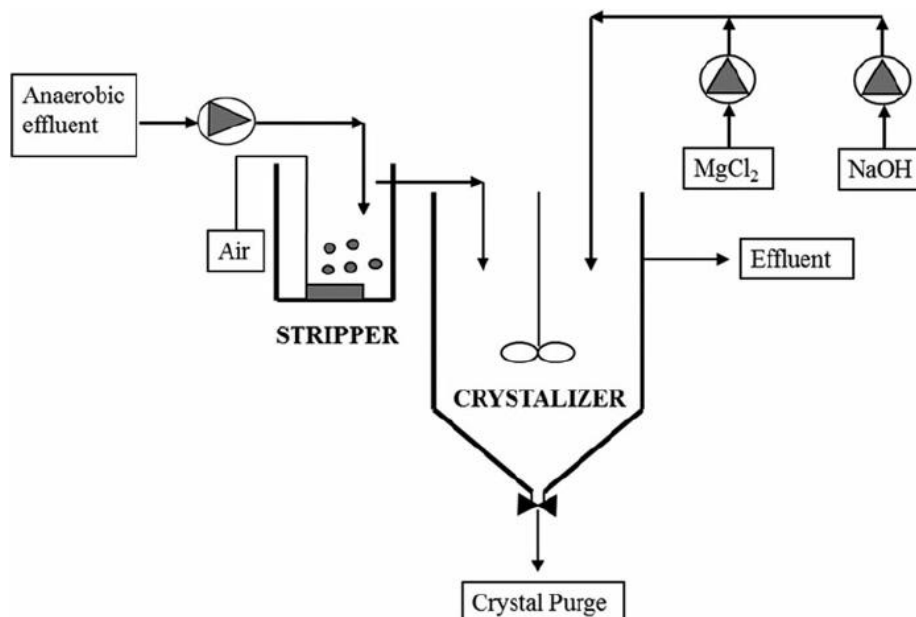


Figure IV-5 - Procédé NuReSys (Desmidt et al., 2015)

#### IV-1.3.2. Substrat adapté au procédé

Effluents de digestion anaérobie sans filtration (Desmidt *et al.*, 2015), effluents industriels, urine (European Sustainable Phosphorus Platform, 2023)

#### IV-1.3.3. Produit formé

Struvite (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-1.3.4. Performances du procédé

Elimination du phosphate de 85% selon (Desmidt *et al.*, 2015). Récupération du phosphate de 85% selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) et de 80 à 96% selon (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022).

Le taux de récupération du phosphore relativement à la charge entrante est de 10 à 15% selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022) et de 15% selon (Chripim, Scholz and Nolasco, 2019).

#### IV-1.3.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours

La première installation a été mise en service en 2006 en Allemagne. Une deuxième installation a été implémentée chez Agristo NV en Belgique en 2008. (Desmidt *et al.*, 2015) Il y a au total 10 installations, en Allemagne, aux Pays-Bas et en Belgique. La plus grande installation traite des effluents d'une industrie de la pomme de terre belge et produit annuellement 440 t de struvite. Une autre installation belge est basée sur un flux d'urine à hauteur de 200 l/jour. (European Sustainable Phosphorus Platform, 2023)

#### IV-1.3.6. Avantages et inconvénients

Avantages : (Desmidt *et al.*, 2015)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 91 sur 120

- Fonctionnement en continu avec un temps de résidence court
- Utilisation de MgCl<sub>2</sub> et NaOH, évitant l'utilisation de MgO (plus difficile à dissoudre).
- Contrôle automatisé pour un pH optimal, un dosage précis des réactifs et une intensité de mélange variable.

Inconvénients :

#### IV-1.4. ANPHOS

##### IV-1.4.1. Description du procédé et caractéristiques

Procédé permettant de produire de la struvite dans une cuve agitée et aérée par l'injection d'air. Le CO<sub>2</sub> est ainsi éliminé ce qui permet d'augmenter le pH et de limiter les ajouts de réactifs. De l'oxyde de magnésium est ajouté pour atteindre un pH de 8,2 à 8,3. La struvite produite est retenue au sommet, là où l'effluent ressort. La struvite est récupérée par le dessous du réacteur. (Desmidt *et al.*, 2015)

##### IV-1.4.2. Substrat adapté au procédé

Phase aqueuse du digestat et eaux riches en phosphates (Desmidt *et al.*, 2015)

##### IV-1.4.3. Produit formé

Struvite à 75% de pureté, taille de 0,7 mm. (Desmidt *et al.*, 2015)

##### IV-1.4.4. Performances du procédé

Élimination des phosphates à hauteur de 80% à 90% selon (Desmidt *et al.*, 2015) et (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022), entre 63 et 90% selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022).

Taux de récupération du phosphore relativement à la charge initiale de 10 à 15% pour les stations d'épuration et de 90% pour les effluents de l'industrie de la pomme de terre. Selon (Chrispim, Scholz and Nolasco, 2019), entre 80 et 90% (peu probable, il s'agit plutôt de l'efficacité de récupération relative à l'effluent et non à la charge initiale).

##### IV-1.4.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours

Première installation en 2005 aux Pays-Bas et au total 10 installations aux Pays-Bas (Desmidt *et al.*, 2015)

##### IV-1.4.6. Avantages et inconvénients

Avantages : (Desmidt *et al.*, 2015)

- Flexibilité d'Exploitation : fonctionnement en mode batch dans deux réacteurs distincts, permet de gérer les variations des caractéristiques des eaux usées

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 92 sur 120

Inconvénients : (Desmidt *et al.*, 2015)

- Fonctionnement en batch
- L'utilisation de deux réacteurs distincts ajoute de la complexité au système, augmentant potentiellement les défis opérationnels et de maintenance.

#### IV-1.5. PHOSPAQ™

##### IV-1.5.1. Description du procédé et caractéristiques

Procédé permettant de produire de la struvite dans une cuve agitée et aérée par l'injection d'air. Le CO<sub>2</sub> est ainsi éliminé ce qui permet d'augmenter le pH et de limiter les ajouts de réactifs. De l'oxyde de magnésium est ajouté pour atteindre un pH de 8,2 à 8,3. La struvite produite est retenue au sommet, à la sortie de l'effluent. La struvite est récupérée par le dessous du réacteur via un hydrocyclone et une vis sans fin. (Desmidt *et al.*, 2015) (Witek-Krowiak *et al.*, 2022)

##### IV-1.5.2. Substrat adapté au procédé

Boues obtenues après digestion anaérobie (Desmidt *et al.*, 2015)

Le substrat doit avoir une concentration en phosphore d'au moins 50 mg/L et en azote d'au moins 200 mg/L. (Pikaar *et al.*, 2022)

##### IV-1.5.3. Produit formé

Struvite à 75% de pureté, taille de 0,7 mm. (Desmidt *et al.*, 2015)

##### IV-1.5.4. Performances du procédé

Efficacité de récupération du phosphore de 70 à 95% (Pikaar *et al.*, 2022) ou de 80% selon (Desmidt *et al.*, 2015), efficacité d'élimination de 80% selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022).

Le taux de récupération par rapport à la charge initiale est de 10 à 15% selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022).

##### IV-1.5.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours

Depuis 2006 aux Pays-Bas (Desmidt *et al.*, 2015). 11 installations, aux Pays-Bas, en Chine, en Pologne, au Royaume Uni, aux USA et en Allemagne.

##### IV-1.5.6. Avantages et inconvénients

Avantages : (Desmidt *et al.*, 2015)

- Procédé continu et production constante de struvite

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 93 sur 120

## IV-1.6. Crystalactor

### IV-1.6.1. Description du procédé et caractéristiques

Ce procédé a initialement été développé en 1980 aux Pays-Bas dans le but d'éliminer le calcium de l'eau de distribution avant d'être utilisé pour éliminer les phosphates. L'effluent riche en phosphates provenant des boues digérées (60-80 mgP/L) est collecté dans des cuves tampons. Les carbonates inhibent la formation de phosphate de calcium et sont donc éliminés par dégazage en injectant de l'air dans l'effluent, préalablement acidifié avec de l'acide sulfurique à pH 3,5. Le réacteur est un réacteur à lit fluidisé, sous la forme d'une colonne cylindrique dans laquelle se trouve du sable qui sert d'agent de nucléation. L'effluent est pompé et est envoyé dans la colonne vers le haut pour mettre en suspension les particules (40-100 m/h). La cristallisation du phosphate de calcium nécessite un pH de 9, ce qui se fait par ajout d'une solution de chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sous contrôle du pH. Ainsi le phosphate de calcium peut commencer à précipiter autour du nucléi de sable. À partir d'une certaine masse, les granules finissent par décanter dans le fond du réacteur et sont ainsi prélevés par intermittence et du sable est ajouté pour ajouter de nouveaux agents de nucléation. Il est possible de jouer sur les conditions opératoires pour ne pas précipiter les métaux lourds et former un produit de haute pureté. Le taux de récupération peut ainsi atteindre 70-80% de phosphore sous forme de phosphate. Un schéma est repris à la Figure IV-6. À noter que le produit a été utilisé comme matière première pour le procédé Thermphos pour la production de phosphore blanc. (Desmidt *et al.*, 2015)

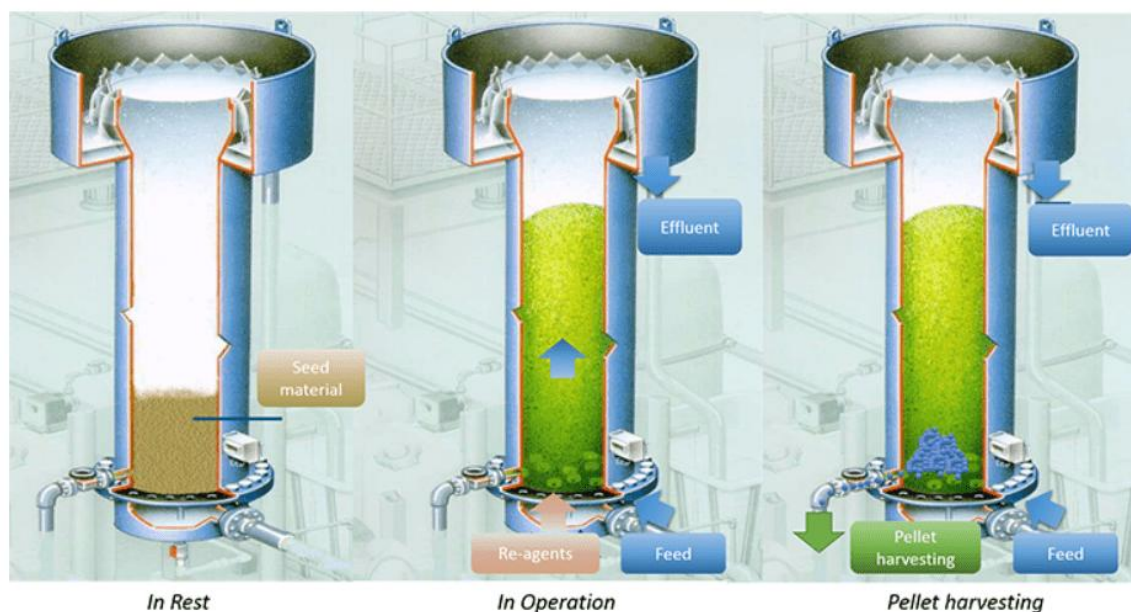


Figure IV-6 - Procédé Crystalactor (Royal Haskoning, no date)

### IV-1.6.2. Substrat adapté au procédé

Boues digérées (Desmidt *et al.*, 2015)

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 94 sur 120

#### IV-1.6.3. *Produit formé*

Phosphate de calcium (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-1.6.4. *Performances du procédé*

Récupération de 70 – 80 % du phosphore selon (Pikaar *et al.*, 2022) et (Desmidt *et al.*, 2015) et de 90% selon (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022).

