

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté des Sciences de l'Ingéniorat



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية علوم الهندسة

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat En-Sciences

Spécialité : Génie des Procédés

Par :

EUTAMENE Riad

Thème :

Précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé : évaluation hydrodynamique, thermodynamique, cinétique et environnementale

Thèse soutenue le 09/02/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJERAD SOUAD	Prof.	Université Badji Mokhtar - Annaba	Président
02	TIFOUTI LAKHDAR	Prof.	Université Badji Mokhtar - Annaba	Rapporteur
03	HAMLAOUI YOUCEF	Prof.	Université Mohamed-Chérif Messaadia - Souk Ahras	Examineur
04	GHODBANE HOURIA	MCA	Université Mohamed-Chérif Messaadia - Souk Ahras	Examineur
05	BENMANSOUR LEILA	MCB	Université Badji Mokhtar - Annaba	Invitée

"الترسب الكيميائي للفوسفات في السرير المميع: التقييم الهيدروديناميكي، الديناميكي الحراري، الحركي و البيئي"

الملخص:

يوجد الفوسفات في عدد كبير من المجالات الصناعية و كذلك في مجموعة واسعة من المنتجات. يعد استعادة و/أو التخلص من الفوسفات من بين العمليات الأكثر تعقيداً. إن التأثير المهم والمركب للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمنتجات، و الهيدروديناميكية و الحركية و الديناميكا الحرارية في الجهاز المستخدم، يجعل من الصعب للغاية التنبؤ بخصائص الترسب الكيميائي للفوسفات، و الأفضل تحسين العملية.

إعتماداً على طبيعة وتعقيد الظاهرة المتصورة، قمنا بتطوير ثلاثة أجزاء مختلفة.

في الجزء الأول، اعتمدنا نهجاً تجريبيّاً لتحسين كفاءة الترسب الكيميائي لفوسفات الكالسيوم باستخدام محلول إصطناعي في مفاعل السرير المميع. تم تحسين المعايير المختلفة لمجموعة من الظروف الواقعية المتعلقة بالترسب الكيميائي للفوسفات (السرعة السطحية للسائل (U_i) ، $[PO_4]$ ، $[Ca(OH)_2]$ ، النسبة المولية (Ca/P) ، القطر المتوسط للحبيبات الحاملة (d_p) ، كتلة الحبيبات (M) ، درجة حرارة الترسب (T) ، و نوع المفاعل و درجة الحموضة، ... إلخ. علاوة على ذلك، و من خلال دراسة العوامل المختلفة و المختلفة التأثير على الترسب الكيميائي للفوسفات، تم تنفيذ مناهج مختلفة لاستعادة الفوسفات، على وجه الخصوص: الهيدروديناميكية، الديناميكا الحرارية، الحركية و البيئية. بناءً على ترسبها مع الجير في مفاعل السرير المميع. وهذا في ظل ظروف تشغيل دقيقة للغاية، تقودنا إلى مردود بنسبة 100 %.

في الجزء الثاني، تتمثل الفكرة الأساسية في تقييم تأثير الموجات فوق الصوتية على إنتاج فوسفات الكالسيوم عن طريق الترسب الكيميائي باستخدام الجير في نظام سائل صلب. من ناحية، قمنا بدراسة تأثير الطاقة فوق الصوتية على كفاءة استعادة فوسفات الكالسيوم، و هي: المردود و التحويل. و من ناحية أخرى، تقييم السلوك الهيدروديناميكي للترسب الكيميائي للفوسفات من خلال تحديد المعايير الهيدروديناميكية المختلفة، وكذلك الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لحبيبات فوسفات الكالسيوم، على وجه الخصوص: الحجم و الكروية، الكثافة و توزيع حجم الحبيبات. لهذه الحقيقة، ركزنا على قوى مختلفة من الموجات فوق الصوتية ذات التردد المنخفض في نطاق واسع بالموجات فوق الصوتية من 0 إلى 130 واط و تم دمج تردد 20 كيلوهرتز مع نفس المفاعل للسرير المميع المستخدم في الخطوة الأولى. علاوة على ذلك، فيما يتعلق بتأثير ظروف التشغيل على مختلف طبقات الحبيبات الحاملة. تمت دراسة التقييم الهيدروديناميكي للترسب الكيميائي للفوسفات تحت نفس ظروف التشغيل. استناداً إلى معايير التشغيل المختلفة، تم إعطاء مجالات حدوث للمعايير الهيدروديناميكية المختلفة. تم تحديد توزيع حجم الحبيبات في طبقة حبيبات الرمل المغطى.

في الجزء الثالث، خصصت دراستنا لتأثيرات إحاطة الحبوب الزراعية بفوسفات الكالسيوم في السرير المميع كسماد على محصول الحبوب، و معدل الإنبات، و قوة النباتات عند ظهورها، من أجل زيادة إنتاج الحبوب أكثر عند توافر العناصر المعدنية و تحسين الإنتاج الزراعي و الحد من استخدام الأسمدة المعدنية. أوضحت النتائج التي تم الحصول عليها أن الحبوب المحاطة أكثر كفاءة بكثير، و أن معدل الإنبات هو الضعيف.

كلمات مفتاحية: الترسب الكيميائي، السرير المميع، الفوسفات، المسامية، النسبة المولية، الموجات فوق الصوتية.

« Précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé : évaluation hydrodynamique, thermodynamique, cinétique et environnementale »

Résumé :

Les phosphates sont présents dans un grand nombre de domaines industriels ainsi que dans une grande variété de produits. La récupération et/ou l'élimination de phosphates sont parmi les opérations les plus complexes. L'influence très importante et combinée, des propriétés physico-chimiques des produits et l'hydrodynamique, cinétique et thermodynamique dans l'appareil utilisé rend extrêmement difficile la prédiction des caractéristiques de la précipitation chimique des phosphates et, a fortiori, l'optimisation du procédé.

Selon la nature et la complexité des phénomènes envisagés, nous avons développé trois parties différentes.

Dans la première partie, nous avons adopté une démarche expérimentale pour optimiser l'efficacité de la précipitation chimique de phosphates de calcium en utilisant de la solution synthétique dans un réacteur à lit fluidisé. Différents paramètres ont été optimisés pour une gamme de conditions réalistes relatives à la précipitation chimique des phosphates (vitesse superficielle du fluide (U_f), $[\text{PO}_4]$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, diamètre moyen des particules porteuses (d_p), masse des particules (M), le rapport molaire (Ca/P), la température de précipitation (T), type de réacteur, pH, ...). Par ailleurs, à travers l'étude de différents paramètres influençant la précipitation chimique, différentes approches ont été réalisées pour la récupération des phosphates, notamment : hydrodynamique, thermodynamique, cinétique et environnementale. En se basant sur leur précipitation avec la chaux en lit fluidisé, à des conditions opératoires très précises, conduisant à un rendement de 100%.

Dans la deuxième partie, l'idée centrale est d'évaluer l'effet des ondes ultrasonores sur la production de phosphates de calcium par précipitation chimique à l'aide de la chaux dans un système liquide solide. D'une part, à partir de l'étude de l'influence de la puissance ultrasonore sur l'efficacité de la récupération de phosphates de calcium, à savoir : le rendement et la conversion, et d'autre part, l'évaluation du comportement hydrodynamique de la précipitation chimique de phosphates à travers la détermination des différentes grandeurs hydrodynamiques. Ainsi que, les propriétés physicochimiques des particules de phosphates de calcium, notamment : la taille et la sphéricité, la densité et la distribution granulométrique. Pour ce fait, nous avons axé sur des différentes puissances de l'ultrason, et un ultrason de basses fréquences dans un domaine ultrasonore étendu de 0 à 130 Watts et une fréquence de 20 kHz a été combiné avec le même réacteur à lit fluidisé utilisé dans la première démarche. Par ailleurs, concernant l'influence des conditions opératoires sur les différentes couches des particules porteuses. Une évaluation hydrodynamique de la précipitation chimique des phosphates a été étudiée dans les mêmes conditions opératoires. En fonction de différents paramètres opératoires, les domaines d'occurrence des différents paramètres hydrodynamiques ont été donnés. La distribution granulométrique dans le lit des particules de sable enrobées a été déterminée.

Dans la troisième partie, notre étude est consacrée sur les effets de l'enrobage des graines de céréales avec le phosphate de calcium en lit fluidisé comme un engrais sur le rendement en grain, le taux de germination, la vigueur des plants à la levée, afin d'augmenter la production des graines de céréales plus que la disponibilité des éléments minéraux et d'améliorer la production agricole et limiter l'utilisation des fertilisants minéraux. Les résultats obtenus ont montré que l'enrobage des graines de céréales est significativement plus performant que sans enrobage, et le taux de germination est plus grand de deux fois.

Mots clés : Précipitation chimique, Lit fluidisé, Phosphate, Porosité, Rapport molaire, Ultrason.

« Chemical precipitation of phosphates in fluidized bed: hydrodynamic, thermodynamic, kinetic and environmental evaluation »

Abstract:

Phosphates are present in a large number of industrial fields as well as in a wide variety of products. The recovery and/or elimination of phosphates are among the most complex operations. The very important and combined influence of the physico-chemical properties of the products and the hydrodynamics, kinetics and thermodynamics in the apparatus used makes it extremely difficult to predict the characteristics of the chemical precipitation of phosphates and, a fortiori, the optimization of the process.

In the first part, we adopted an experimental approach to optimize the efficiency of the chemical precipitation of calcium phosphates using synthetic solution in a fluidized bed reactor. Different parameters have been optimized for a range of realistic conditions relating to the chemical precipitation of phosphates (surface velocity of the fluid (U_f), $[\text{PO}_4]$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, mean diameter of the carrier particles (d_p), mass of particles (M), the molar ratio (Ca/P), the precipitation temperature (T), type of reactor, pH, etc.). Furthermore, through the study of different parameters influencing the chemical precipitation, various approaches have been made for the recovery of phosphates include: hydrodynamic, thermodynamic, kinetic and environmental. Based on their precipitation with lime in a fluidized-bed reactor, under very precise operating conditions, resulting in an efficiency of 100%.

In the second part, the central idea is to evaluate the effect of ultrasonic waves on the production of calcium phosphates by chemical precipitation using lime in a solid liquid system. On the one hand, from the study of the influence of ultrasonic power on the efficiency of the recovery of calcium phosphates, namely: the efficiency and the conversion, and on the other hand, the evaluation of the hydrodynamic behavior of the chemical precipitation of phosphates through the determination of the different hydrodynamic parameters. As well as, the physicochemical properties of the particles of calcium phosphates, in particular: the size and the sphericity, the density and the particle size distribution. For this fact, we focused on different powers of ultrasound, and low frequency ultrasound in a wide ultrasonic range from 0 to 130 Watts and a frequency of 20 kHz was combined with the same fluidized bed reactor used in the first step. Furthermore, concerning the influence of operating conditions on the different layers of carrier particles. A hydrodynamic evaluation of the chemical precipitation of phosphates was studied under the same operating conditions. Based on different operating parameters, the domains of occurrence of the different hydrodynamic parameters have been given. The particle size distribution in the bed of the coated sand particles was determined.

In the third part, our study is devoted to the effects of coating cereal seeds with calcium phosphate in a fluidized bed as a fertilizer on grain yield, germination rate, vigor of plants at emergence, in order to increase the production of cereal seeds more than the availability of mineral elements and to improve agricultural production and limit the use of mineral fertilizers. The results obtained showed that the coating of cereal seeds is significantly more efficient than without coating, and the germination rate is twice as high.