Taux de récupération relativement à la charge initiale de 10 à 40% selon (Chripim, Scholz and Nolasco, 2019).

#### IV-1.6.5. *Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours*

En 1993, deux installations de démonstration ont été construites aux Pays-Bas. En 2011, il n'en restait plus qu'un produisant entre 200 et 300 tonnes par an de granules de phosphates. (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-1.6.6. *Avantages et inconvénients*

Avantages: (Royal Haskoning, no date)

- Procédé plus durable que le traitement conventionnel par précipitation, échange d'ions, et osmose inverse
- Système de contrôle intelligent

Inconvénients : (Desmidt *et al.*, 2015)

- Dégazage du CO<sub>2</sub> couteux en énergie
- Haut pH opérationnel pour atteindre la précipitation
- Complexité du procédé
- Surdosage de calcium
- Investissement élevé

### IV-1.7. Phosnix

#### IV-1.7.1. *Description du procédé et caractéristiques*

Le procédé Phosnix, développé Japon, est un procédé permettant l'élimination et la récupération du phosphore à partir du filtrat issu de la digestion anaérobie des boues. Dans ce procédé, l'effluent est envoyé dans le bas d'un réacteur à lit fluidisé avec de l'air comprimé. La colonne contient un lit de granulés de struvite servant de matériau initial pour la croissance des cristaux. Le pH est ajusté à 8.2–8.8 en réalisant un dégazage à l'air pour éliminer le CO<sub>2</sub> et en ajoutant de l'hydroxyde de sodium. Après

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 95 sur 120

un temps de rétention des cristaux de 10 jours, la struvite est purgée en bas du réacteur. Les plus petits granules de struvite prélevés sont réintroduits dans la colonne de réaction pour assurer la continuité du processus. Les granules plus gros sont déshydratés jusqu'à moins de 10% de teneur en eau. Un schéma du procédé est repris à la Figure IV-7. (Desmidt *et al.*, 2015)

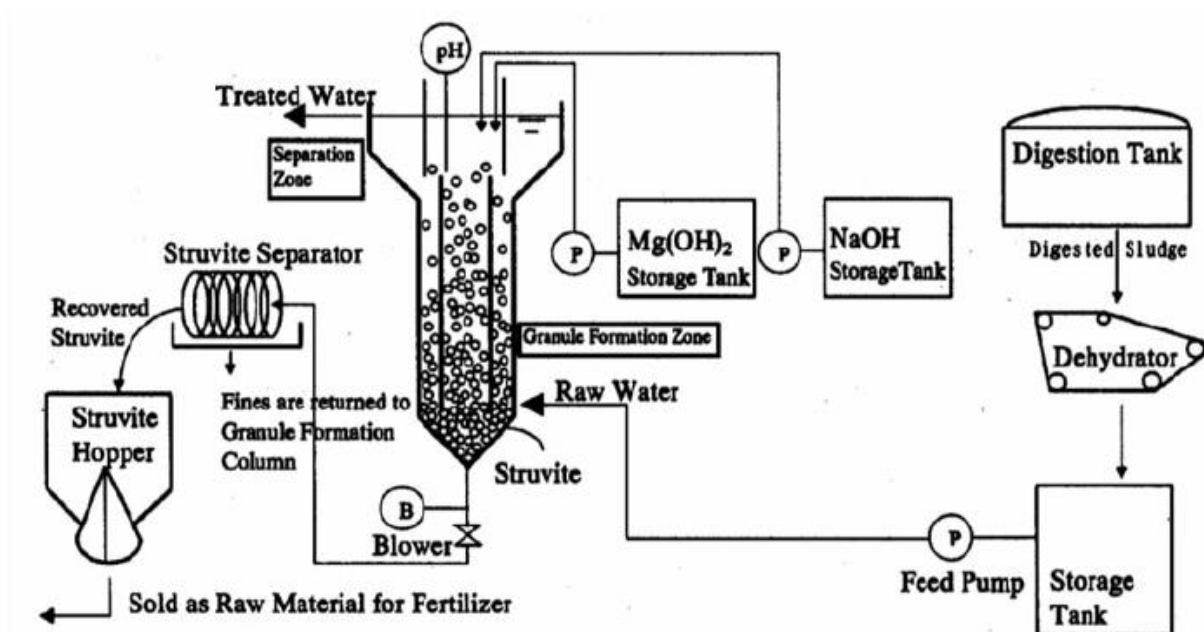


Figure IV-7 - Procédé Phosnix (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-1.7.2. Substrat adapté au procédé

Filtrat de boues digérées. (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-1.7.3. Produit formé

Granules de struvite. Ces granules de struvite ont une taille comprise entre 0.5 et 1.0 mm après un temps de rétention de 10 jours. (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-1.7.4. Performances du procédé

Le procédé Phosnix a démontré une efficacité d'élimination du phosphate de 90%. (Desmidt *et al.*, 2015) et de 80 à 90% selon (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022).

#### IV-1.7.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours

Le procédé Phosnix a été mis en service depuis 2001. Deux installations à pleine échelle sont opérationnelles au Japon et produisent entre 500 et 550 kg/jour de struvite. (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-1.7.6. Avantages et inconvénients

Avantages : (Desmidt *et al.*, 2015)

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 96 sur 120

- Utilisation de granulés de struvite comme matériau initial pour la croissance des cristaux.

## IV-2. Récupération du phosphore à partir de la phase solide des boues

### IV-2.1. Seaborne / Gifhorn

#### IV-2.1.1. Description du procédé et caractéristiques

Ce procédé consiste à acidifier les boues digérées par l'ajout d'acide sulfurique afin de dissoudre le phosphate présent sous forme minérale. Les solides restants sont séparés du flux à l'aide d'une centrifugeuse et d'un système de filtration, puis sont séchés et dirigés vers une unité d'incinération. Dans l'étape de traitement suivante, le gaz de digestion riche en H<sub>2</sub>S est utilisé pour précipiter les métaux lourds du liquide résiduel. Cela réduit donc la teneur en soufre du gaz de digestion et améliore ainsi sa qualité pour la production d'énergie. Dans ce cas, il est utilisé dans une centrale de cogénération. Le phosphate est ensuite précipité sous forme de struvite par l'ajout d'hydroxyde de sodium, et l'oxyde de magnésium est utilisé comme précipitant. Enfin, l'azote excédentaire est récupéré par dégazage de l'ammoniac, suivi de la production de sulfate d'ammonium avec de l'acide sulfurique. L'effluent est renvoyé dans la station d'épuration. Les produits du procédé Seaborne, la struvite et le sulfate d'ammonium, peuvent être réutilisés comme engrais en agriculture. Un schéma du procédé est repris à la Figure IV-8. (Desmidt *et al.*, 2015)

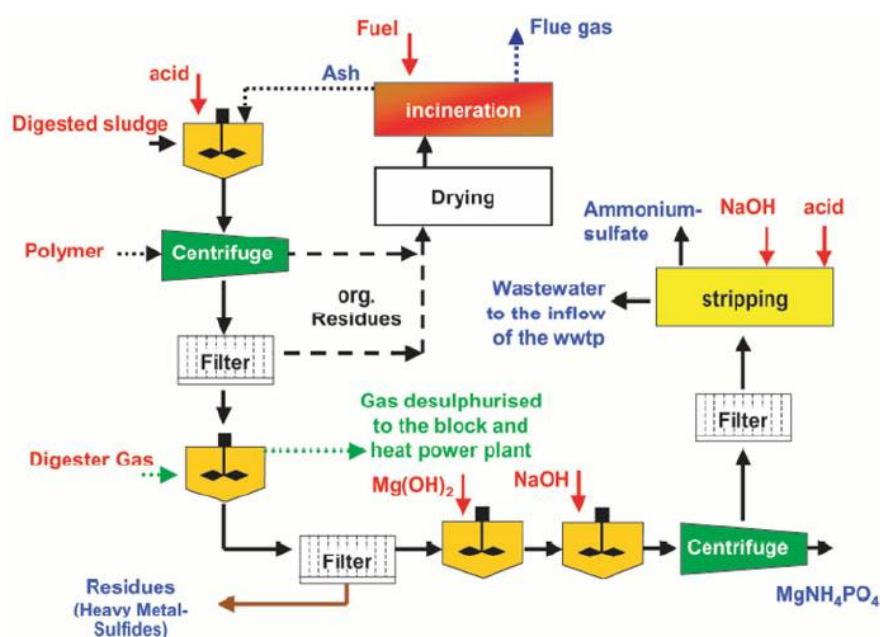


Figure IV-8 - Procédé Seaborne (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-2.1.2. Substrat adapté au procédé

Boues digérées (Desmidt *et al.*, 2015)

RESRECOVERY PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 97 sur 120



#### IV-2.1.3. *Produit formé*

Le procédé Seaborne génère deux principaux produits, à savoir la struvite, qui contient le phosphore récupéré, et le sulfate d'ammonium, contenant l'azote récupéré. Ces produits sont de qualité fertilisante et peuvent être réutilisés en agriculture. (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-2.1.4. *Performances du procédé*

Environ 90% du phosphore est récupéré selon (Desmidt *et al.*, 2015), et éliminé selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022). 40 à 60% est récupéré selon (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022).

Le taux de récupération relatif à la charge entrante est de 50% selon (Witek-Krowiak *et al.*, 2022), 48,7% selon (Ryan, 2016), 35 à 60% selon (Chrispim, Scholz and Nolasco, 2019).

#### IV-2.1.5. *Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours*

La première mise en fonctionnement du procédé Seaborne a eu lieu avec la construction de l'usine pilote à Gifhorn entre 2005 et 2006. (Desmidt *et al.*, 2015)

#### IV-2.1.6. *Avantages et inconvénients*

Avantages : (Desmidt *et al.*, 2015)

- Séparation des métaux lourds et production d'un engrais de qualité

### IV-3. *Récupération du phosphore à partir des cendres de boues*

#### IV-3.1. *AshDec*

##### IV-3.1.1. *Description du procédé et caractéristiques*

Le procédé AshDec est un procédé thermo-chimique visant à éliminer les métaux lourds des cendres tout en rendant le phosphore biodisponible (sous forme de chlorapatite, farringtonite et stanfieldite). La première étape de l'incinération des boues détruit les polluants organiques, et produit des résidus d'incinération riches en phosphore. La deuxième étape, le traitement thermo-chimique, consiste à mélanger les cendres avec des chlorures ( $MgCl_2$  et  $CaCl_2$ ) exposés à une température de 1000°C pendant 20 à 30 minutes, permettant l'évaporation des chlorures de métaux lourds, plus volatiles que leur équivalent oxydes. (Desmidt *et al.*, 2015)

##### IV-3.1.2. *Substrat adapté au procédé*

Boues de station d'épuration brutes ou digérées, cendres de boues (Desmidt *et al.*, 2015)

##### IV-3.1.3. *Produit formé*

Le produit formé par le procédé AshDec est un engrais NPK (azote, phosphore, potassium) appelé ASH DEC NPK-fertilizer, caractérisé par une composition de 20-5-8 en termes de N-P2O5-K2O. Ce produit est

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 98 sur 120

reconnu pour contenir significativement moins de cadmium et d'uranium par rapport aux engrais traditionnels à base de phosphate. (Desmidt *et al.*, 2015) Les phosphates sont sous forme de phosphate de calcium avec un peu de magnésium ou de phosphate de calcium et de sodium.