Key words: Chemical precipitation, Fluidized bed, Phosphate, Porosity, Molar ratio, Ultrasound.

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie de l'environnement dans la faculté des sciences de l'ingénierie, à l'Université Badji Mokhtar Annaba, et complété par trois séjours scientifiques au sein du laboratoire de génie des procédés industriels, à l'Université de technologie de Compiègne - France. J'adresse mes plus vifs sentiments à tous ceux sans qui ce travail n'aurait pas pu être mené à bien, que ce soit par rapport à l'aide qu'ils m'ont apportée ou par leurs encouragements, qui m'ont aidé à arriver au bout de ce travail.

Je tiens à remercier Professeur. Lakhdar TIFOUTI, de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail, qui a assuré le suivi de ce projet, ses conseils avisés, ses innombrables suggestions ainsi que sa disponibilité exceptionnelle qui m'ont été précieux pour le bon déroulement de mes travaux. Tout au long de mon travail, son encadrement scientifique et technique m'a permis d'enrichir considérablement ma capacité d'analyse des phénomènes complexes propres aux lits fluidisés.

Je tiens à remercier Dr Leila BENMANSOUR grâce à qui j'ai pu faire mes séjours scientifiques au laboratoire de Génie des Procédés Industriels de l'Université de Technologie de Compiègne en France. Elle m'a introduit dans l'équipe du Professeur Khashayar SALEH avec qui elle travaille en étroite collaboration depuis un certain nombre d'années. Je la remercie également pour ses conseils qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier Pr. Khashayar SALEH, Chef du Laboratoire de génie des procédés industriels à l'UTC – France, pour la bienveillance de son accueil et la pertinence de ses conseils pendant toutes ces années, pour ses qualités pédagogiques et la confiance qu'il m'a témoignée avec toute ma reconnaissance. J'ai découvert en lui un modèle de générosité. Je veux aussi lui témoigner ma gratitude pour m'avoir offert un espace de travail exceptionnel, par son énergie, sa motivation et sa bonne humeur.

Je remercie aussi Pr. André PAUSS de l'UTC – France, pour l'aide précieuse apportée dans mon travail quotidien, ses orientations scientifiques avec mes très sincères remerciements à toute l'équipe du Laboratoire des Activités Microbiennes et Bioprocédés.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur DJERAD SOUAD qui m'a fait l'honneur d'accepter d'être présidente du jury, qu'elle soit assurée de ma respectueuse considération.

Je suis également très honoré de la participation du professeur HAMLAOUI YUCEF et du Dr GHODBANE HOURIA, Maître de conférences à l'Université Mohamed-Chérif Messaadia - Souk Ahras, en tant qu'examineurs à mon jury de soutenance.

Ce travail a fait l'objet :

- *d'une publication :*

Eutamene R., Benmansour L., Saleh K.,

Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the chemical precipitation of phosphates from solutions of a low concentration in fluidized bed reactor: hydrodynamic evaluation, *Revue des Sciences et de la Technology*, Synthèse, Vol 25, numéro 1, 179-195, (2019).

- *des communications orales et posters dans des congrès scientifiques :*

1. 2^{èmes} Journées Scientifiques Franco-Maghrébines - Caractérisation des matériaux complexes

10-13 Octobre 2015, Université Badji Mokhtar Annaba - Algérie.

Eutamene R., Benmansour L., Tifouti L., Saleh K.

Modélisation mathématique de la précipitation chimique de phosphates pour un mélange multiphasique en lit fluidisé.

2. 2^{èmes} Journées Scientifiques TIMR

27 Février 2017, UTC Compiègne, France

Eutamene R., Benmansour L., Tifouti L., Saleh K.

Précipitation chimique des phosphates en lit fluidisé : influence de la minéralisation sur le comportement hydrodynamique.

3. 11^{èmes} Journées de Mécanique

10-11 Avril 2018, EMP, Algérie.

Eutamene R., Benmansour L., Tifouti L., Saleh K.

-Nouvelle contribution sur l'optimisation du processus de la précipitation chimique des phosphates en lit fluidisé : influence du diamètre moyen des particules sur le comportement hydrodynamique

-Comportement hydrodynamique de la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé : influence de vitesses caractéristiques dans une phase solide liquide.

4. 9^{èmes} Colloque Science et Technologie des poudres

03-05 Juillet 2018, UTC Compiègne, France.

Eutamene R., Benmansour L., Tifouti L., Saleh K.

-Précipitation chimique des phosphates en lit fluidisé à l'aide de la chaux en absence et en présence d'ultrason.

-Précipitation chimique de phosphates dans un réacteur à lit fluidisé : influences de la surface spécifique de particules de sable.

Sommaire

Résumés	
Avant-propos	
Abréviations.....	i
Table des notations.....	iii
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	xi
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I.1. Introduction.....	6
I.2. Précipitation chimique.....	7
I.3. Chimie de l'élimination du phosphate de calcium.....	8
I.4. La précipitation chimique des phosphates en lit fluidisé.....	9
I.5. Influence des paramètres de conception sur la précipitation.....	11
I.5.1. Forme et diamètre des particules support.....	11
I.5.2. Nature des particules support.....	12
I.5.3. Densité des particules support.....	12
I.5.4. Vitesse superficielle du fluide (U_f).....	12
I.6. Influences des paramètres opératoires.....	13
I.6.1. pH.....	13
I.6.2. Température (T).....	14
I.6.3. Concentrations de calcium [Ca].....	14
I.6.4. Concentrations de magnésium [Mg].....	14
I.6.5. Utilisation des ultrasons.....	15
I.7. Enrobage en lit fluidisé.....	16
I.8. Conclusion.....	16
CHAPITRE II : DESCRIPTION DU DISPOSITIF, MATÉRIAUX UTILISÉS, PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE ET TECHNIQUES DE MESURE.....	17
II.1. Introduction.....	18
II.2. Appareillage.....	18
II.2.1. Réacteur à lit fluidisé.....	19
II.2.2. Circuit des liquides.....	20
II.2.3. Les systèmes de régulation et de mesures.....	20
II.2.3.1. Système d'acquisition.....	20
II.2.3.2. Pompes péristaltiques.....	20
II.2.3.3. Thermoplongeur avec régulateur.....	20
II.2.3.4. Mélangeur.....	21
II.2.3.5. Ultrason.....	21
II.2.4. Matériel annexe.....	21

II.2.4.1. Balance.....	21
II.2.4.2. Tamiseuse.....	21
II.3. Matériaux utilisés.....	21
II.3.1. Solutions utilisées.....	21
II.3.1.1. Méthode de la préparation des solutions de phosphate.....	22
II.3.1.2. Dosage de phosphate.....	22
II.3.2. Réactifs.....	23
II.3.3. Particules porteuses utilisées.....	23
II.4. Procédure expérimentale	23
II.4.1. Critères de l'étude.....	25
II.4.2. Étude de la fiabilité du dispositif expérimental.....	25
II.4.2.1. Opération de tamisage.....	25
II.4.2.2. Opération de fluidisation.....	25
II.4.2.3. Opération de précipitation.....	25
II.5. Techniques de caractérisation et de mesure.....	26
II.5.1. Techniques de caractérisation.....	26
II.5.1.1. Tamisage.....	26
II.5.1.2. Détermination de la taille des particules : granulomètre laser.....	26
II.5.1.3. Diamètre moyen des particules.....	27
II.5.1.4. La masse volumique.....	28
II.5.2. Technique de mesure.....	29
II.5.2.1. Mesure de pH.....	29
II.5.2.2. Analyse par IRTF	29
II.5.2.3. Analyse par MEB	29
II.5.2.4. Analyse par morpho-granulomètre.....	30
II.5.2.5. Analyse par le spectrophotomètre UV/Visible.....	31
 CHAPITRE III : OPTIMISATION ET ÉVALUATION DE LA	
PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES EN LIT FLUIDISÉ.....	32
III.1. Introduction.....	33
III.2. Détermination de caractéristiques de la fluidisation pour des particules	
identiques.....	33
III.2.1. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf})	34
III.2.2. Détermination de la vitesse terminale des particules (U_t)	34
III.2.3. Détermination de la porosité minimale de fluidisation (ϵ_{mf}).....	35
III.2.4. Détermination de l'expansion du lit fluidisé (H/H_{mf})	35
III.3. Détermination de caractéristiques vitesses de la fluidisation pour des	
particules de nature différentes.....	37
III.4. Support de l'étude.....	38
III.5. Procédure expérimentale.....	39
III.5.1. Les paramètres physico-chimiques étudiés.....	41
III.5.2. Le choix des paramètres du procédé.....	42
III.5.2.1. Le choix des particules support.....	42
III.5.2.2. Le choix de débit de la fluidisation.....	43

III.5.2.3. Le choix de la concentration de calcium.....	43
III.6. Le protocole expérimental.....	43
III.7. Résultats expérimentaux.....	44
III.7.1. Influence de la minéralisation.....	44
III.7.1.1. Influence de la minéralisation sur l'efficacité de la précipitation.....	44
III.7.1.2. Influence de la minéralisation sur l'expansion et la porosité du lit des particules porteuses.....	46
III.7.1.2.1. L'expansion du lit.....	46
III.7.1.2.2. La porosité du lit.....	48
III.7.2. Influence de la masse des particules porteuses.....	50
III.7.2.1. Influence de la masse des particules porteuses sur l'efficacité de la récupération de phosphates.....	50
III.7.2.2. Influence de la masse des particules porteuses sur les différents paramètres hydrodynamiques.....	51
III.7.2.3. Caractérisation des particules de sable après précipitation.....	54
III.7.3. Influence de diamètre moyen des particules porteuses.....	55
III.7.3.1. Influence de diamètre moyen des particules porteuses sur l'efficacité de la récupération de phosphates.....	55
III.7.3.2. L'effet de diamètre moyen des particules porteuses sur les différents paramètres hydrodynamiques.....	57
III.7.3.3. Caractérisation des particules de sable après précipitation.....	60
III.7.4. Influence du rapport molaire Ca/P.....	61
III.7.4.1. Effet de Ca/P sur l'efficacité de la récupération du phosphate.....	61
III.7.4.2. Effet de la concentration du calcium sur différents paramètres hydrodynamiques.....	64
III.7.4.3. Caractérisation des particules de sable après précipitation.....	69
III.7.5. Évaluation thermodynamique de la récupération de phosphate.....	72
III.7.5.1. Détermination des espèces dominantes en fonction du pH de la solution.	72
III.7.5.2. Indice de saturation (SI).....	76
III.7.6. Influence de la concentration de PO ₄	78
III.7.6.1. Effet de la concentration de PO ₄ sur l'efficacité de la récupération de phosphates.....	78
III.7.6.2. Effet de la concentration de PO ₄ sur les différents paramètres hydrodynamiques.....	81
III.7.6.3. Caractérisation des particules de sable après précipitation.....	84
III.7.7. Évaluation cinétique de la récupération de phosphate.....	86
III.7.8. Influence de la nature des particules porteuses.....	89
III.7.9. Influence de la vitesse superficielle de fluidisation « U _f ».....	89
III.7.10. Influence de pH.....	91
III.7.11. Influence de la température du lit sur la précipitation chimique.....	92
III.7.11.1. Caractérisation des particules de sable après précipitation.....	94
III.7.11.1.1. Analyses par MEB.....	94
III.7.11.1.2. Analyses par FTIR.....	95
III.7.12. Evaluation environnementale.....	96

III.7.12.1. pH de solution.....	97
III.7.12.2. Influence de la température T.....	97
III.7.12.3. Taux de phosphate [PO ₄].....	98
III.7.12.4. Taux de calcium [Ca].....	98
III.7.12.5. Taux de magnésium [Mg].....	99
III.7.12.6. Traitement de l'effluent.....	10
III.8. La précipitation des phosphates dans un réacteur à double enveloppe.....	101
III.8.1. Technique expérimentale.....	101
III.8.1.1. Choix des paramètres opératoires.....	101
III.8.1.2. Description du réacteur à double enveloppe.....	103
III.8.2. Etude de l'influence des paramètres opératoires.....	104
III.8.2.1. Influence de la concentration de PO ₄ sur le RDE	104
III.8.2.2. Influence de la vitesse d'agitation dans le RDE.....	105
III.9. La précipitation des phosphates dans un réacteur à lit fixe.....	106
III.10. Conclusion.....	107

CHAPITRE IV : EFFETS DE L'ULTRASON SUR LA PRÉCIPITATION CHIMIQUE DE PHOSPHATES DE CALCIUM EN LIT FLUIDISÉ.....