#### IV-3.1.4. Performances du procédé

L'efficacité de récupération est de plus de 90% selon (Desmidt *et al.*, 2015), de 95 à 98% selon (Salkunić, Vuković and Smiljanić, 2022), et de plus de 95% selon (Phosphorus Platform, no date).

Le taux de récupération par rapport à la charge entrante est de 98% selon (Ryan, 2016), et de 85 ou 98% selon (Chripim, Scholz and Nolasco, 2019).

#### IV-3.1.5. Date de mise en fonctionnement et liste des projets en cours

Echelle pilote en Autriche.

#### IV-3.1.6. Avantages et inconvénients

Avantages : (Desmidt *et al.*, 2015)

- Élimination efficace des métaux lourds des cendres.
- Amélioration de la biodisponibilité du phosphore dans le produit final.

Inconvénients : (Desmidt *et al.*, 2015)

- Ajout de réactifs
- Processus thermique demandant une température élevée de 1000°C.

## V. COÛT ET CRITÈRES D'IMPLÉMENTATION DES PROCÉDÉS DE RÉCUPÉRATION DU PHOSPHORE

Selon (Ryan, 2016), pour des raisons de viabilité économique, la charge des stations d'épuration doit être de préférence **supérieure à 100 000 EH** pour pouvoir y mettre en place un système de récupération du phosphore. Toutefois, (L'EAU L'INDUSTRIE LES NUISANCES, 2017) et (Suez, no date) indiquent que pour le procédé PhosphoGREEN, qui est un procédé « classique » de production de struvite à partir de la phase aqueuse du digestat anaérobie des boues par précipitation (stripping CO<sub>2</sub>, ajout de MgCl<sub>2</sub> et NaOH), trois conditions sont nécessaires pour l'implémentation d'une installation :

1. Station d'épuration > **40 000 EH**
2. Présence d'un traitement **EBPR**
  - o Nécessaire pour atteindre une concentration en phosphore d'au moins 70 mg/L dans la phase aqueuse (**requis pour la viabilité technique et économique du procédé**)
3. Présence d'un **méthaniseur**

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 99 sur 120

Pour ce procédé PhosphoGREEN, le retour sur investissement de l'installation de production de struvite (si EBPR et méthaniseur déjà présents) est estimé à **5 à 10 ans**, grâce aux revenus liés à la vente de struvite et aux économies sur la maintenance des installations, la réduction de consommation de réactifs, une baisse de la consommation énergétique pour le traitement biologique par élimination d'une partie de l'azote et une réduction des coûts de traitement des boues. (Suez, no date) A noter que le taux de récupération du phosphore pour ce procédé peut atteindre 40% par rapport à la charge entrante dans la station d'épuration (même si l'efficacité du procédé est, elle, de 90%). (L'EAU L'INDUSTRIE LES NUISANCES, 2017)

Selon (Global Water Research Coalition, 2019), la présence de la **technologie EBPR est nécessaire** pour la majorité des procédés décrits dans ce rapport car ceux-ci sont basés sur la récupération du phosphore au départ des boues (brutes, digérées, ou incinérées).

L'installation d'un procédé EBPR pour une installation de 65 000 EH (< 1mgP/L) coûte environ 2,8 millions d'euros en comparaison à une installation de précipitation chimique de 460 000 €. Les coûts opératoires pour cette taille d'installation sont en revanche plus faibles (18 000 €/an ou 0,28 €/EH.an) que pour la précipitation (500 000 €/an ou 7,7 €/EH.an). Ces installations EBPR sont très fortement recommandées pour la récupération du phosphore, étant donné que l'élimination du phosphore par précipitation diminue l'efficacité de la récupération du phosphore et sa biodisponibilité comme expliqué précédemment. (Ryan, 2016)

Les coûts opératoires liés à l'application d'une technologie d'élimination du phosphore sont suggérés par (Nättorp, Remmen and Remy, 2017):

- Procédés de précipitation chimique : de - 0,14 € (économies) à 0,23 €/EH.an  
Ces valeurs sont largement inférieures à la source précédente
- Procédés de lixiviation des boues : 2,50 €/EH.an
- Procédés utilisant des boues sèches et des cendres : 0,33 à 3,13 €/EH.an (en fonction de la voie d'élimination du déchet final : mono- ou co-incinération ou utilisation agricole)

Selon (Petzet and Cornel, 2013), les technologies de récupération du phosphore permettent surtout de réaliser des économies, liées à une meilleure déshydratation des boues, aux quantités moindres de boues à éliminer et aux problèmes opérationnels réduits (entartrage par exemple). Sur base de ces données, le coût pour la récupération du phosphore est le suivant en fonction du substrat :

- À partir de la phase aqueuse des boues : entre 9 et 15 €/kgP, ce qui revient à 1 à 3 €/EH.an
- À partir des boues : entre 2 et 25 €/kgP, ce qui revient à 0,5 à 18 €/EH.an
  - o La forte variation des valeurs est principalement due au coût élevé des technologies de lixiviation des boues
  - o 46 €/kgP pour le procédé Seaborne (Ryan, 2016)

- À partir des cendres de boues : entre 2,6 et 7,5 €/kg, ce qui revient à 1,6 à 3 €/EH.an (n’inclut pas les procédés particuliers comme le procédé MEPHREC)

Selon (Nättorp, Remmen and Remy, 2017), le coût spécifique du phosphore récupéré est de -4 (économies) à 10€/kgP.

À titre de comparaison, le prix du Super phosphate triple équivaut à 2,17 €/kgP<sup>19</sup> et 5 €/kgP à son prix le plus haut des 3 dernières années (mars-octobre 2022). Il est clair que le phosphore récupéré peut difficilement rivaliser avec celui-ci. Toutefois, les économies réalisées sur la station d’épuration sont à prendre en compte.

Selon (Ryan, 2016), le coût des procédés de récupération du phosphore rapporté par équivalent habitant est de 0 à 15 €/EH.an :

- 5 à 15€/EH.an pour la lixiviation acide des boues
- 0 à 5 €/EH.an pour la précipitation à partir de la phase aqueuse des boues, ou des boues
- 3 €/EH.an pour la récupération à partir des cendres

Les économies réalisées dans le cas de l’utilisation du procédé AirPrex<sup>20</sup> ont été estimées par (Global Water Research Coalition, 2019) et sont reprises à la Figure IV-3 (page 88). Ces économies correspondent à 90% de l’ensemble du gain réalisé par l’apport de cette technologie et seulement 10% provient de la vente du phosphore. Le coût d’une installation de ce type est de l’ordre de 2,5 millions d’€ mais permet d’économiser approximativement 450 000€ par an juste en coût d’élimination des boues. (Ryan, 2016)

Le coût associé à la production de phosphore par le procédé Seaborne/Gifhorn est de 46€/kgp. (Ryan, 2016)

L’investissement nécessaire à l’implémentation d’un procédé PASCH (phosphate de calcium à partir des cendres) est de 5 millions d’euros tandis que les coûts opératoires sont de l’ordre de 4 millions d’euros par an (installation de 30 000 t de cendres par an, 700 t de phosphore par an). (Ryan, 2016)

Le procédé PEARL (300 000 EH) coûte environ 2 millions €. (Ryan, 2016)

Les procédés thermiques nécessitant l’incinération des boues nécessitent un investissement conséquent : pour une installation qui peut traiter 20 000 t de cendres [par an], le coût minimal est de 15 millions d’euros. Pour un incinérateur de 100 000 tonnes/an de boues, le coût est de 50 millions d’euros. Le procédé EcoPhos installé à Dunkerque a coûté 60 millions d’Euros.

<sup>19</sup> <https://www.web-agri.fr/marches-agricoles/engrais>, consulté le 4/6/2024.

<sup>20</sup> Précipitation de struvite dans le digestat des boues de STEP par ajout de magnésium et stripping du CO<sub>2</sub>.

Le tableau suivant reprend un ensemble de prix du marché du phosphore en fonction du substrat considéré.

**RESRECOVERY**

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

PR2301553\_240926\_Phosphore

Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD

Page 102 sur 120

Tableau V-1 - Estimation du prix du marché du phosphore en fonction des sources considérées (Ryan, 2016) NB : certaines sources considèrent à tort que la struvite à la structure  $NH_4MgPO_4$  (MM = 137,4 g/mol) au lieu de  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$  (MM = 245,4 g/mol), d'où le facteur de conversion struvite/phosphore différent \*Après conversion

Matériau/Produit	Valeur (€/tonne phosphore)	Dates	Sources	Remarques
Superphosphate	1400	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Struvite (NuReSys)	380 - 460	2015	(P-REX, 2015)	100 - 120 €/t struvite (?)
Struvite (AirPrex)	100	2015	(P-REX, 2015)	
Struvite	300–1000 (marchés de niche jusqu'à 6000)	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Struvite	2600	mars 2012	(P-REX, 2015)	684 €/t struvite (?)
Struvite	2500	2015	(Schitkowsky, 2015)	petit conditionnement
Struvite	1500 – 6000*	Non spécifié	(Molinos-Senante <i>et al.</i> , 2011)	
Phosphore recyclé	300 - 1700	2015	(P-REX, 2015)	Similaire au prix du phosphore commercial
Phosphore - Irlande	2030	2011	(Healy, Clarke and Peyton, 2015)	
Phosphate de calcium 16% phosphore	1200–1600	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Phosphate de calcium 14% phosphore	850–1100	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Phosphate d'alimentation (DCP)	2000	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Minerai phosphaté	500	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Minerai phosphaté	200 - 260	mars 2007	(Desmidt <i>et al.</i> , 2015)	
Minerai phosphaté	830 - 1120	mars 2012	(Desmidt <i>et al.</i> , 2015)	
Mephrac slag	700–1700 €/t <sub>cendres</sub>	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Engrais aux États-Unis - Superphosphate	3300	2012	(Desmidt <i>et al.</i> , 2015)	
Engrais aux États-Unis - DAP	1900	2012	(Desmidt <i>et al.</i> , 2015)	
Autres utilisations non alimentaires	2000–3000	Non spécifié	(Dikov, Dorig and Hermann, 2014)	
Acide phosphorique à 85%	750 - 2000 €/t <sub>H3PO4</sub> (2400 – 6300 €/t <sub>p</sub> )	2007-2009	(Donatello, Tong and Cheeseman, 2010)	