IV.1. Introduction.....	111
IV.2. Matériel et méthodes.....	112
IV.2.1. Produits et réactifs.....	112
IV.2.2. Matériaux utilisés	112
IV.2.3. Méthode expérimentale	113
IV.3. Résultats et discussion.....	114
IV.3.1. L'effet de la puissance de l'ultrason sur l'efficacité de la récupération du phosphate	114
IV.3.2. L'effet de changement de la puissance de l'ultrason au cours de la manipulation sur l'efficacité de la récupération de phosphates.....	115
IV.3.3. L'effet de la puissance de l'ultrason sur le comportement hydrodynamique de la précipitation chimique de phosphates de calcium.....	116
IV.3.4. L'effet de la puissance de l'ultrason sur les caractéristiques physicochimiques des particules porteuses en lit fluidisé	119
IV.3.5. Influence de la température.....	119
IV.3.5.1. Effet de la température sur l'efficacité de la récupération du phosphate en présence et en absence d'ultrason.....	120
IV.3.5.2. Analyses.....	122
IV.3.5.2.1. Analyses par morpho-granulomètre.....	122
IV.3.5.2.2. Analyses par MEB.....	126
IV.3.6. Influence de la vitesse de fluidisation.....	129
IV.4. Conclusion.....	131

CHAPITRE V : ENROBAGE DE GRAINES DE CULTURE AGRICOLE AVEC LES PHOSPHATES DE CALCIUM EN LIT FLUIDISÉ.....

V.1. Introduction.....	133
-------------------------------	------------

V.2. Matériels et méthodes	134
V.2.1. Matériel végétal.....	134
V.2.2. Méthodes.....	134
V.2.2.1. Dispositif expérimental.....	134
V.2.2.2. Procédure d'enrobage des graines de céréales	135
V.2.2.3. Paramètres étudiés	136
V.3. Résultats et discussion	137
V.3.1. L'efficacité de l'enrobage en Ca-P	137
V.3.2. Les taux de germination en fonction de temps de précipitation	138
V.3.3. Analyse chimique de solution à la sortie de la colonne de fluidisation.....	140
V.3.4. Analyses par MEB.....	142
V.4. Conclusion	143
CONCLUSION GÉNÉRALE	144
RÉFÉRENCES	150
ANNEXES	168

ABRÉVIATIONS

ACP	Phosphate de Calcium Amorphe « $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ »
CaPO_4	Orthophosphates de Calcium
CSD	Distribution de Taille des Cristaux
DAP	Phosphate Di-Ammoniaque « $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ »
DCPA	Monetite « $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ »
DCPD	Brushite (Phosphate Di-Calcique Dihydrate) « $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ »
DMF	N, N-Dimethyl Formamide « $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ »
DRX	Diffraction des Rayons X
ÉG	Éthylène Glycol « $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ »
ERU	Eaux Résiduaires Urbaines
FAO	Food and Agriculture Organization (Organisation pour l'alimentation et l'agriculture)
FBR	Fluidized Bed Reactor (Réacteur à lit fluidisé)
FTIR	Fourier Transform Infrared (Infrarouge à Transformée de Fourier)
HAP	Hydroxyapatite « $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ »
HRT	Temps de Rétention Hydraulique
INERIS	L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
MAP	Struvite « $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ »
MCPA	Phosphate Monocalcique Anhydre « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ »
MCPM	Phosphate Monocalcique Monohydraté « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ »
MCS	Mineral Commodity Summaries (Résumés des produits minéraux)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MT	Million de Tonnes
NPK	Azote, Phosphore et Potassium
NQE	Normes de Qualités Environnementales

OCP	Octacalcium Phosphate « $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ »
P	Phosphore
PMA	Phosphate de Mono-Ammonium « $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ »
RDE	Réacteur à Double Enveloppe
SSP	Super Phosphate Simple « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ »
TCP	Phosphate Tricalcique « $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ »
TCPa	Tricalcique Phosphate Apatitique « $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ »
TSP	Super Phosphate Triple « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ »
ULS	Ultrasounds (Ultrasons)
USGS	United States Geological Survey (Institut d'études géologiques des états Unis)

Table des notations

LETTRES MAJUSCULES

A_c : Aire de la section droite de la colonne	[m ²]
D_c : Diamètre de la colonne	[m]
E : Écart relatif absolu	[%]
H : Hauteur de la couche fluidisée	[m]
H_{mf} : Hauteur de la couche au minimum de fluidisation	[m]
M : Masse de la couche	[kg]
N : Nombre d'essais	[-]
P_f : Pression de fonctionnement	[Pa]
Q_f : Débit volumique mesuré dans les conditions de fonctionnement	[m ³ .s ⁻¹]
R : Rapport de taille (grosses par apport aux fines)	[-]
S : Solubilité	[g.L ⁻¹]
T_a : Température ambiante	[°C]
T_f : Température à l'état de fonctionnement	[°C]
U_{fc} : Vitesse complète du mélange	[m.s ⁻¹]
U_f : Vitesse du fluide de fluidisation	[m.s ⁻¹]
U_M : Vitesse minimale de fluidisation du mélange	[m.s ⁻¹]
U_{mb} : Vitesse minimale de bullage	[m.s ⁻¹]
U_{mp} : Vitesse minimale de pistonage	[m.s ⁻¹]
U_b : Vitesse de bullage	[m.s ⁻¹]
U_{mf} : Vitesse minimale de fluidisation	[m.s ⁻¹]
$U_{mf,App}$: Vitesse minimale de fluidisation apparente	[m.s ⁻¹]
U_t : Vitesse terminale des particules	[m.s ⁻¹]
X : Concentration locale moyenne des particules dans une couche	[-]

LETTRES MINUSCULES

d_p : Diamètre moyen des particules	[μm]
g : Accélération de la pesanteur	[m.s^{-2}]
h : Hauteur entre deux prises de pression	[m]
x_i : Fraction massique d'un composant « i »	[-]
x_f : Fraction massique des fines particules	[-]
x_p : Fraction massique des grosses particules	[-]

SYMBOLES

ρ_p : Masse volumique des particules	[kg.m^{-3}]
ΔP : Perte de charge subie par le gaz	[Pa]
ΔT : Gradient de température	[$^{\circ}\text{C}$]
μ_f : Viscosité du fluide	[Pa.s]
σ_p : Déviation standard	[μm]
ϵ_o : Degré du vide du lit fixe	[-]
ϵ_{mf} : Degré du vide au minimum de fluidisation	[-]
ρ_l : Masse volumique du liquide	[kg.m^{-3}]
ρ_M : Masse volumique du mélange	[kg.m^{-3}]
ρ_f : Masse volumique du fluide	[kg.m^{-3}]
φ_s : Facteur de forme	[-]

INDICES - EXPOSANTS

App : Apparente
cal : Calculé
ef : effluent
exp : Expérimentale
f : Fonctionnement

in : Initiale

M : Mélange

mes : Mesuré

mf : Minimum de fluidisation

p : Particules

sol : Solution

sp : Spécifique

tot : Totale

NOMBRES ADIMENSIONNELS

Ar : Nombre d'Archimède

$$Ar = \frac{g\rho_f(\rho_p - \rho_f)d_p^3}{\mu_f^2}$$

Ar_M : Nombre d'Archimède du mélange

$$Ar_M = \frac{g\rho_f(\rho_p - \rho_f)d_M^3}{\mu_f^2}$$

Re : Nombre de Reynolds

$$Re = \frac{U_f \rho_f d_p}{\mu_f}$$

Liste des figures

Figure I.1 – Influence des paramètres opératoires sur la conversion et l’efficacité d’élimination des phosphates [Shih <i>et coll.</i> , 2017].....	10
Figure I.2 : Diagramme de prédominance des anions de phosphates en fonction du pH de la solution.....	13
Figure II.1 – Dispositif expérimental.....	19
Figure II.2 – Dosage de phosphate avec le réactif, (a) le réactif, (b) le blanc, (c) les solutions filles.....	22
Figure II.3 – Les points d’alimentation et de prélèvement du dispositif.....	24
Figure II.4 – Image de la granulométrie laser <i>Mastersizer 2000</i>	27
Figure II.5 – Distribution granulométrique des cinq classes de sable utilisées.....	27
Figure II.6 – Photo de pycnomètre à hélium <i>Accupyc 1330 Micromeritics</i>	28
Figure II.7 – Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) <i>Thermo-Nicolet 6700</i>	29
Figure II.8 – Le MEB FEI HP 3600.....	30
Figure II.9 – Le morpho-granulomètre.....	30
Figure II.10 – Le spectromètre Perkin Elmer Lambda 25 UV/Visible.....	31
Figure II.11 – Le photomètre portatif <i>HANNA HI 96752</i>	31
Figure III.1 – Évolution de la perte de charge en fonction de la vitesse du fluide (Si-332).....	34
Figure III.2 – Évolution de la hauteur de lit fluidisé en fonction de la vitesse du fluide (Si-332).....	35
Figure III.3 – Représentation schématique du dispositif expérimental.....	40
Figure III.4 – Image des particules de support par MEB avant la précipitation (Si-226)...	41
Figure III.5 – a) Évolution du rendement de la précipitation en fonction du temps (Si-226), b) Images des particules de sable après précipitation (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 10$ mgP/L, M = 0,4 Kg, pH=7,5).....	43
Figure III.6 – Évolution du rendement cumulatif (a) et non cumulatif (b) de la précipitation chimique de phosphate en fonction du temps pour l’eau de robinet et l’eau distillée (Si-332, M=0,4 Kg).....	45
Figure III.7 – Évolution de l’expansion du lit en fonction du temps pour l’eau de robinet et l’eau distillée (Si-332, M=0,4 Kg).....	47
Figure III.8 – Images sur l’évolution de l’expansion du lit en fonction du temps à : [a] 0 min, [b] 45 min, [c] 85 min, [d] 150 min, [e] 184 min, [f] 213 min, [g] 253 min, [h] 356 min, [i] 441 min.....	47
Figure III.9 – Évolution de la porosité du lit en fonction du temps pour l’eau de robinet et l’eau distillée (Si-332, M=0,4 Kg).....	48
Figure III.10 – Distribution granulométrique des particules de sable (a) avant précipitation et (b) après précipitation pour l’eau distillée (M=0,4, 50 mgP/L, Si-332 et Ca/P=1).....	49
Figure III.11 – Images MEB des différentes couches du précipité sur une particule de sable (Si-332).....	49
Figure III.12 – Evolution du taux de rendement de d’élimination du phosphate en fonction du temps (10 mgP/L ; Ca/P=3, Si-267 et pH 9).....	50
Figure III.13 – Évolution de l’expansion en fonction du temps de fluidisation (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).....	52
Figure III.14 – Évolution de la porosité du lit en fonction du temps de fluidisation (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).....	52
Figure III.15 – Évolution de la vitesse finale de fluidisation en fonction de, a) le temps de fluidisation, b) la masse de sable utilisé (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).....	53

Figure III.16 – La distribution granulométrique du sable (M-0,4, 10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).....	54
Figure III.17 – Image des particules de sable par MEB après précipitation (M-0,4, 10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).....	54
Figure III.18 – Spectre FT-IR de précipité obtenu pour la valeur M-0,4 (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).....	55
Figure III.19 – Évolution du rendement de la précipitation de phosphates en fonction du temps de fluidisation pour différentes tailles des particules.....	56
Figure III.20 – Évolution de la conversion en fonction de la surface spécifique initiale de particules.....	57
Figure III.21 – Évolution de l’expansion du lit fluidisé en fonction du temps de fluidisation pour les six classes des particules étudiées.....	57
Figure III.22 – Évolution de la porosité du lit fluidisé en fonction de la surface spécifique initiale des particules.....	58
Figure III.23 – Évolution de la vitesse finale en fonction de la surface spécifique initiale de particules.....	59
Figure III.24 – Images 2D d’agglomérats des particules par la morphologie G3, Si-267...	59
Figure III.25 – Distribution granulométrique de particules de sable, avant et après précipitation [A] Si-110, [B] Si-407.....	60
Figure III.26 – Images MEB de sable [A] Si-110, [B] Si-407.....	61
Figure III.27 – a) Évolution de l’efficacité d’élimination du phosphate en fonction du temps, b) Évolution de l’efficacité finale et cumulative de l’élimination du phosphate en fonction du rapport molaire Ca/P (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, M = 0,4 Kg)	62
Figure III.28 – La conversion en fonction du rapport molaire d’entrée Ca/P ($[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, débit de 36 L/h, M = 0,4 Kg).....	64
Figure III.29 – a) Changement de l’expansion en fonction du temps, b) Changement de l’expansion en fonction de l’entrée Ca/P (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, M = 0,4 Kg).....	65
Figure III.30 – a) Évolution de la porosité du lit en fonction du temps, b) Évolution de la porosité du lit en fonction du rapport molaire d’entrée (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, M = 0,4 Kg).....	66
Figure III.31 – a) Évolution de la vitesse superficielle de fluidisation en fonction du temps, b) Vitesse de fluidisation en fonction du rapport molaire d’entrée (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, M = 0,4 Kg).....	68
Figure III.32 – Influence du rapport molaire Ca/P sur le paramètre hydrodynamique dans le réacteur à lit fluidisé.....	68
Figure III.33 – La distribution granulométrique du sable avant et après la précipitation..	69
Figure III.34 – Images MEB de la surface de particules de sable, (a) avant précipitation, (b) (c) (d) après précipitation, pour un rapport molaire Ca/P-6.....	70
Figure III.35 – Spectre FTIR du précipité obtenu pour différents rapport molaire (Ca/P) 0,5 ; 2 ; 3 et 12.....	71
Figure III.36 – Évolution du pH en fonction du rapport molaire Ca/P à 22°C et 12,5 mgP/L.....	73
Figure III.37 – Évolution d’orthophosphates (a) et de phosphates (b) en fonction du Ca/P de la solution.....	74
Figure III.38 – Phosphate soluble résiduel affecté par le pH, a) les espèces chimiques dominantes en solution, b) valeurs calculées à l’équilibre thermodynamique et valeurs expérimentales de la concentration résiduelle de phosphates en solution en fonction du pH à 22°C pour un rapport molaire Ca/P de mélange de 0,5 à 12.....	75

Figure III.39 – Indice de saturation pour différents rapport molaire (Ca/P).....	77
Figure III.40 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges fluidisés pendant 4 h, en fonction de: a) temps de précipitation, b) Concentration de PO_4^{3-} , en utilisant le sable comme graine et l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mgP/L ($T = 22^\circ\text{C}$, Ca/P=3, Si-226, $U = 0,58 \text{ cm/s}$).....	79
Figure III.41 – Changement de la conversion en fonction de la concentration en PO_4^{3-} , en utilisant du sable comme graine et de l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mg P/L ($T = 22^\circ\text{C}$, Ca/P=3, Si-226, $U = 0,58 \text{ cm/s}$ et $t_f = 4 \text{ h}$).....	80
Figure III.42 – Évolution de l'expansion en fonction du temps, en utilisant du sable comme graine et de l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mg P/L.....	82
Figure III.43 – Évolution de la porosité du lit et de la vitesse superficielle de fluidisation en fonction du temps, en utilisant du sable comme graine et de l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mg P/L.....	83
Figure III.44 – Images MEB des particules de sable (a) avant et (b) après la précipitation (20 mg P/L).....	84
Figure III.45 – a) Distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation.....	85
Figure III.46 – Diffractogramme de rayons X de particules de sable enrobées à une concentration de 20 mgP/L et un rapport molaire de Ca/P=3.....	85
Figure III.47 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés avec les équations de calcul cinétique aux différentes concentrations de PO_4^{3-} de 5, 10, 20 et 30 mgP/L (Ca/P=3, Si-226, $T = 22^\circ\text{C}$, $U_f=0,58 \text{ cm/s}$ et $t_f = 4 \text{ h}$).....	87
Figure III.48 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges fluidisés pendant 4 h, en fonction de temps de précipitation, en utilisant le sable, le charbon actif et le blé dur comme graine ($T = 22^\circ\text{C}$, Ca/P=3, $U_f = 0,58 \text{ cm/s}$, $[\text{PO}_4^{3-}]=20 \text{ mgP/L}$)..	88
Figure III.49 – Évolution de rendement du lit en fonction du temps (Si-226, pH=9,5, Ca/P=3).....	89
Figure III.50 – Évolution de l'expansion du lit en fonction du temps (Si-226, pH = 9,5, Ca/P=3).....	90
Figure III.51 – Évolution de l'expansion du lit en fonction de la vitesse du fluide (Si-226, Ca/P=3).....	90
Figure III.52 – Évolution de rendement du lit en fonction du temps ($d_p=226 \mu\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$, Ca/P=3).....	91
Figure III.53 – Évolution du rendement de la récupération de phosphates en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, $M=0,4 \text{ Kg}$).....	94
Figure III.54 – Images par MEB des particules de sable après précipitation [a] 20°C , [b] 38°C (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, $M=0,4 \text{ Kg}$).....	95
Figure III.55 – Spectre IR de solide précipité pour $T = 20, 28, 34$ et 38°C (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, $M=0,4 \text{ Kg}$).....	96
Figure III.56 – Évolution du pH en fonction du T de précipitation (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, $M=0,4 \text{ Kg}$).....	97
Figure III.57 – Évolution de la concentration de phosphates à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, $M=0,4 \text{ Kg}$).....	98
Figure III.58 – Évolution de la concentration de calcium à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, $M=0,4 \text{ Kg}$).....	99
Figure III.59 – Évolution de la concentration de magnésium à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, $M=0,4 \text{ Kg}$).....	100
Figure III.60 – Évolution du rendement de la récupération de phosphates pour le premier et le deuxième traitement sur l'eau à traiter en fonction du temps (20 mgP/L, Si-	

226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).....	101
Figure III.61 – Évolution de la concentration de calcium, magnésium et phosphate de l'effluent à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).....	101
Figure III.62 – Photographie de l'ensemble de l'appareillage du procédé à double enveloppe.....	103
Figure III.63 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges fluidisés pendant 200 min, en fonction de: a) temps de précipitation, pour les différents PO ₄ ³⁻ -concentration de 5 ~ 20 mg P/L, en utilisant le sable comme graine (T = 22°C, Ca/P=3, Si-226).....	104
Figure III.64 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges pendant 120 min, en fonction du temps de précipitation, pour les différentes vitesses d'agitation de 150 ~ 250 tr/min (T = 22°C, Ca/P=3, Si-226 et [PO ₄ ³⁻] = 10 mg P/L).....	106
Figure III.81 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges pendant 200 min, en fonction du temps de précipitation, pour les deux lit de fluidisation fixe et fluidisé, en utilisant le sable comme particules supports (T = 22°C, Ca/P=3 et Si-226)...	107
Figure IV.1 – La sortie du réacteur combiné avec l'ultrason.....	113
Figure IV.2 – Évolution de rendement du lit fluidisé en fonction de la puissance ultrasonore pour les différentes concentrations de phosphate 10 mgP/L et 80 mgP/L (pH = 9,5, Si-226, M = 0,4 Kg).....	114
Figure IV.3 – Évolution de l'efficacité de la récupération de phosphates en lit fluidisé en fonction du temps avec et sans ultrason à différentes puissances ultrasonores (Si-226, pH=9,5, Ca/P=1, T=20°C, M=0,4 Kg).....	116
Figure IV.4 – Évolution de l'expansion du lit (a) et la porosité (b) en fonction de la puissance ultrasonore (Si-226, pH = 9,5, Ca/P = 3, T = 20°C, M = 0,4 Kg, 10 mgP/L)...	117
Figure V.5 – Évolution de l'expansion du lit en fonction du temps avec et sans ultrason à différentes puissances ultrasonores (Si-226, pH=9,5, Ca/P=1, T=20°C, M=0,4 Kg).....	118
Figure IV.6 – La distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation à 3 W et 80 mgP/L.....	119
Figure IV.7 – Évolution de l'efficacité de la récupération de phosphates en lit fluidisé en fonction du temps à une température de 20°C (P = 0 W) et 34 °C (P= 0 et 3 W) (U _f = 0,58 cm/s ; Si-226 ; pH=9 ; Ca/P = 3 ; M=0,4 Kg ; 20 mgP/L).....	120
Figure IV.8 – Évolution de l'expansion du lit en fonction du temps à une température de 20°C (P = 0 W) et 34 °C (P= 0 et 3 W) (U _f = 0,58 cm/s ; d _p =226 µm ; pH=9 ; Ca/P = 3 ; M=0,4 Kg ; 20 mgP/L).....	121
Figure IV.9 – Évolution de la concentration de calcium (a) et magnésium (b) à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps à T=34 °C et P= 3 W (20 mgP/L ; d _p =226 µm ; Ca/P=3 ; M=0,4 Kg).....	122
Figure IV.10 – Le diamètre équivalent des particules de sable après précipitation (≥ 100 µm) à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.....	123
Figure IV.11 – Le diamètre équivalent des particules de sable après précipitation (≤ 100 µm) à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.....	124
Figure IV.12 – La circularité des particules de sable après précipitation à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.....	125
Figure IV.13 – L'élongation des particules de sable après précipitation (≤ 100 µm) à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.....	125
Figure IV.14 – Observation au microscope électronique à balayage (MEB) des trois sous-couches du lit pour T=20°C et P = 0 W.....	127
Figure IV.15 – Observation au MEB des trois sous-couches du lit pour T=20°C et P=3	