Le graphique repris à la Figure V-1 montre l'influence du coût de la technologie et de la quantité de phosphore récupéré pour des tailles d'installations standards. Le coût lié à l'installation des procédés utilisant des boues séchées et des cendres varie en fonction du mode d'élimination préexistant : si il s'agit de mono-incinération, il n'y a pas de modification à réaliser, si il y a présence d'une installation de co-incinération, alors il va falloir la convertir en mono-incinération, et si les boues étaient évacuées épandues, alors dans ce cas une installation de mono-incinération devra être construite, ce qui augmente considérablement le coût. (Nättorp, Remmen and Remy, 2017)

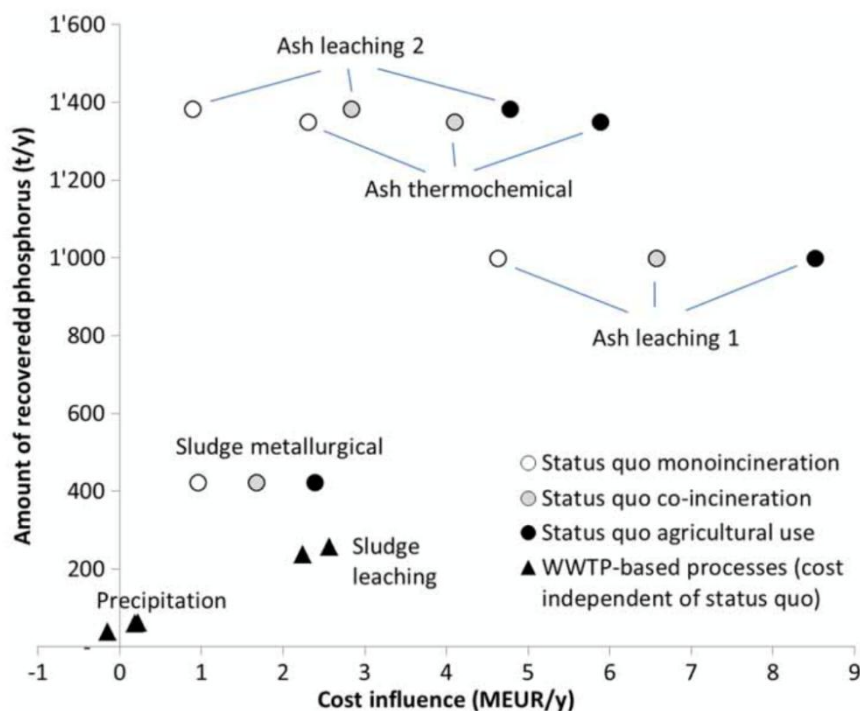


Figure V-1 - Influence du coût de la technologie et de la quantité de phosphore récupéré pour des tailles d'installations standards. La différence de coût entre une même technologie dépend de la technologie déjà utilisée pour éliminer les boues (besoin ou non d'en installer une). (Nättorp, Remmen and Remy, 2017)

## VI. INVENTAIRE DES GISEMENTS EN RÉGION WALLONNE

### VI-1. Inventaire des STEP urbaines

Une base de données reprend l'ensemble des stations d'épuration et leurs caractéristiques (débit journalier, concentrations avant et après traitement, capacité épuratoire, ...) en 2020, 2021 et 2022<sup>21</sup>. La répartition de la capacité épuratoire (EH administratif<sup>22</sup> nominal), essentiellement concentrée au nord du sillon Sambre-Meuse est reprise dans la carte à la Figure VI-1..

La quantité de boues générées en 2020 par l'ensemble des stations d'épuration Wallonnes était de 52 000 tonnes de matière sèche. On estime que cette valeur devrait atteindre 56 000 t<sub>MS</sub>/an à terme. Ces boues sont presque toutes valorisées. En 2020, 69% étaient valorisées en agriculture, 30% étaient incinérées (co-combustion) avec valorisation énergétique et valorisation matière par incorporation des cendres dans le ciment et 1% étaient incinérées sans valorisation. (*Gestion des boues de stations d'épuration collectives*, 2024)

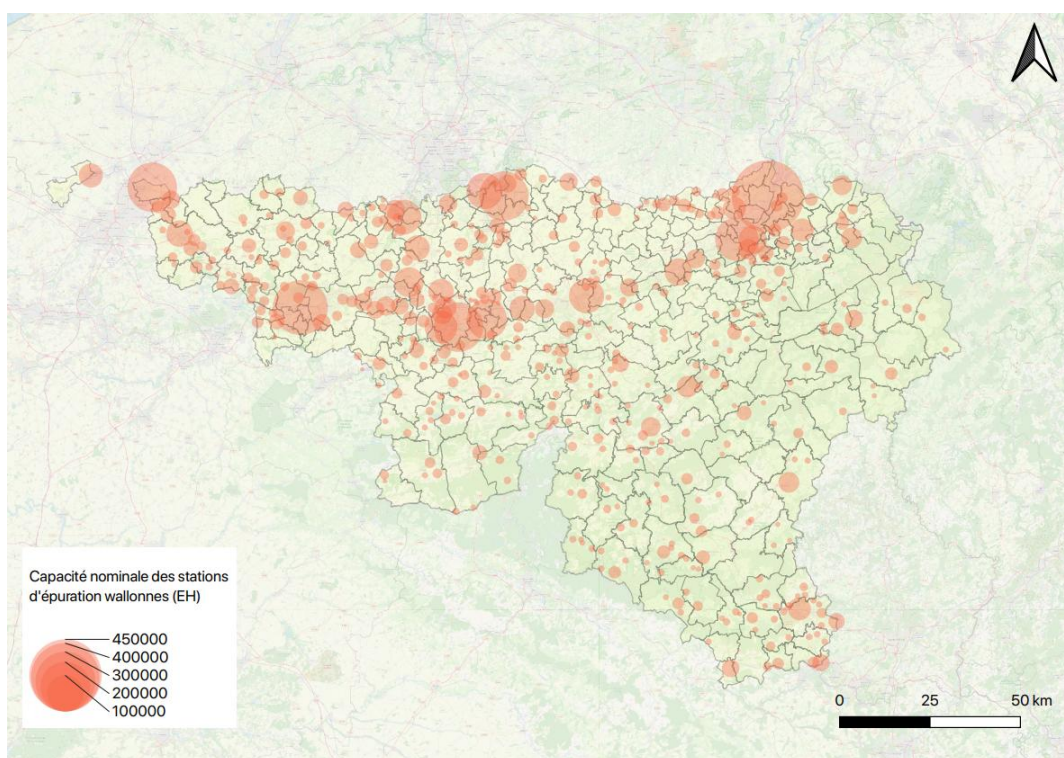


Figure VI-1 - Capacité épuratoire des stations d'épuration wallonnes

<sup>21</sup> Source : SPGE, 2022

<sup>22</sup> Par « EH administratif », on se réfère à la définition « européenne » de l'EH, soit 60 g DBO5/jour



## VI-2. Fractionnement de la charge des eaux résiduaires urbaines

La répartition de la charge en phosphore présente à l'entrée des stations d'épuration dans les différents sous-produits et compartiments de la station dépend des procédés épuratoires mis en œuvre, elle est estimée selon les hypothèses suivantes. Il s'agit ici de ratios typiques établis en fonction des caractéristiques qui nous sont connues, seules les concentrations/charges IN et OUT propres à certaines STEP sont disponibles.

**Typologie de station** : On distingue les 8 types de STEP tels que décrits au Tableau VI-1.

*Tableau VI-1 : Répartition des stations par type de procédé de traitement*

Groupe	Décanteur primaire	Traite-ment P	Nombre de STEP	Capacité nominale
1	non	aucun	251	582.622
2	oui	aucun	2	8.000
3	non	DPC	39	399.190
4	non	DPB	4	43.700
5	non	DPB+DPC	43	1.729.391
6	oui	DPC	3	122.500
7	oui	DPB	-	-
8	oui	DPB+DPC	11	1.273.300
		<b>TOTAL</b>	<b>353</b>	<b>4.158.703</b>

**Influent** : Lorsque les analyses sont disponibles, la charge en P-in est déterminée sur base des bilans d'exploitation 2020-2022 ; dans le cas contraire, elle est estimée à partir de la charge en DCO, sur base d'un ratio P/DCO = 0,0121 déterminé sur base des analyses disponibles pour l'ensemble des STEP (Figure VI-2).

**Effluent** : Lorsque les analyses sont disponibles, la charge en P-out est déterminée sur base des bilans d'exploitation 2020-2022 ; dans le cas contraire (49 STEP du groupe 1), elle est estimée sur base du rendement moyen sur le phosphore pour les stations du même groupe, soit 40 %.

Dans le scénario « révision<sup>23</sup> », on adopte toutefois comme concentration en sortie, la valeur du projet de norme sur le phosphore si celle-ci est associée à une charge inférieure à la charge actuelle (dans le cas contraire, on garde la charge actuelle).

**Boues** : La charge P éliminée (Pin-Pout) est répartie dans les différents types de boues selon les hypothèses du Tableau VI-2.

<sup>23</sup> Correspondant au projet de révision de l'UWWTD

Dans le scénario « révision », on considère que, si un abattement supplémentaire du phosphore est nécessaire au respect des normes de rejet, il se fait par déphosphatation chimique, en d'autres termes, la charge supplémentaire à abattre est convertie en P-boues chimiques.

La répartition moyenne par catégorie de STEP est visualisée à la Figure VI-3

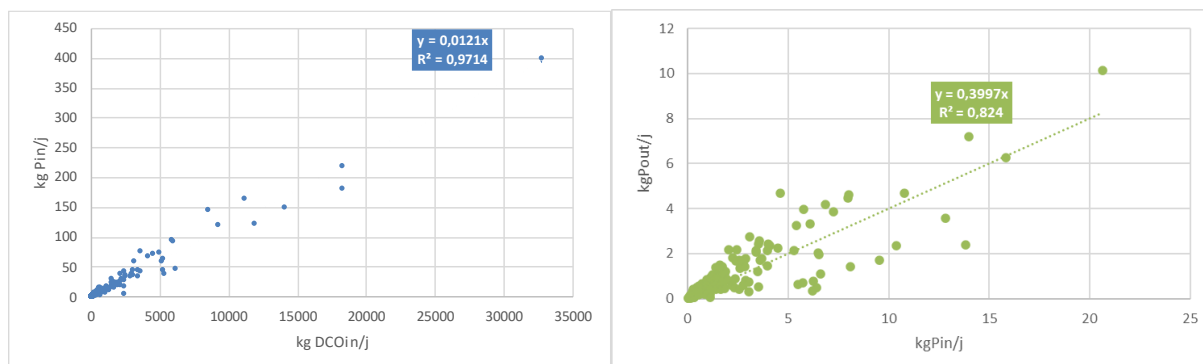


Figure VI-2 : Ratio P/DCO à l'entrée des STEP en Région wallonne et rendement des stations sans traitement spécifique du phosphore

Tableau VI-2 : Répartition du phosphore éliminé dans les différents compartiments (hypothèse)