W.....	128
Figure IV.16 – Évolution de l’efficacité de la récupération de phosphates en lit fluidisé en fonction du temps à une puissance de 3 W pour les vitesses superficielles suivantes : 0,15 ; 0,4 et 0,7 cm/s (Si-226, pH=9, Ca/P = 3, T=34°C, M=0,4 Kg).....	130
Figure IV.17 – Évolution de l’expansion du lit en fonction du temps à une puissance de 3 W pour les vitesses superficielles suivantes : 0,15 ; 0,4 et 0,7 cm/s (Si-226, pH=9, Ca/P = 3, T=34°C, M=0,4 Kg).....	130
Figure V.1 – Le dispositif expérimental rempli avec les graines de blé.....	134
Figure V.2 – Image de support utilisé pour les graines de céréales et leur placement dans le lit fluidisé.....	136
Figure V.3 – a) Évolution de l’efficacité d’élimination du phosphate en fonction du temps pour le sable et le blé, b) L’incertitude et l’écart type de différents échantillons (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 20 \text{ mgP/L}$, M = 0,4 Kg).....	137
Figure V.4 – État de germinations des semences enrobées en fonction de temps de précipitation et le processus de séchage des graines après précipitation.....	138
Figure V.5 – État de germinations cumulées des semences enrobées en fonction de temps de précipitation.....	139
Figure V.6 – État de germinations des graines de maïs sans et avec enrobage.....	140
Figure V.7 – Évolution de la concentration de : (a) phosphate, (b) Calcium et (c) Magnésium à la sortie de la colonne de fluidisation pour le sable et les différentes graines de céréales : blé, maïs et pois chiche en fonction du temps (débit de 36 L/h, M=0,4 Kg)	141
Figure V.8 – Images de graines de blé après enrobage obtenues par MEB.....	142

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de robinet utilisée.....	22
Tableau II.2 : Propriétés des matériaux utilisés expérimentalement.....	28
Tableau III.1 : Propriétés des matériaux utilisés expérimentalement.....	33
Tableau III.2 : Les différentes caractéristiques pour les autres classes de sable utilisées.....	36
Tableau III.3 : Les différentes caractéristiques pour les systèmes étudiés.....	37
Tableau III.4 : Les différents composés chimiques de phosphates de calcium avec ses structures après précipitation.....	38
Tableau III.5 : Les expériences étudiées.....	39
Tableau III.6 : Les paramètres opératoires utilisés.....	43
Tableau III.7 : Les résultats expérimentaux obtenus.....	44
Tableau III.8 : Les pics d'absorption dans les échantillons synthétisés par spectre FTIR...	71
Tableau III.9 : Les différents paramètres déterminés par la photo morphologie.....	86
Tableau III.10 : Paramètres cinétiques des effets de la concentration de phosphates sur la précipitation des phosphates sur le sable.....	87
Tableau III.11 : L'effet de « pH » sur les paramètres caractéristiques de l'eau à un rapport molaire Ca/P de 3, 22°C (concentration initiale en phosphate : 10 mgP/L).....	92
Tableau III.12 : Comparaison entre nos résultats de η (en %) et les résultats de Seckler (1996) et Cabanes (2006), pour un pH=8 à 10, 50 mg P/L et T=20 °C.....	92
Tableau III.13 : L'effet de T sur les paramètres caractéristiques de l'eau à un rapport molaire Ca/P de 3, un pH de sortie égale à 9,4 (concentration initiale en phosphate : 20 mg P/L).....	93
Tableau III.14 : Valeurs du pH de précipitation à l'intérieur du réacteur selon les différentes proportions de Ca(OH) ₂ et pour un rapport molaire de mélange Ca/P égal à 3..	103
Tableau III.15 : Résultats concernant les paramètres de la phase liquide à la sortie de RDE pour un pH de 9,4, à 22°C, un rapport molaire de Ca/P égal à 3 et [PO ₄] de 5 à 20 mgP/L.....	105
Tableau III.16 : Résultats concernant les paramètres de la phase liquide à la sortie de RDE pour un pH de 9,4, à 22°C, Ca/P égal à 3 et une vitesse de l'agitation de 0 à 250 tr/min.....	105
Tableau IV.1 : Les paramètres opératoires utilisés.....	113
Tableau IV.2 : Les différents paramètres déterminés par la morphologie G3.....	123
Tableau V.1 : Les paramètres opératoires utilisés.....	135

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les contraintes que subit de nos jours l'industrie chimique, en l'occurrence, la préservation de l'environnement et de la population, et la consommation raisonnable des ressources naturelles limitées, surtout celles non renouvelables, incitent à la récupération de ces matières à partir des déchets, des eaux usées et des effluents, et de rechercher des méthodes expérimentales bénéfiques. D'une part, pour les éliminer avant qu'elles ne soient renvoyées à la nature avec des doses non contrôlées, et d'autre part, pour les réutiliser en tant que matières premières [Angel *et coll.*, 1999 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Battistoni *et coll.*, 2005].

Le phosphate est considéré comme un indice de pollution, il peut être un problème à forte concentration dans l'environnement [Su *et coll.*, 2013 ; Yeoman *et coll.*, 1988]. Sa présence dans l'eau à des concentrations élevées ($\geq 0,1$ mgP/L) provoque la précipitation des phosphates cristallins dans les eaux usées, ce qui entraîne l'eutrophisation des rivières, des lacs et des mers [Su *et coll.*, 2014]. Dans le but d'améliorer la qualité de l'eau des lacs, et pour tenter de contrôler l'eutrophisation des rivières, plusieurs auteurs ont cherché à réduire les concentrations des phosphates dans les eaux usées industrielles [Trépanier *et coll.*, 2002 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Wadood *et coll.*, 2012 ; Angel *et coll.*, 1999 ; Tran *et coll.*, 2014].

Par ailleurs, le phosphate est une ressource précieuse et essentielle et contribue de manière significative au développement agricole et industriel [Abbona *et coll.*, 1986 ; Berg *et coll.*, 2005 ; Cordell *et coll.*, 2009], à la production d'engrais, de produits alimentaires et pharmaceutiques [Morse *et coll.*, 1998 ; Baradaran *et coll.*, 2013 ; Satoshi *et coll.*, 2013].

Les techniques de la récupération et/ou de l'élimination des phosphates comprennent la précipitation chimique [Seckler *et coll.*, 1996 ; Yi *et coll.*, 2003 ; Yigit *et coll.*, 2007], le traitement biologique [Yeoman *et coll.*, 1988 ; de-Bashan *et coll.*, 2004 ; Morse *et coll.*, 1998] et la cristallisation [Battistoni *et coll.*, 1997]. Actuellement, le procédé principal utilisé le plus souvent pour la récupération des phosphates à partir de différents types d'eaux usées, est la précipitation chimique [Tran *et coll.*, 2014].

En général, la précipitation consiste en un mélange de deux courants de liquide, afin de créer une sursaturation, qui provoque la nucléation, la croissance et l'agglomération des particules [Mullin, 1993 ; Sellami *et coll.*, 2005]. Le processus de précipitation chimique est basé sur la température de la solution, le pH et la concentration des solutions de mélange [Tran *et coll.*, 2014 ; Su *et coll.*, 2014].

Généralement, les processus de récupération et/ou d'élimination des phosphates, est fortement impliqué par la présence de calcium, d'aluminium ou de magnésium pour encourager la

précipitation des composés contenant du phosphate [de-Bashan *et coll.*, 2004 ; Tisa *et coll.*, 2014]. Jusqu'à 98% du phosphate peut être éliminé en fonction des conditions opérationnelles [Bello *et coll.*, 2017].

De nombreux auteurs [Yi et Lo, 2003 et Yi *et coll.*, 2005] ont étudié la précipitation du phosphate avec l'utilisation de différents réactifs pour jouer sur la valeur du *pH*. Ils ont trouvé que le phosphate pourrait être efficacement enlevé à partir d'eaux usées utilisant le dosage de l'hydroxyde de sodium (NaOH), qui favorise l'augmentation du *pH* et cause la précipitation du phosphate. Su *et coll.*, (2013) ont optimisé l'élimination des phosphates en utilisant des grains de sable de taille allant de 0,24 à 0,5 mm, avec 100 g de SiO₂, dans un rapport molaire de Fe²⁺/P de 1,3 à pH 7, l'efficacité de l'élimination des phosphates était de 45%.

La précipitation chimique des phosphates dans un réacteur à lit fluidisé a fait également l'objet de recherches intensives [Su *et coll.*, 2014 ; Seckler *et coll.*, 1996], en raison de leur importance dans différents domaines, comme l'industrie, l'environnement et la santé [Tran *et coll.*, 2014]. L'élimination du phosphate de calcium dans un réacteur à lit fluidisé par précipitation chimique est une alternative efficace [Seckler *et coll.*, 1996]. C'est pour cela que nous avons opté pour la précipitation chimique dans ce travail.

L'objectif principal de ce travail de thèse est l'évaluation d'une méthode expérimentale appropriée pour la récupération des phosphates par différentes approches, notamment : hydrodynamique, thermodynamique, cinétique et environnementale, en se basant sur leur précipitation avec la chaux en lit fluidisé combiné avec un ultrason à des conditions opératoires très précises conduisant à un rendement maximal, il s'agit aussi d'améliorer les performances de ce processus.

Pour mener à bien cette recherche, nous avons structuré notre thèse en cinq chapitres. **Le premier chapitre** est une synthèse bibliographique sur les travaux de différents auteurs de la littérature se rapportant à l'étude de la précipitation chimique de phosphates de calcium, ainsi qu'un rappel sur l'influence des paramètres de conception sur la précipitation, et l'influence des paramètres opératoires à la précipitation de phosphates.

Le deuxième chapitre regroupe les moyens expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail. Nous allons décrire le dispositif expérimental que nous avons réalisé en citant les outils de mesures qui lui sont associés. Nous détaillerons également le protocole opératoire suivi et nous présenterons enfin l'ensemble des méthodes de caractérisation employées et les tests de reproductibilités.

Dans **le troisième chapitre**, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale des différents paramètres influençant la récupération et l'élimination des phosphates en lit fluidisé. De

nombreuses manipulations ont été réalisées, nous avons travaillé avec un sable de différents diamètres, tout en changeant à chaque fois un seul paramètre et en maintenant les autres constants. Afin de déterminer l'évolution de l'efficacité de la précipitation des phosphates, on mesure les concentrations des phosphates, du calcium et du magnésium à la sortie de la colonne à un intervalle de prélèvement bien déterminé. Nous avons aussi réalisé une série d'essais qui consiste à comparer l'efficacité du lit fluidisé par apport à un lit fixe et un réacteur à double enveloppe.

Le **quatrième chapitre** sera consacré à l'étude de l'influence des ultrasons de basses fréquences sur l'efficacité de la précipitation chimique de phosphate en lit fluidisé. L'objectif principal de ce chapitre est d'évaluer l'effet des ondes ultrasonores sur la production des particules de phosphates de calcium par précipitation chimique à l'aide de la chaux en lit fluidisé. D'une part à partir de l'étude de l'influence de la puissance des ultrasons sur l'efficacité de la précipitation, et d'autre part, l'effet des ultrasons sur les propriétés physicochimiques des particules de phosphates de calcium, à savoir : la taille, la sphéricité, la distribution granulométrique et la composition chimique des substances précipitées.

Enfin, le but du **cinquième chapitre** est d'évaluer l'effet de l'enrobage des graines de céréales avec le phosphate de calcium en lit fluidisé sur le rendement en graines, le taux de germination et le rendement en paille.

Enfin, une conclusion générale regroupera l'ensemble de résultats obtenus dans cette étude accompagnée de perspectives envisagées pour la poursuite du travail.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Dans le domaine de la prévention environnementale, plusieurs problèmes de traitement des eaux trouvent des solutions dans la récupération et/ou l'élimination de substances considérées comme polluantes à certains pourcentages. Parmi ces solutions on trouve la récupération et l'élimination par le procédé de la précipitation chimique, ce qui permet de réutiliser ces substances comme matière première et d'éviter de les envoyer à la nature avec des doses incontrôlées [de-Bashan et Bashan, 2004 ; Angel *et coll.*, 1999].