Catégorie	Décanteur primaire	Traitement P	% ΔP dans les boues primaires	% ΔP dans les boues secondaires (biologique)	% ΔP dans les boues secondaires (chimique)
1	non	aucun	0	100	0
2	oui	aucun	19	81	0
3	non	DPC	0	69	31
4	non	DPB	0	100	0
5	non	DPB+DPC	0	96	4
6	oui	DPC	13	14	73
7	oui	DPB	13	87	0
8	oui	DPB+DPC	13	81	6

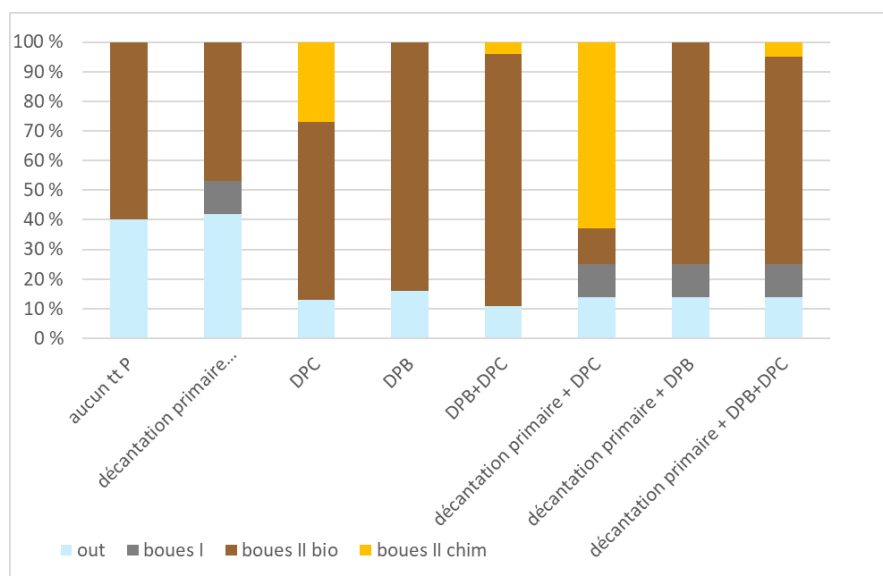


Figure VI-3 : Répartition du phosphore éliminé dans les différents compartiments (hypothèse)

Pour les stations équipées d'un digesteur (ou dont les boues sont à notre connaissance envoyées en digestion anaérobie dans une autre station<sup>24</sup>, le phosphore accumulé dans les boues (primaires et secondaires) est ensuite réparti dans les boues digérées ou dans le digestat (effluent de la déshydratation des boues digérées) selon un ratio 70/30 (90/10 pour la station de Marche en Famenne qui n'est pas équipée d'une EBPR).

Dans le scénario « révision », il est en outre tenu compte de la mise en œuvre de digesteurs anaérobies dans 26 stations supplémentaires dans le cadre de la recherche de neutralité énergétique imposée par le projet de révision de l'UWWTD<sup>25</sup>.

### VI-3. Gisement total associé aux ERU à l'échelle du territoire

La Figure VI-4 représente les 444 stations d'épuration de la base de données et leur charge moyenne en phosphore (t/an).

La charge totale en phosphore est de 1.520 t/an :

- Une seule station (Liège Oupeye) reçoit une charge moyenne supérieure à 100 t P/an : 145,7 t P/an.

<sup>24</sup> Information connue pour les STEP de Marche et Bastogne-Rhin uniquement

<sup>25</sup> Soulignons toutefois que cette hypothèse représente un scénario possible, parmi d'autres, et n'est pas nécessairement celui qui sera privilégié dans la stratégie envisagée

- 34 stations reçoivent une charge supérieure à 10 t P/an pour un total de 1.021 t/an, c'est-à-dire près de 70% de la charge totale.
- 160 stations reçoivent une charge supérieure à 1 tonne par an pour un total de 1.432 t/an, c'est-à-dire près de 95% de la charge totale.

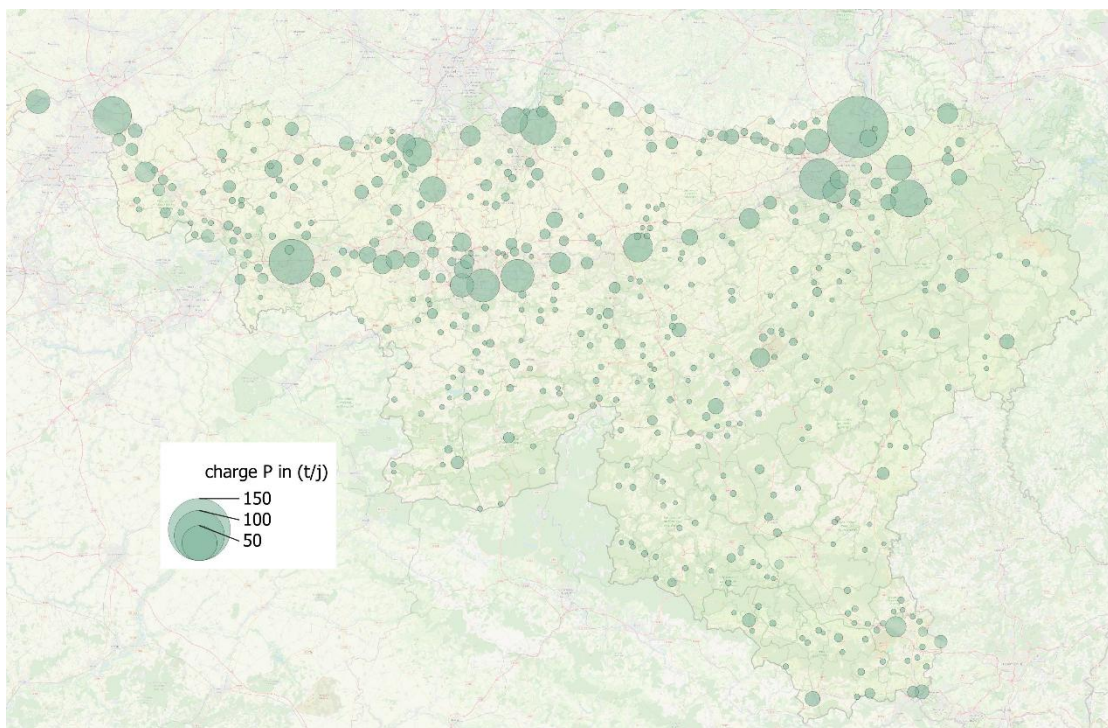


Figure VI-4 - Charge en phosphore annuelle dans les stations d'épuration wallonnes

La charge moyenne des plus grosses stations d'épuration est de :

- LIEGE OUPEYE : 146 tP/an
- WASMUEL : 80 tP/an
- LIEGE SCLESSIN : 66 tP/an
- MOUSCRON versant ESPIERRES : 59 tP/an
- (WEGNEZ – actuellement hors service – 55 tP/an)
- BASSE WAVRE : 53 tP/an
- MONTIGNIES-SUR-SAMBRE : 44 tP/an
- ROSELIES : 44 tP/an

À elles sept (huit) ces stations totalisent 492,8 (547,5) tP/an, soit 32 (36) % de la charge totale.

En se limitant aux 197 stations de capacité administrative  $\geq 2.000$  EH et dont le traitement s'apparente à des boues activées, soit un peu moins de la moitié du parc, et sur base des équipements (déphosphatation biologique et/ou chimique) propres à chaque STEP, les flux de phosphore s'établissent tels qu'au

Tableau VI-3 et à la Figure VI-5, à l'échelle de la Région wallonne et selon la situation actuelle et une projection d'application des prescrits de la révision de l'UWWTD.

Tableau VI-3 – Flux de phosphore (t/an) des différentes STEP Wallonnes (situation actuelle)

cat	Nb STEP	EH nom tot	in	out	Boues I	Boues II bio	Boues II chim	Boues digérées	digestat
1	107	453.665	186,1	72,7	0,0	110,3	0,0	2,21	0,95
2	1	7.500	1,6	0,67	0,0	0,0	0,0	0,66	0,28
3	29	388.290	163,4	29,8	0,0	91,9	41,3	0,33	0,04
4	4	43.700	16,3	3,5	0,0	12,9	0,0	0,0	0,0
5	43	1.729.391	614,0	86,7	0,0	503,6	23,7	0,0	0,0
6	3	122.500	32,5	4,8	1,6	1,8	9,4	13,5	1,5
7	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	11	1.273.300	416,8	56,3	32,6	207,3	14,8	74,1	31,8
<b>TOTAL</b>	<b>198</b>	<b>4.043.246</b>	<b>1430,7</b>	<b>255,4</b>	<b>34,2</b>	<b>927,7</b>	<b>89,2</b>	<b>90,8</b>	<b>34,5</b>

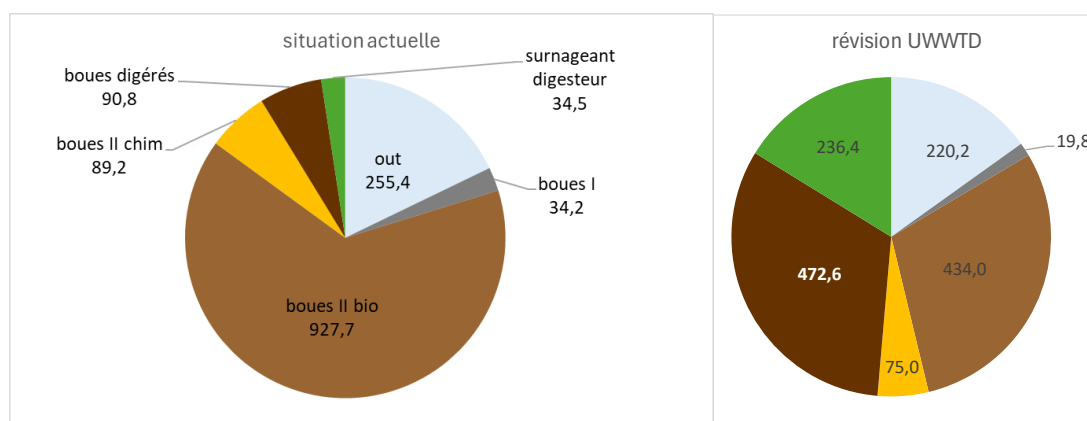


Figure VI-5 : Flux de phosphore(t/an) à l'échelle de la Région wallonne

#### VI-4. Gisement associé aux ERI

Sur base de la caractérisation des effluents industriels pour la détermination de la charge polluante, les charges en phosphore rejetés dans les égouts (eaux brutes) par les entreprises des différents secteurs sont représentées à la Figure VI-6.

Ce graphique permet d'appréhender :

- L'importance du gisement global associé aux industries d'un secteur (taille du point) ;
- L'importance du gisement moyen par entreprise d'un secteur donné (axe des abscisses) ;

- La concentration moyenne en phosphore dans les effluents d'un secteur donné (axe des ordonnées).

Le gisement global en phosphore dans les eaux industrielles rejetées en égout est de l'ordre de 80 t/an. Plus spécifiquement, on relève comme potentiellement intéressants :

- L'industrie laitière : ~ 8 tP/an et ~ 1 t/site (pour les rejets en égout) ; effluents très concentrés (~ 55 mgP/L)
- L'industrie de la pomme de terre : ~ 13 tP/an et ~ 2 t/site (pour les rejets en égout) ; effluents moins concentrés (~ 10 mgP/L)
- L'industrie pharmaceutique : ~ 9 tP/an et ~ 0,6 t/site (pour les rejets en égout) ; effluents moins concentrés (~ 7 mgP/L)

De même les rejets des industries de transformation de la viande, de brasserie et d'IAA en général représentent des gisements non négligeables de phosphore.

Néanmoins, en ce qui concerne les **rejets en égout**, l'intérêt de récupérer le phosphore spécifiquement dans ces rejets dépend évidemment des options choisies, ou non, pour la récupération centralisée dans les STEP publiques. Le cas échéant, la récupération ne pourrait se faire que directement dans les eaux brutes, ce qui n'est pas le mode de récupération le plus communément mis en œuvre.

En ce qui concerne les entreprises rejetant **en eau de surface** et réalisant en général leur propre épuration, les charges correspondantes sont difficiles à estimer. Néanmoins, les secteurs contribuant le plus à la charge en phosphore dans les effluents appartiennent majoritairement au domaine de l'agroalimentaire. Un certain nombre de ces entreprises s'équipent de biométhaniseurs, une piste intéressante à étudier serait la possibilité de valorisation du phosphore présent dans les digestats de ces industries. De nombreux facteurs seraient à prendre en compte tels que les équipements déjà en place, le coût, encore mal connu, d'une installation de récupération, les possibilités de débouchés pour les valorisation du phosphore récupéré,...

En outre, signalons que les industries agroalimentaires en rencontrent a priori pas, à ce jour, les mêmes difficultés que les STEP urbaines quant à l'épandage de leurs boues d'épuration.

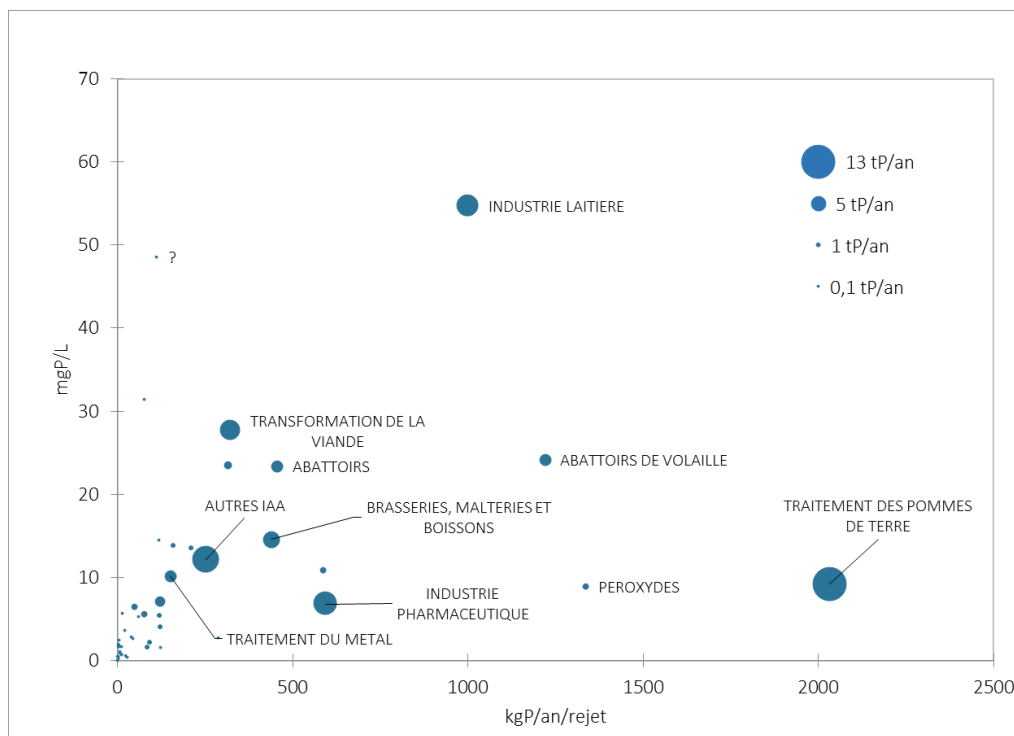


Figure VI-6 : Charge en phosphore dans les effluents des différents secteurs industriels.

### VI-5. Potentiel de production en région wallonne

L'élaboration de scénarios détaillés quant à la mise en œuvre d'installation de récupération de phosphore en Région wallonne est délicate. En effet, de nombreux paramètres connexes entrent en ligne de compte tels que :

- L'objectif de récupération fixé par la nouvelle Directive ERU, sa valeur et son mode d'évaluation ;
- La stratégie mise en œuvre pour atteindre l'objectif de neutralité énergétique de cette nouvelle Directive ;
- Les récentes contraintes et difficultés en matière de qualité des boues pour l'épandage agricole et les orientations stratégiques qui en découlent/découleront.

Dans ces circonstances, nous nous limitons ici à une approche à grande échelle sur les 198 STEP prises en compte au Tableau VI-3 (capacité totale : 3.844.106 EH adm) , en estimant les ordres de grandeur du potentiel de récupération selon 4 scénarios :

- **Scénario 1** : Traitement de l'ensemble des boues secondaires (36.838 tMS/an) et des boues digérées par monoïncinération (un monoïncinérateur centralisé) et récupération à partir des cendres de 85% (valeur sécuritaire) des 1.107 t de phosphore qu'elles contiennent : soit environ **941 t P** récupéré/an;

- **Scénario 2** : Sans modification du parc épuratoire actuel :

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 112 sur 120

- récupération (95%) par précipitation du phosphore contenu dans les digestats (limité aux 4 stations d'épuration actuellement équipées d'un digesteur) : **32,8 tP** récupéré/an
- récupération (10%) du phosphore (bio) par hydrolyse et précipitation dans les jus de déshydratation des boues pour les autres stations : **93 t P** récupéré/an ;
- Total : **125,8 t P** récupéré/an

Les scénarios 3 et 4 sont respectivement identiques aux scénarios 1 et 2 mais en intégrant les contraintes de la révision de la Directives Eaux Urbaines : augmentation des performances d'élimination du phosphore (et donc de la teneur en P des boues) et, par hypothèse, mise en oeuvre de 26 digesteurs supplémentaires (scénario prenant en compte les objectifs de neutralité énergétique).

- Scénario 3 : **834 t P** récupérés/an par extraction des cnedres de monoincinération (le potentiel de récupération diminue par rapport au scénario 1 en raison du transfert d'une part importante de la charge en P vers les jus de digestion)
- Scénario 4 : **225 t P** récupérés/an par précipitation dans les digestats + **43,4 tP/an** dans les jus de déshydratation.

La Figure VI-7 permet de comparer les ordres de grandeurs des quantités récupérables selon les différents scénarios (surface proportionnelle).

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 113 sur 120



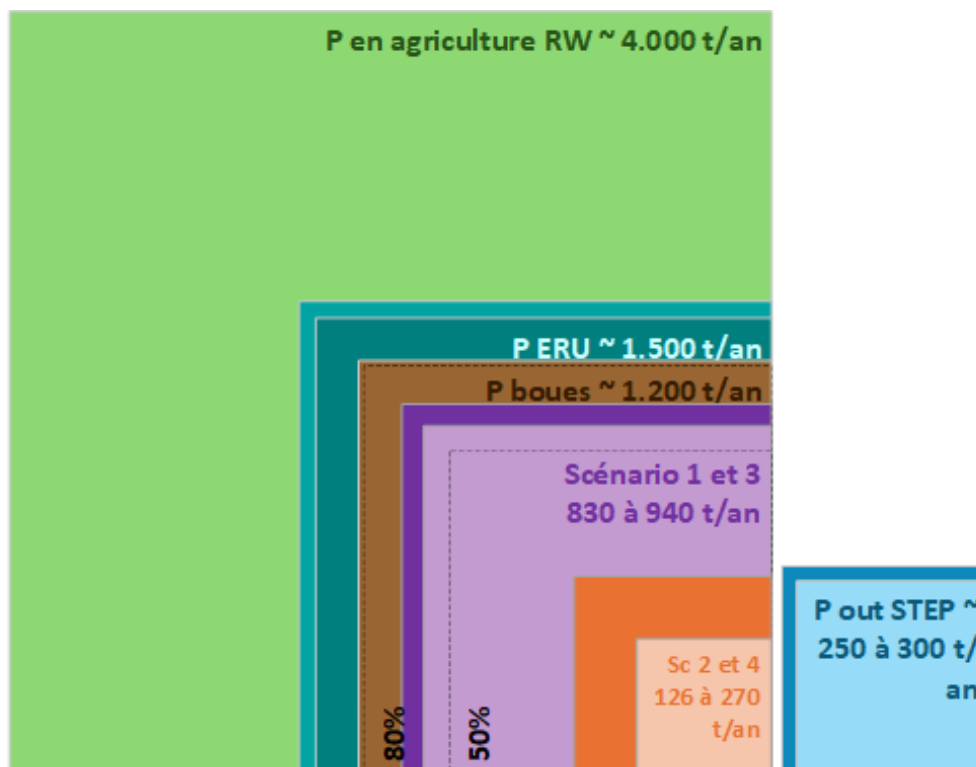


Figure VI-7 : Ordre de grandeur des différents flux de phosphore en lien avec les ERU en Région wallonne et quantités récupérables

## VII. SYNTHÈSE

La récupération du phosphore dans les eaux usées est une stratégie à mettre en œuvre à double titre : criticité de la ressource et sécurisation de l'approvisionnement et obligation pour les états découlant de la récente révision de la Directive européenne sur le traitement des eaux résiduaires urbaines.

De multiples technologies sont déjà au point et certaines font l'objet de nombreuses mises en œuvre à l'échelle industrielle.

Le phosphore peut globalement être récupérer par :

- Précipitation dans les flux liquides, dans le cas des stations urbaines il s'agit essentiellement des jus de digestion ou de déshydratation des boues.
- Extraction à partir des flux solides : boues ou cendres de boues.

En première approche, il apparaît que cette dernière technique serait la seule permettant d'atteindre des objectifs ambitieux de récupération (> 50% sur le flux en P dans les ERU). Néanmoins, elle nécessiterait un changement profond de paradigme quant à la gestion des boues dépurées, passant d'une valorisation essentiellement par épandage agricole puis par co-incinération avec valorisation énergétique à de la mono incinération exclusive pour ce qui est des grosses stations.

On soulignera toutefois qu'il n'est pas encore établi si l'épandage agricole peut-être considéré comme de la valorisation du phosphore au sens de la Directive ni, si cela était le cas, dans quelles conditions.

Les principaux aspects et implications liés à ces technologies sont synthétisés dans la grille annexée en fin de ce rapport.