Généralement, il est connu que le phosphate est un élément essentiel pour la vie des êtres vivants et contribue de manière significative au développement agricole et industriel [Cordell *et coll.*, 2009 ; Morse *et coll.*, 1998 ; Baradaran *et coll.*, 2013 ; Satoshi *et coll.*, 2013]. Par ailleurs, il est accepté comme un élément responsable de l'eutrophisation des mers, des rivières et des lacs du monde à des concentrations élevées ($\geq 0,1$ mgP/L) [Su *et coll.*, 2013 ; Yeoman *et coll.*, 1988]. Comme le rejet direct des phosphates dans les milieux aquatiques provoque la précipitation des phosphates dans les eaux usées, ce qui entraîne l'eutrophisation [Su *et coll.*, 2014], des techniques de la récupération et/ou de l'élimination des phosphates sont nécessaires pour les réduire en termes de concentration et de protéger l'environnement et la santé humaine. En Algérie, les directives fixent la valeur maximale dans les eaux destinées à l'alimentation en eau potable des populations [Décret exécutif n° 11-219 du 12/06/2011], parmi les substances indésirables, l'eau ne doit pas contenir une quantité de phosphore qui dépasse 10 mgP/L pour les eaux superficielles et 5 mgP/L pour les eaux souterraines.

Le traitement des eaux usées, qui implique la récupération du phosphate est considéré comme une approche alternative menant au développement durable, afin de permettre une meilleure protection de l'environnement [Le Corre *et coll.*, 2009]. Dans ce but, plusieurs chercheurs se sont penchés sur les nouveaux procédés de l'élimination et la récupération des phosphates des eaux usées industrielles, afin de réduire ses concentrations [Trépanier *et coll.*, 2002 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Wadood *et coll.*, 2012 ; Angel *et coll.*, 1999 ; Tran *et coll.*, 2014].

Les techniques de la récupération et/ou de l'élimination des phosphates comprennent la précipitation chimique [Seckler *et coll.*, 1996 ; Yi *et coll.*, 2003 ; Yigit *et coll.*, 2007], le traitement biologique [Yeoman *et coll.*, 1988 ; de-Bashan *et coll.*, 2004 ; Morse *et coll.*, 1998] et la cristallisation [Battistoni *et coll.*, 1997]. Les procédés de l'élimination des phosphates sont cités en détail en annexe. Actuellement, le procédé principal utilisé le plus souvent pour la récupération des phosphates à partir de différents types d'eaux usées, c'est la précipitation chimique [Tran *et coll.*, 2014]. Le développement de technologies pour l'élimination du phosphate a commencé dans les

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les contraintes que subit de nos jours l'industrie chimique, en l'occurrence, la préservation de l'environnement et de la population, et la consommation raisonnable des ressources naturelles limitées, surtout celles non renouvelables, incitent à la récupération de ces matières à partir des déchets, des eaux usées et des effluents, et de rechercher des méthodes expérimentales bénéfiques. D'une part, pour les éliminer avant qu'elles ne soient renvoyées à la nature avec des doses non contrôlées, et d'autre part, pour les réutiliser en tant que matières premières [Angel *et coll.*, 1999 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Battistoni *et coll.*, 2005].

Le phosphate est considéré comme un indice de pollution, il peut être un problème à forte concentration dans l'environnement [Su *et coll.*, 2013 ; Yeoman *et coll.*, 1988]. Sa présence dans l'eau à des concentrations élevées ($\geq 0,1$ mgP/L) provoque la précipitation des phosphates cristallins dans les eaux usées, ce qui entraîne l'eutrophisation des rivières, des lacs et des mers [Su *et coll.*, 2014]. Dans le but d'améliorer la qualité de l'eau des lacs, et pour tenter de contrôler l'eutrophisation des rivières, plusieurs auteurs ont cherché à réduire les concentrations des phosphates dans les eaux usées industrielles [Trépanier *et coll.*, 2002 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Wadood *et coll.*, 2012 ; Angel *et coll.*, 1999 ; Tran *et coll.*, 2014].

Par ailleurs, le phosphate est une ressource précieuse et essentielle et contribue de manière significative au développement agricole et industriel [Abbona *et coll.*, 1986 ; Berg *et coll.*, 2005 ; Cordell *et coll.*, 2009], à la production d'engrais, de produits alimentaires et pharmaceutiques [Morse *et coll.*, 1998 ; Baradaran *et coll.*, 2013 ; Satoshi *et coll.*, 2013].

Les techniques de la récupération et/ou de l'élimination des phosphates comprennent la précipitation chimique [Seckler *et coll.*, 1996 ; Yi *et coll.*, 2003 ; Yigit *et coll.*, 2007], le traitement biologique [Yeoman *et coll.*, 1988 ; de-Bashan *et coll.*, 2004 ; Morse *et coll.*, 1998] et la cristallisation [Battistoni *et coll.*, 1997]. Actuellement, le procédé principal utilisé le plus souvent pour la récupération des phosphates à partir de différents types d'eaux usées, est la précipitation chimique [Tran *et coll.*, 2014].

En général, la précipitation consiste en un mélange de deux courants de liquide, afin de créer une sursaturation, qui provoque la nucléation, la croissance et l'agglomération des particules [Mullin, 1993 ; Sellami *et coll.*, 2005]. Le processus de précipitation chimique est basé sur la température de la solution, le pH et la concentration des solutions de mélange [Tran *et coll.*, 2014 ; Su *et coll.*, 2014].

Généralement, les processus de récupération et/ou d'élimination des phosphates, est fortement impliqué par la présence de calcium, d'aluminium ou de magnésium pour encourager la

années 1950, en réponse à la question de l'eutrophisation et la nécessité de réduire les niveaux de phosphate dans les eaux de surface.

I.2. Précipitation chimique

La précipitation chimique est un procédé complexe basé sur des conditions opératoires très précises. La précipitation chimique conduit à la réduction de la concentration en phosphates à partir des eaux usées. Il existe plusieurs facteurs qui permettent de contrôler la précipitation chimique de phosphates, à savoir : pH de la précipitation, la température et l'addition de sels minéraux [Satoshi *et coll.*, 2013 ; Tran *et coll.*, 2014].

Généralement, la présence de calcium, d'aluminium ou de magnésium encourage la précipitation chimique de phosphates et les processus de récupération et/ou d'élimination des phosphates ont été maximisés [de-Bashan *et coll.*, 2004 ; Tisa *et coll.*, 2014]. Jusqu'à 98% du phosphate peut être éliminé en fonction des conditions opératoires [Bello *et coll.*, 2017].

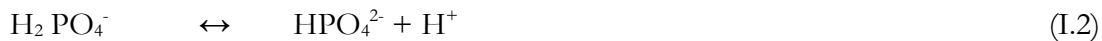
La précipitation chimique des phosphates sous forme de sel de calcium à partir des eaux usées dans un réacteur à lit fluidisé (FBR) a fait l'objet de recherches intensives [Su *et coll.*, 2014 ; Seckler *et coll.*, 1996], en raison de leur importance dans différents domaines, comme l'industrie, l'environnement et la santé [Tran *et coll.*, 2014].

Les phosphates de calcium sont d'une grande importance dans les domaines agricole et industrielle [Denne et Jones, 1971]. En effet, les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, la structure cristalline, le *pH* de solution et la surface spécifique. Parmi les nombreuses variétés possibles de ces phosphates de calcium, les deux céramiques qui ont retenu le plus d'attention sont l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), de rapport Ca/P égal à 1,67 et le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), dit TCP, de rapport Ca/P égal à 1,5 ainsi que leurs mélanges. Le phosphate tricalcique peut se présenter sous différentes formes, en fonction notamment de la température. Sous le nom générique de TCP, on retrouve les formes amorphes, apatitiques (cristallographie proche de celle de l'hydroxyapatite), β (rhomboédrique) et α (monoclinique). La phase β -TCP est la plus utilisée et la plus privilégiée vu ses bonnes propriétés mécaniques, sa bonne compatibilité au tissu, son aptitude à se lier directement au tissu osseux sans aucun tissu conjonctif intermédiaire.

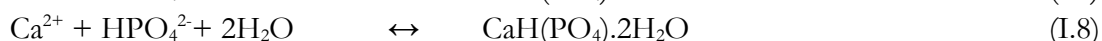
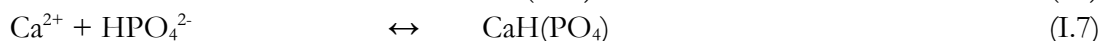
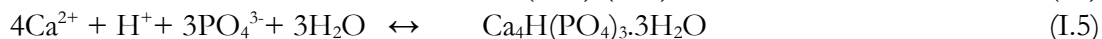
De nombreux auteurs [Yi et Lo, 2003 ; Yi *et coll.*, 2005] ont étudié la précipitation des phosphates avec l'utilisation de différents réactifs en jouant sur la valeur du *pH*, favorisant ainsi la précipitation. Ils ont trouvé que le phosphate pourrait être efficacement enlevé à partir d'eaux usées utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH), qui favorise l'augmentation du *pH* et permet la précipitation du phosphate.

I.3. Chimie de l'élimination du phosphate de calcium

La précipitation du phosphate de calcium dépend fortement du *pH* de la solution et de la concentration des solutions de mélange [Tran *et coll.*, 2014 ; Yigit *et coll.*, 2007]. En dosant le calcium dans l'eau et en ajustant le *pH* de la solution, la solubilité des phosphates de calcium est augmentée et le phosphate de calcium est récupéré par précipitation chimique de l'eau à la phase solide. Aujourd'hui, le phosphate de calcium est obtenu à partir de grains. La précipitation du phosphate de calcium est basée sur le mélange de la solution de phosphate avec le calcium. Le mélange permet de se déplacer vers la droite dans l'équilibre chimique donné dans les équations (I.1-I.3) [Battistoni *et coll.*, 2005] :



En raison de ces réactions, la précipitation conduit à une acidité accrue, par conséquent, la saturation diminue rapidement. Dans la technique de précipitation, lorsque le phosphate et le calcium apparaissent dans l'eau, le phosphate de calcium se forme dans différentes phases (hydroxyapatite (HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), Bruchite (DCPD, $\text{CaH}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), phosphate tricalcique) (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et phosphate de calcium amorphe (ACP, $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)) dans des conditions différentes comme indiquées par les réactions ci-dessous :



La chaux est le sel de calcium le plus couramment utilisé pour la précipitation du phosphate de calcium, pour fournir des augmentations simultanées des ions calcium et hydroxyle [Yeoman *et coll.*, 1988]. Cette précipitation se produit généralement dans la plage de *pH* de 7 à 11 [Yigit *et coll.*, 2007].

Les réactions acido-basiques précédentes représentent les neutralisations successives des différentes acidités de l'acide orthophosphorique [Heughebaert *et coll.*, 1990] à 37°C.

Les sels de calcium de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) constituent une grande famille de composés solides : les orthophosphates de calcium. La majorité des orthophosphates de calcium, proviennent de la neutralisation de la première (sels monobasiques : MCPA et MCPM), de la deuxième (sels dibasiques : DCPA et DCPD) et/ou de la troisième acidité de H_3PO_4 (sels tribasiques : OCP, TCP, HAP). Les différents types de phosphates après précipitations sont également revus en annexe.

I.4. La précipitation chimique des phosphates en lit fluidisé

Le lit fluidisé était utilisé pour la récupération du phosphate dès 1990 [Seckler *et coll.*, 1996]. Les procédés physico-chimiques employés sont basés sur le phénomène de la précipitation ou le phénomène d'adsorption, le *pH* d'eau est augmenté et le procédé de la précipitation implique d'ajouter généralement du fer, de l'aluminium ou de magnésium, comme : le chlorure ferrique, le sulfate d'aluminium, le chlorure du magnésium ou des polymères, par le dosage de produit chimique (NaOH, CaOH, H_2O_2 , calcialite...etc.), pour encourager la précipitation du phosphate.

L'efficacité de l'élimination du phosphate (η) et la conversion (χ) sont données par les équations suivantes [Tran *et coll.*, 2014 ; Battistoni *et coll.*, 2005 ; Seckler *et coll.*, 1996] :

$$\eta = 100(w_{P,in} - w_{P,sol}) / w_{P,in} \quad (I.9)$$

$$\chi = 100(w_{P,in} - w_{P,tot}) / w_{P,in} \quad (I.10)$$

Où $w_{p,in}$ en représente le débit de phosphate composante à l'entrée du réacteur, $w_{p,tot}$ donne le débit total de phosphate à la fois comme P-dissout et des fines particules de phosphates récupérées avec le décanteur installé après la sortie supérieure du réacteur et $w_{p,sol}$ est le débit de P-dissout à la sortie supérieure du réacteur.

Ces paramètres sont également de bons indicateurs de l'élimination du phosphate et fournissent des informations importantes sur le processus de précipitation. La différence entre l'efficacité de la précipitation et l'efficacité de la récupération est la perte de cristaux de fines dans l'effluent du réacteur (Fig. I.1).

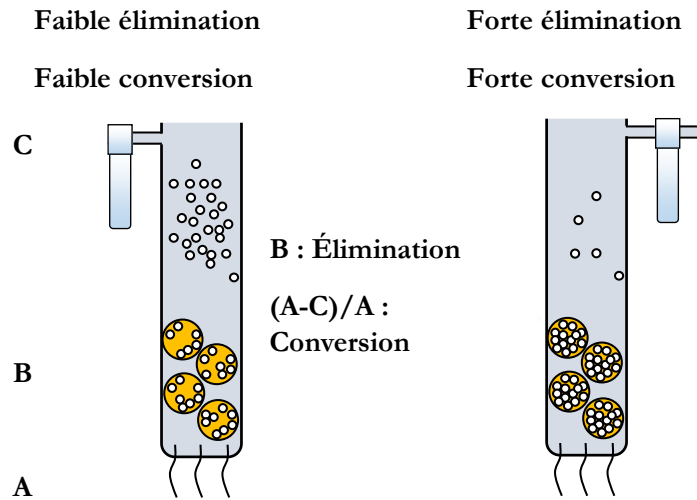


Figure I.1. Influence des paramètres opératoires sur la conversion et l'efficacité d'élimination des phosphates [Shih *et coll.*, 2017].

Seckler et ses collaborateurs [Seckler *et coll.*, 1996] ont utilisé le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le NaOH pour récupérer des phosphates à partir d'un modèle d'eau contenant un phosphate dans une plage de concentration comprise entre 5 et 100 mgP/L, avec du FBR à débit continu. On constate que l'efficacité de 56% a été atteinte. Généralement, les grains de sable ont été utilisés comme des particules supports dans divers processus de précipitation [Seckler *et coll.*, 1996 ; Battistoni *et coll.*, 1997].

La précipitation chimique des phosphates en lit fluidisé revêt plusieurs approches, hydrodynamique, cinétique, thermodynamique et environnementale, moyennant un mélange biphasique (liquide/solide) dans le FBR. Devant la complexité des phénomènes, la diversité des installations et des modes de fonctionnement, aucune investigation ne peut prétendre à un caractère généraliste ou polyvalent. Les principales approches utilisées dans ce document seront présentées de manière détaillée en annexe, et il sera abordé aussi les différents travaux disponibles dans la littérature pour chaque approche.

Lorsque les particules sont supportées par le fluide dans un lit fluidisé, on peut écrire [Richardson et Zaki, 1997] :

$$\Delta P \cdot A = (M/\rho_s)(\rho_s - \rho)g \quad (\text{I.11})$$

Cette relation peut également s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon = 1 - (\Delta P / H(\rho_s - \rho)g) \quad (I.12)$$

Où A est la section transversale du lit ($A = \pi r^2$), M est la masse des particules dans le réacteur et ΔP est la perte de charge. H est la hauteur du lit et ε est la porosité du lit. ρ_s et ρ sont respectivement la densité des particules solides et du fluide. L'expansion du lit fluidisé (H/H_{mf}) est définie expérimentalement comme la fraction entre la porosité moyenne et la porosité au minimum de fluidisation. La relation entre la porosité et la hauteur du lit prend la forme suivante [Trushin et coll., 2015] :

$$H = a - b \left[2 \varepsilon^{-0.5} + \frac{1}{1.5} \varepsilon^{-1.5} + \frac{1}{2.5} \varepsilon^{-2.5} + \frac{1}{3.5} \varepsilon^{-3.5} + \varepsilon^{-4.5} - \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\varepsilon}}{1 - \sqrt{\varepsilon}} \right) \right] \quad (I.13)$$

L'identification des coefficients a et b à partir de l'expérimentation permet de trouver la relation entre H et ε .

I.5. Influence des paramètres de conception sur la précipitation

Aujourd'hui, le phosphate de calcium est obtenu à partir des particules de support dans divers procédés de précipitation [Seckler *et coll.*, (1996)]. Les particules de support telles que le sable, le charbon actif ou l'apatite sont introduits dans le réacteur, ce qui favorise la formation et la croissance de cristaux de phosphates à la surface de ces particules [Battistoni *et coll.*, 2005]. Les travaux de la littérature s'accordent sur le fait que le processus de la précipitation dépend fortement de la surface initiale des particules supports [Aldaco *et coll.*, 2005]. Aldaco a noté que les propriétés physico-chimiques des particules du support déterminent l'efficacité du processus de précipitation.

I.5.1. Forme et diamètre des particules support

On parle de diamètre moyen des particules d_p . Il existe de nombreuses façons de définir un diamètre pour une particule non sphérique. En présence d'une distribution de tailles de particules, on calcule le diamètre moyen par :

$$d_p = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (I.14)$$

Où x_i est la fraction massique de particules ayant un diamètre d_{pi} .

La forme d'une particule individuelle s'éloignant notablement de la sphère peut être précisée en utilisant un facteur de sphéricité, qui est indépendant de la taille des particules. La sphéricité, φ_p , d'une particule peut être définie comme le rapport entre la surface de la particule

A_p , et la surface de la sphère de même volume que la particule. On peut également la définir comme un rapport des volumes de la particule V_p et de la sphère de même surface, ou encore comme un rapport des surfaces spécifiques de la particule et de la sphère de même volume :

$$\varphi_p = \frac{6V_p}{d_p A_p} \quad (\text{I.15})$$

Pour une particule sphérique de diamètre d_p , $\varphi_p = 1$

I.5.2. Nature des particules support

Des particules supports, comme le sable, le charbon actif ou l'apatite sont introduites dans le réacteur, ils favorisent la formation et la croissance des cristaux de phosphate de magnésium sur la surface du support situé au fond du lit [Su *et coll.*, 2013]. Seckler *et coll.*, (1996) ont utilisé les grains de sable de diamètre compris entre 0,1 et 0,3 mm pour optimiser l'opération de précipitation avec une faible vitesse de fluidisation de l'ordre de 7.10^{-3} (m/s), et l'efficacité de l'élimination des phosphates était de 80%.

Su *et coll.*, (2014) ont montré que les particules supports utilisées ont un effet sur la vitesse initiale d'élimination des phosphates de magnésium. Les efficacités d'élimination du phosphate étaient de 86%, 88% et 93% pour un FBR sans utilisation des particules supports, un FBR avec de particules de phosphate de calcium et un FBR avec de particules de phosphate de magnésium, respectivement.

I.5.3. Densité des particules support

La densité est un facteur de caractérisation d'une masse de matières solides. La masse volumique apparente est une mesure de la masse de l'assemblage des particules divisée par le volume total qu'elles occupent. Ce volume inclut donc le volume des particules et aussi le volume de vide entre les particules (et éventuellement les vides internes dans les particules si elles sont poreuses). Dans les calculs à lit fluidisé, on a également besoin de la densité des particules et de la porosité du lit de particules, définie comme le rapport du volume de vide au volume apparent.

I.5.4. Vitesse superficielle du fluide (U_f)

La vitesse de fluidisation des particules est déterminée comme [Guadie et Xia 2012] :

$$U_f = w/A \quad (\text{I.16})$$

Où w est le débit du fluide.

I.6. Influences des paramètres opératoires

I.6.1. pH

Le pH de la solution a un effet significatif sur l'élimination du phosphate à des valeurs extrêmement basses et élevées. En solution aqueuse, la prédominance de l'une ou l'autre des formes du phosphate dépend du pH de la solution et leur concentration est gouvernée par la relation d'équilibre (Fig I.2) :

$$pK_s = -\log K_s \quad (I.17)$$

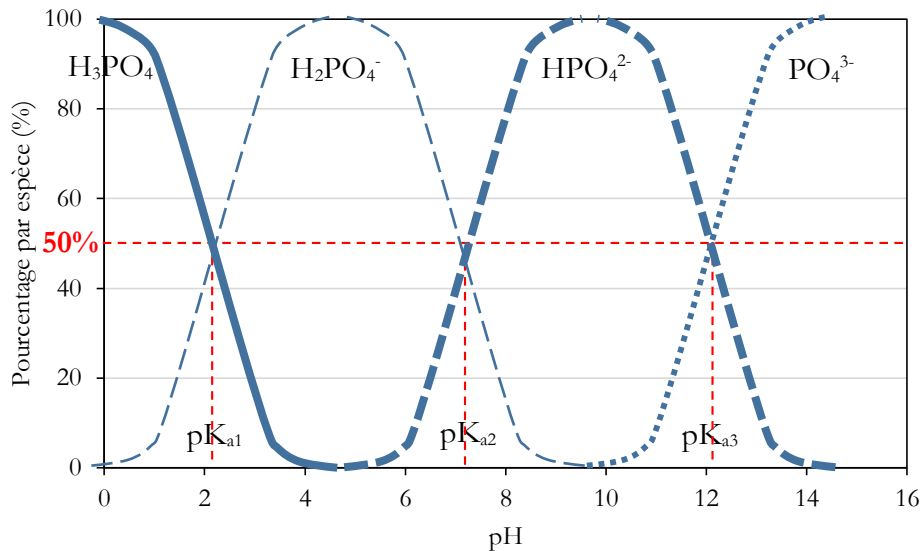


Figure I.2 – Diagramme de prédominance des anions de phosphates en fonction du pH de la solution.

Les courbes de la figure I.2 montrent une «forme en U» caractéristique du pourcentage du phosphate éliminé par rapport au pH, et suggèrent que les plages du pH optimal pour l'élimination de ces composés varient pour chaque espèce, l'efficacité d'élimination diminuant rapidement en dehors de ces plages.