## VIII. BIBLIOGRAPHIE

- Adam, C. *et al.* (2009) 'Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery', *Waste Management*, 29(3), pp. 1122–1128. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.011>.
- Bouzas, A. *et al.* (2019) 'Implementation of a global P-recovery system in urban wastewater treatment plants', *Journal of Cleaner Production*, 227, pp. 130–140. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.126>.
- Chen, G.H. *et al.* (2020) *Biological Wastewater Treatment*.
- Chripim, M.C., Scholz, M. and Nolasco, M.A. (2019) 'Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries', *Journal of Environmental Management*. Academic Press. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268>.
- Cornel, P. and Schaum, C. (2009) 'Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs', *Water Science and Technology*, 59(6), pp. 1069–1076. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>.
- Cydzik-Kwiatkowska, A. and Nosek, D. (2020) 'Biological release of phosphorus is more efficient from activated than from aerobic granular sludge', *Scientific Reports*, 10(1), p. 11076. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67896-5>.
- Degrémont (no date) *Cultures libres (boues activées)*. Available at: <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-biologique-en-traitement-de-l-eau/cultures-bacteriennes-aerobies/cultures-libres-boues-actives/page-3> (Accessed: 25 October 2023).
- Desmidt, E. *et al.* (2015) 'Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), pp. 336–384. Available at: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>.
- Dikov, G., Dorig, S. and Hermann, L. (2014) *Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency*. Available at: [http://p-rex.eu/uploads/media/P-REX\\_D11\\_2\\_Legal\\_Framework\\_and\\_Matrix.pdf](http://p-rex.eu/uploads/media/P-REX_D11_2_Legal_Framework_and_Matrix.pdf) (Accessed: 1 December 2015).
- Djelal, H., Rigail, M. and Boyer, L. (2008) 'Les effluents industriels et leur traitement', *Management & Avenir*, n° 20(6), pp. 275–288. Available at: <https://doi.org/10.3917/mav.020.0275>.
- Donatello, S., Tong, D. and Cheeseman, C.R. (2010) 'Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)', *Waste Management*, 30(8–9), pp. 1634–1642. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.04.009>.

European Sustainable Phosphorus Platform (2023) *ESPP-DPP-NNP nutrient recovery technology catalogue*. Available at: [https://phosphorusplatform.eu/images/download/ESPP-NNP-DPP\\_nutrient-recovery\\_tech\\_catalogue.pdf](https://phosphorusplatform.eu/images/download/ESPP-NNP-DPP_nutrient-recovery_tech_catalogue.pdf) (Accessed: 5 March 2024).

Ewert, W. *et al.* (2014) *Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency*.

FNDAE *et al.* (2004) *Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées : comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique*. CEMAGREF.

Funke, A. and Ziegler, F. (2010) 'Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering', *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), pp. 160–177. Available at: <https://doi.org/10.1002/bbb.198>.

*Gestion des boues de stations d'épuration collectives* (2024). Available at: <http://etat.environnement.wallonie.be>.

Global Water Research Coalition (2019) *Global Compendium on Phosphorus Recovery from Sewage/Sludge/Ash*.

H2orus (no date a) 'Traitement des eaux usées d'abattoirs toutes viandes'. Available at: <http://h2orus.fr/wp-content/uploads/2015/09/1-Fiche-secteur-abattoir-14082015.pdf> (Accessed: 29 December 2023).

H2orus (no date b) 'Traitement des eaux usées de l'industrie laitière'. Available at: <http://h2orus.fr/wp-content/uploads/2015/09/5-Fiche-secteur-industrie-laitiere-14082015.pdf> (Accessed: 29 December 2023).

H2orus (no date c) 'Traitement des eaux usées d'élevages et de lisiers'. Available at: <http://h2orus.fr/wp-content/uploads/2015/09/7-Fiche-secteur-elevages-traitement-de-lisiers-14082015.pdf> (Accessed: 29 December 2023).

Healy, M., Clarke, R. and Peyton, D. (2015) 'Resource recovery from sludge'.

Van der Hoek, J., Duijff, R. and Reinstra, O. (2018) 'Nitrogen Recovery from Wastewater: Possibilities, Competition with Other Resources, and Adaptation Pathways', *Sustainability*, 10(12), p. 4605. Available at: <https://doi.org/10.3390/su10124605>.

Ivar Urdalen (2013) *Phosphorus recovery from municipal wastewater*.

Kabbe, C. (2023) *Inventory of phosphorus "recovery and /or recycling" facilities operating or under construction at or downstream of wastewater treatment installations*.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 117 sur 120

Karunanithi, R. *et al.* (2015) ‘Phosphorus Recovery and Reuse from Waste Streams’, in, pp. 173–250. Available at: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2014.12.005>.

Kataki, S. and Baruah, D.C. (2019) ‘Prospects and Issues of Phosphorus Recovery as Struvite from Waste Streams’, in *Handbook of Environmental Materials Management*. Cham: Springer International Publishing, pp. 821–868. Available at: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7_19).

Khademmodaresi, Z., Mowla, D. and Karimi, G. (2021) ‘Electrodialytic separation of phosphate from sewage sludge ash using electrospun ion exchange membranes’, *Separation and Purification Technology*, 275, p. 119202. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119202>.

L’EAU L’INDUSTRIE LES NUISANCES (2017) *Phosphogreen™ : recycler le phosphore des eaux usées pour produire et revendre de l’engrais, Guide des Nouveautés Techniques 2018*. Available at: <https://www.revue-ein.com/actualite/phosphogreen-recycler-le-phosphore-des-eaux-usees-pour-produire-et-revendre-de-l-engrais-2> (Accessed: 8 March 2024).

Melia, P.M. *et al.* (2017) ‘Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater’, *Chemosphere*. Elsevier Ltd, pp. 381–395. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.089>.

Molinos-Senante, M. *et al.* (2011) ‘Economic Feasibility Study for Phosphorus Recovery Processes’, *AMBIO*, 40(4), pp. 408–416. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13280-010-0101-9>.

Monea, M.C. *et al.* (2020) ‘Phosphorus recovery from sewage sludge – phosphorus leaching behavior from aluminum-containing tertiary and anaerobically digested sludge’, *Water Science and Technology*, 82(8), pp. 1509–1522. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.414>.

Muisa, N. *et al.* (2020) ‘Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: A review’, *Journal of Water Process Engineering*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101187>.

Nättorp, A., Remmen, K. and Remy, C. (2017) ‘Cost assessment of different routes for phosphorus recovery from wastewater using data from pilot and production plants’, *Water Science and Technology*, 76(2), pp. 413–424. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2017.212>.

Ohtake, H. and Tsuneda, S. (2018) *Phosphorus Recovery and Recycling, Phosphorus Recovery and Recycling*. Springer Singapore. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8031-9>.

Ostara (no date) *Ostara’s WASSTRIP® technology*. Available at: [www.crystalgreen.com](http://www.crystalgreen.com).

Petriglieri, F. *et al.* (2022) ‘Quantification of Biologically and Chemically Bound Phosphorus in Activated Sludge from Full-Scale Plants with Biological P-Removal’, *Environmental Science & Technology*, 56(8), pp. 5132–5140. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02642>.

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 118 sur 120

Petzet, S. and Cornel, P. (2013) ‘Phosphorus recovery from wastewater’, in *Waste as a Resource*, pp. 110–143.

PHARIO - STEPPING STONE TO A SUSTAINABLE VALUE CHAIN FOR PHA BIOPLASTIC USING MUNICIPAL ACTIVATED SLUDGE (2017). Available at: [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl).

Phosphorus Platform (no date) *Catalogue of Nutrient Recovery Technologies*. Available at: <https://phosphorusplatform.eu/activities/p-recovery-technology-inventory> (Accessed: 16 February 2024).

Photiou, P. and Vyrides, I. (2021) ‘Recovery of phosphate from dewatered anaerobic sludge and wastewater by thermally treated *P. oceanica* residues and its potential application as a fertilizer’, *Journal of Environmental Management*, 298, p. 113441. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113441>.

Pikaar, I. *et al.* (2022) *Resource recovery from water principles and application*.

Plassard C. *et al.* (2015) ‘Améliorer la biodisponibilité du phosphore : comment valoriser les compétences des plantes et les mécanismes biologiques du sol ?’, *Innovations Agronomiques*, 43, pp. 115–138.

P-REX (2015) ‘Gifhorn Sludge Leaching’.

Quist-Jensen, C.A. *et al.* (2018) ‘Acidification and recovery of phosphorus from digested and non-digested sludge’, *Water Research*, 146, pp. 307–317. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.035>.

Rittmann, B.E. and McCarty, P.L. (2001) *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. First edition. New York: McGraw-Hill Education. Available at: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781260440591>.

Royal Haskoning (no date) *Proven crystallisation technology for purifying water and harvesting valuable resources*. Available at: <https://www.royalhaskoningdhv.com/en/services/crystalactor> (Accessed: 13 February 2024).

Ryan, M. (2016) *Identification and evaluation of phosphorus recovery technologies in an Irish context, 2016*.

Salkunić, A., Vuković, J. and Smiljanić, S. (2022) ‘Review of Technologies for the Recovery of Phosphorus from Waste Streams’, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. Assoc. of Chemists and Chemical Engineers of Croatia, pp. 91–116. Available at: <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2022.2066>.

Schitkowsky, A. (2015) *Success Story. Berliner Pflanze. Berliner Wasserbetriebe*, <http://www.phosphorusplatform.eu/images/Conference/ESPC2-materials/Schitkowsky%20-%20Berliner%20Pflanze.pdf>. Available at: <http://www.phosphorusplatform.eu/images/Conference/ESPC2-materials/Schitkowsky%20-%20Berliner%20Pflanze.pdf> (Accessed: 1 January 2016).

<b>RESRECOVERY</b> PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	PR2301553_240926_Phosphore
	Rédigé par Nicolas GRAINDORGE et Françoise PIRARD
	Page 119 sur 120

Schoumans, O.F. *et al.* (2015) 'Phosphorus management in Europe in a changing world', *AMBIO*, 44(S2), pp. 180–192. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13280-014-0613-9>.

Segura, Y. *et al.* (2023) 'Improvement of biogas production and nitrogen recovery in anaerobic digestion of purple phototrophic bacteria by thermal hydrolysis', *Bioresource Technology*, 367, p. 128250. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128250>.

Suez (no date) *Phosphogreen*. Available at: [www.suez.fr](http://www.suez.fr).

Suez Water Handbook (no date) *Effluents industriels*. Available at: <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/quelles-eaux-a-traiter-pourquoi/les-effluents-industriels/nature-des-effluents> (Accessed: 28 December 2023).

Syndicat Mixte Recyclage Agricole du Haut-Rhin (2018) '*Et nos boues deviennent compost*'. Available at: [https://www.smra68.net/z\\_pdf/taboue-story/et-nos-boues-deviennent-compost.pdf](https://www.smra68.net/z_pdf/taboue-story/et-nos-boues-deviennent-compost.pdf) (Accessed: 30 January 2024).

Vu, M.T. *et al.* (2023) 'Recent technological developments and challenges for phosphorus removal and recovery toward a circular economy', *Environmental Technology and Innovation*, 30. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103114>.

Witek-Krowiak, A. *et al.* (2022) 'Phosphorus recovery from wastewater and bio-based waste: an overview', *Bioengineered*, 13(5), pp. 13474–13506. Available at: <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2077894>.

Zhang, H.-L. *et al.* (2013) 'Phosphorus Removal in an Enhanced Biological Phosphorus Removal Process: Roles of Extracellular Polymeric Substances', *Environmental Science & Technology*, 47(20), pp. 11482–11489. Available at: <https://doi.org/10.1021/es403227p>.

Zheng, Y. *et al.* (2023) 'Recovery of phosphorus from wastewater: A review based on current phosphorous removal technologies', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Taylor and Francis Ltd., pp. 1148–1172. Available at: <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2128194>.

Zhou, M.S.K., Hinkelmann, I.R. and Barjenbruch, M. (2017) *Phosphorus recovery from wastewater and sludge: Concept for different regional conditions vorgelegt von*.

Zhu, Y. *et al.* (2022) 'Performance comparison of phosphorus recovery from different sludges in sewage treatment plants through pyrolysis', *Journal of Cleaner Production*, 372, p. 133728. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133728>.

## IX. ANNEXES

Tableau IX-1 - Inventaire des installations de "récupération et/ou recyclage" du phosphore en exploitation ou en construction en aval des installations de traitement des eaux usées (Kabbe, 2023)

Technology	Location and operator	Operational since	Recovered material or product	Qty/a in tons
<b>Onsite wastewater treatment plants</b>				
AD-HAP (since 2014 by Hitachi Zosen)	Senboku Blackwater TP (JP), Senboku City	2007		15
	Totsugawa Village (JP)	2008		2
	Seihokugo Environment Improvement Assoc. (JP)	2009	HAP	40
	Kushimoto Town (JP)	2011	(from Night Soil)	11
	Shimanto Town (JP)	2011		11
	Kofu Town (JP)	2015		4
AirPrex* / MagPrex™	MG-Neuwerk (DE), Niersverband	2009		100
	Wassmannsdorf (DE), Berliner Wasserbetriebe	2010		350
	Echten (NL), Drents Overijsselse Delta	2013		n.i.
	Amsterdam-West (NL), Waternet	2014		500
	Salzgitter Nord (DE), ASG	2015		50
	Uelzen (DE), SE Uelzen	2015		n.i.
	Tianjin (CN), Tianjin CEPG	(2015)		offline
	Wolfsburg (DE), SE Wolfsburg	2017		(50)
	Liverpool, OH (USA), Medina County	2019		..*
	Savage, MD (USA), Howard County	2019	Struvite	..*
	Denver, CO (USA), Denver Metro	2020		..*
	Ft. Collins, CO (USA), Drake WRF	2020		..*
	Elgin, IL (USA) Fox River WRF	2021		..*
	Salt Lake City, UT (USA) Central Valley WRF	2022		..*
	Meridian, ID (USA), Meridian WRF	2022		..*
	Nampa, ID (USA), Nampa WRF	2023		..*
	Göppingen (DE), SE Göppingen	2020		--
	Haifa (IL), Haifa District Industries Association	2022		--
	Erlangen (DE), EBE Erlangen	2023		--
ANPHOS®	Well (NL), EcoFuels, (biomass digestion)	2005		n.i.
	Odiliapeel (NL), Peka Kroef	2006		400
	Kruiningen (NL), Lamb Weston Meijer	2003		650
	Bergen op Zoom (NL), Lamb Weston Meijer	2007/16		290
	Budrio (IT), Pizzoli	2010	Struvite	150
	Haps (NL), Waterschap Aa en Maas	2011		n.i.
	Oosterbierum (NL), Lamb Weston Meijer	2016		580
	Den Bosch (NL), Waterschap Aa en Maas	2018		n.i.
	Asturias (ES), Longas	2018		n.i.
Tiel (NL), Waterschap Rivierenland	2019		n.i.	
Crystalactor*	Nanjing (CN), Royal Haskoning DHV	2010	Struvite	n.i.
EloPhos*	Lingen (DE), SE Lingen	2016	Struvite	--
Gifhorn	Gifhorn (DE), ASG (mothballed)	2007	Struvite/CaP	--
J-Oil	Yokohama (JP), J-Oil Mills Co.		HAP	260
JSA	Kawasaki (JP), Japan Synthetic Alcohol Co.	1998	HAP	n.i.
KURITA	Fukuoka North, South and Wasui (JP), Fukuoka C.	1997	Struvite	120
Kyowa Hakko	Hofu (JP), Kyowa Hakko Bio Corp.	2006	HAP	90
Multiform™	Yakima, WA (USA)	2012	Struvite	n.i.

### RESRECOVERY

#### PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

Annexes

Page 1 sur 3



(squired by Ostara) now called PEARL Fx	Boise, ID (USA)	2015		n.i.
	Massey, MD (USA), Jones Family Farms (dairy)	2019		n.i.
	Green Bay, WI (USA)	2019		n.i.
	Paso Robles, CA (USA), City of Paso Robles	2019		75
Multi-Solid	Hagenow (DE), AZV Hagenow & Umlandgemeinden	2023	Struvite	(100)
NASKEO	Castres (FR)	2015	Struvite	25
	Harelbeke (BE), Agristo	2008		250
	2x Niewkuerke (BE), Clarebout Potatoes	2009/12		650
	Waasten (BE), Clarebout Potatoes	2012		n.i.
	Geel (BE), Genzyme	2014		80
	Leuven (BE), Aquafin	2013		50
NuReSys*	Land van Cuijk (NL), Logisticon	2015	Struvite	150
	Apeldoorn (NL), Vallei & Veluwe	2016		550
	Braunschweig Steinhof (DE), SE BS / AVB	2019		...*
	Pima County, Tres Rios WRF, AZ (USA)	2021		...*
	Łódź GOŚ (PL), City of Łódź	2023		--
	Warsaw South (PL),	2023		(2700)
NutriTec® (Sustec, DMT)	Zutphen (NL), SaNiPhos® GMB	2010	Struvite & DAS	offline
	Tigard, OR (USA), Clean Water Services	2009		760
	Suffolk, VA (USA), Hampton Roads Sanit. District	2010		400
	York, PA (USA), City of York	2010		270
	Hillsboro, OR (USA), Clean Water Services	2012		1000
	Slough (UK), Thames Water	2012		130
	Saskatoon, SK (CDN), City of Saskatoon	2013		500
	Madison, WI (USA), Madison Metro. Sew. Distr.	2014		1000
	Burford, GA (USA), Gwinnett County	2015		1000
	Amersfoort (NL), Vallei & Veluwe	2015		500
PEARL* (OSTARA)	Edmonton, AB (CDN), EPCOR Water Services	2015	Struvite	2500
	Stickney, IL (USA), Metro. Water Recl. Chicago	2016	(Crystal Green*)	7700
	Reno, NV (USA), Cities of Reno and Sparks	2016		500
	Madrid (ES), Canal de Isabel II	2016		500
	Winchester, VA (USA), F. Winchester Service A.	2016		500
	St. Cloud, MN (USA), City of St. Cloud	2018		500
	Atlanta, GA (USA), City of Atlanta	2018		1000
	Jarocin (PL), City of Jarocin	2021		130
	Tel Aviv, (IL), Shafdan WWTP, Mey Ezor Dan	2021		5000
	Ottestad (NO), Hias WWTP, Hias IKS	2022		(250)
	Dublin (IE), Ringsend WWTP, Irish Water	2023		(5000)
PhosForce (Veolia)	Schönebeck (DE), OEWA Wasser & Abwasser GmbH	(2023)	Struvite/ Brushite (DCP)	(1000) customized
	7 plants installed in Japan between 1989 and 2011 with capacities between 80-500 m³/d	1989		n.i.
	--	1992		n.i.
	--	1995		n.i.
PHOSNIX® (Hitachi Zosen)	Lake Shinji-East (JP), Matsue City (1998)	1998	Struvite	125
	--	2000		n.i.
	--	2009		n.i.
	--	2011		n.i.
	Kinan Environment Improvement Association (JP)	2014		n.i.
PHORWater	Calahorra (ES), El Cidacos	2015 (demo)	Struvite	n.i.
PHOSPAQ™	Olburgen (NL), Waterstromen (municipal & food)	2006	Struvite	400
	Lomm (NL), Waterstromen (food)	2007		260

	China (brewery)	2011		(1100)
	Poland (bio-ethanol)	2011		(500)
	Nottingham (UK), Severn Trent Water	2012		730
	USA (confidential)	2013		(800)
	Hünfeld (DE), BFG-IAR Hünfeld GmbH (dairy)	2014		730
	China (food processing)	2015		(1400)
	China (ethanol)	2016		(90)
	Tilburg (NL), Waterchap de Dommel	2016		340
	UK (municipal)	2017		(600)
PhosphoGREEN (SUEZ)	Aaby (DK), Aarhus Water	2013		110
	Herning (DK), Herning Water	2016		106
	Marselisborg (DK), Aarhus Water	2018	Struvite	302
	Villiers Saint Frederic (FR), SIARNC	2019		43
	Sausheim (FR), Mulhouse	2019		88
P-RoC	Bachgau (DE), Markt Großostheim	2025	CaP at CSH	(40)
REPHOS <sup>®</sup> (delivered by NuReSys)	Altentreptow (DE), Remondis Aqua (dairy)	2006	Struvite	200
Rintoru <sup>®</sup>	Mobile unit applying A-CSH to recover P	--	CaP at CSH	--
STRUVIA <sup>™</sup>	Helsingør Southcoast (DK)	2015	Struvite	40
Swing	Higashi-Nada, Kobe City (JP), Swing Corp.	2012	Struvite	130
<b>Downstream wastewater treatment plants and ashes</b>				
Ash2 <sup>®</sup> Phos	Schkopau (DE), Phosphorgewinnung Schkopau GmbH (EasyMining & Gelsenwasser AG)	2025	RevoCaP <sup>™</sup>	(15.000)
	Helsingborg (SE), EasyMining Sweden AB	2026		(15.000)
AshDec <sup>®</sup>	Altenstadt (DE), Emter GmbH	2024	Calcined phosphate	(16.000)**
EUPHORE <sup>®</sup>	Mannheim (DE), MVV Energie AG	2023	Improved ash	(14.000)**
Fertiliser industry	Various companies already apply or consider use of secondary P sources	tested and intended	Commercial fertilisers	Mixed in***
Glatt <sup>®</sup> PHOS4green	Haldensleben (DE), SERAPLANT GmbH Bound to premium ash input (fertiliser grade) (insolvency summer 2022)	(2021-2022)	MCP, NPS	Intended (60.000)*** fertilisers
KUBOTA	2 plants (4 furnaces) (JP), municipal (Input: 60-80 t/d dewatered sludge)	2014	P rich slag	1.200-1.500
METAWATER	Gifu North (JP), Gifu City	2010	HAP	300
	Akisato (JP), Tottori City	2013		150
Nippon PA	Chiba (JP), Nippon Phosphoric Acid	2009	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	n.i.
TetraPhos <sup>®</sup>	Hamburg (DE), Hamburger Phosphorrecyclinggesellsch. mbH	2023	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (RePacid <sup>®</sup> )	(7.000)
	Lünen (DE), Remondis TetraPhos <sup>®</sup> GmbH	2025		(5.800)

Product/ P recycle column footnotes :

\*P recycles (i.e. Struvite) are not extracted/harvested, but potentially adapted in future

\*\* P remains in the ash matrix, heavy metals are partially depleted by additive dosage and thermal treatment (thermo-chemical ash modification)

\*\*\* sludge ashes are mixed with other materials to form the P recycles (heavy metals are diluted, but not separated)

#### RESRECOVERY

PARTIE 2 : VALORISATION DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES

Annexes

Page 1 sur 3