Selon Cabanes (2006), le pH de la solution n'a aucune influence sur la hauteur du lit fluidisé. Les phosphates de calcium sont moins solubles à pH élevé à l'intérieur de la colonne. La solubilité des phosphates de calcium diminue lorsque le pH augmente. De plus, la formation d'un phosphate de calcium de rapport atomique Ca/P proche de celui de l'HAP est favorisée par une augmentation de pH [Song *et coll.*, 2002].

La chaux hydratée ($Ca(OH)_2$) peut fournir une alternative moins chère à l'hydroxyde de sodium, avec un rendement plus élevé qui arrivera jusqu'à 99%, pour la précipitation du dihydrogénophosphate de calcium ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) à un pH optimal de 6 à 7. Et avec un excès de chaux jusqu'à l'obtention d'un pH de 9 à 12, on aboutit en général à la précipitation du

phosphate tricalcique «TCP» ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [Degrémont, 1989], en parallèle, et à partir d'un $\text{pH} > 10$, il se forme l'hydroxyapatite «HAP» ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [Tchobanoglous *et coll.*, 2003], selon les réactions suivantes :



Su *et coll.*, (2014) ont montré que l'augmentation du pH de la solution influe de 10 à 12 a augmenté l'élimination finale du phosphate de magnésium de 55% à environ 100%.

I.6.2. Température (T)

L'étude calorimétrique de la précipitation au phosphate de calcium a révélé la grande influence de la température sur la précipitation au phosphate de calcium. La température semble affecter la composition et les propriétés texturales des solides dans les produits finaux. Normalement, un système multiphase est obtenu dans les températures faibles, qui se transforme lentement en un système à deux phases à des températures plus élevées [Mitsionis et Vaimakis, 2010].

I.6.3. Concentrations de calcium [Ca]

Salas *et coll.*, (2009) ont étudié la transformation de $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4$ avec différents rapports Ca/P : 1 ; 1,5 ; 1,67 et 1,75 et un temps varié de 10 min à 24 heures dans un broyeur à vibration horizontale. On a une transformation complète à l'hydroxyapatite au cours des 5 premières heures de broyage, avec de rapports de 1,5 à 1,7. La synthèse de l'hydroxyapatite nanométrique a été obtenue après seulement 5 heures de broyage avec l'utilisation des flacons en acier et un rapport Ca/P de 1,67 et 1,75. Pour un rapport Ca/P=1,5, le HAP déficient en calcium a été obtenu qui a transformé de β -TCP après chauffage à 800°C.

I.6.4. Concentrations de magnésium [Mg]

Korchef *et coll.*, (2011) ont étudié l'effet des concentrations de magnésium, de phosphate et d'ammonium sur la précipitation de struvite par la technique d'élimination de CO_2 . À une concentration de phosphate fixe, l'augmentation de la concentration de magnésium en solution à 510,4 mg/L ($\text{Mg}/\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}=5$), a diminué le pH de précipitation et a amélioré de manière significative l'efficacité d'élimination du phosphate. De plus, le dépôt de cristaux sur les parois du réacteur a été réduit (à 2%), en même temps la précipitation de struvite dans la solution en vrac a

été améliorée. Les concentrations des ions constitutifs de struvite qui s'ajoutent dans les solutions sursaturées de manière à optimiser l'élimination du phosphore doivent être ajustées en fonction des concentrations de phosphate et de magnésium de départ et des conditions de fonctionnement. L'addition de phosphates à la solution de concentration en magnésium fixée à 92,3 mg/L retarde ou supprime complètement la formation de struvite, en fonction de la concentration ajoutée. Pour des valeurs du rapport molaire $Mg/H_nPO_4^{n-3}$ égal à 1/2, 1 et 2, ~32% de phosphates ont été éliminés. Pour $Mg/H_nPO_4^{n-3}$ supérieur à 2 ou inférieur à 1/2, aucune précipitation n'était détectée. Pour toutes les expériences, la taille des particules de struvite, la forme et la pureté ont été affectées par l'augmentation de la concentration de magnésium ou phosphate. L'excès de l'ammonium a été utilisé pour favoriser la précipitation de struvite. Avec l'augmentation de la concentration d'ammonium de 18,93 à 227,27 mg/L, l'efficacité finale de la précipitation de phosphore a considérablement augmenté de 21 à 75%. Contrairement à l'addition de magnésium, l'augmentation de la concentration d'ammonium dans la solution supprime la cristallisation de la struvite dans la solution en vrac et une adhérence améliorée sur des parois cellulaires.

I.6.5. Utilisation des ultrasons

Le réacteur à lit fluidisé peut être combiné avec d'autres appareils. L'utilisation des ultrasons (ULS) simplifie la conception du réacteur, augmente sa fiabilité et sa durée de vie ; la consommation d'énergie est réduite et les processus de transfert de masse sont accélérés ; la purification de l'eau est améliorée et accompagnée par sa désinfection simultanée, sa désodorisation et sa décoloration.

Le principal avantage d'ULS dans la préparation des échantillons par rapport à des techniques d'extraction classiques est la réduction du temps de préparation. En outre, d'autres avantages tels que la faible consommation de réactif dans des conditions plus douces de température et de pression, son utilisation simple, doivent également être pris en compte. Afin de donner une vue générale du potentiel des ultrasons, une brève description de la compréhension théorique de cette méthode ainsi que les différentes étapes qui peuvent être facilitées par cette énergie ont été examinées en annexe.

Nous présenterons aussi une revue de la littérature traitant la fluidisation, qui portera principalement sur les sujets qui sont pertinents pour ce travail. Des généralités sur la fluidisation et les divers réacteurs à lits fluidisés existants sont citées en détail en annexe. Par ailleurs, il est présenté la fluidisation de couches de particules identiques et les propriétés hydrodynamiques des lits fluidisés : la vitesse au minimum de fluidisation, le degré du vide et l'expansion du lit (annexe).

I.7. Enrobage en lit fluidisé

L'enrobage des particules est un procédé qui consiste à appliquer une couche à la surface d'un produit de base afin de lui conférer des propriétés particulières (surface et/ou fonctionnalité). L'enrobage présente des enjeux considérables dans l'industrie : pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, etc [Ouabbas *et coll.*, 2009]. Selon Hemati *et coll.*, (2000) cette technique permet aussi de déposer les éléments actifs à la surface interne des particules microporeuses.

Les particules peuvent être enrobées pour les raisons suivantes : - l'enrobage de fines particules, dans l'intention de les isoler, de les protéger contre leur environnement (humidité, lumière, oxygène...), - de leur attribuer certaines propriétés surfaciques (hydrophobie, catalytique, écoulement), - de les faire grossir.

Plusieurs paramètres ont un impact sur la qualité et le type d'enrobage obtenu (Hudon, 2016). Les principaux sont :

- La nature des composantes de la formulation ;
- La taille des particules et le ratio de taille entre les espèces ;
- La composition volumique relative entre les particules invitées et les particules hôtes ;
- Les paramètres d'opération de l'équipement (pourcentage de remplissage, intensité de mélange et le temps de résidence) ;
- La rugosité de la surface des particules hôtes ;
- Le type d'équipement sélectionné.

I.8. Conclusion

Dans cette bibliographie il a été mis l'accent sur l'importance des phosphates. Les phosphates sont largement utilisés dans l'industrie, l'agriculture, l'industrie pharmaceutique et alimentaire, l'industrie textile, etc.

Il existe un large éventail de technologies pour éliminer et récupérer les phosphates des eaux usées, notamment la précipitation chimique, l'élimination biologique du phosphate et la cristallisation.

Il n'y a aucune raison environnementale ou technique pour laquelle le phosphate ne peut pas être recyclé.

Enfin, le *pH* de la solution et le rapport molaire sont les deux facteurs de contrôle pour la récupération des phosphates par le procédé de la précipitation chimique.

Chapitre II

Description du dispositif, matériaux utilisés, procédure expérimentale et techniques de mesure

II.1. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de fournir les renseignements nécessaires à une bonne compréhension de la partie expérimentale en décrivant très exactement les conditions de précipitation chimique des phosphates et les méthodes d'analyses employées.

Ce chapitre est divisé en quatre parties : le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de nos essais sera présenté dans la première partie. Dans la deuxième et la troisième partie, nous allons décrire les matériaux utilisés, la procédure expérimentale, et la définition des critères de l'étude. Nous détaillerons également le protocole opératoire suivi et nous présenterons enfin des essais préliminaires de reproductibilité dans le but de vérifier la fiabilité du dispositif expérimental.

Dans la quatrième partie, nous présenterons les techniques utilisés pour la caractérisation physique de poudres : le diamètre moyen des particules, la taille et la distribution des tailles, la masse volumique, la sphéricité et la porosité. Par ailleurs, les techniques de mesure, la caractérisation chimique des phosphates : *pH*, analyse par spectroscopie, FTIR, MEB..., seront exposés.

II.2. APPAREILLAGE

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de l'université de technologie de Compiègne – France. Nous avons une colonne de fluidisation de 5 cm de diamètre. Toutes les expériences ont été réalisées à une température ambiante (22°C). Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est représenté sur la figure II.1.

L'installation expérimentale est composée de plusieurs éléments en acier inoxydable et en plexiglas et qui comporte :

- Le réacteur à lit fluidisé (1),
- Le circuit des liquides (2),
- Les systèmes de régulation et de mesures (3),
- Le matériel annexe (Tamiseuse, Balance...).

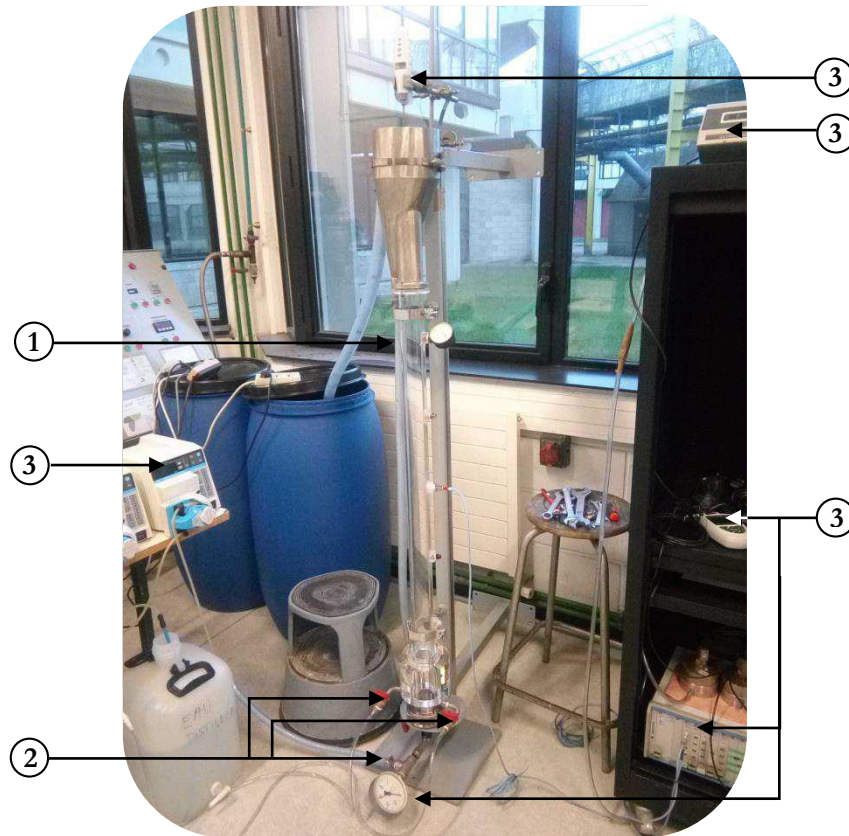


Figure II.1 – Dispositif expérimental.

II.2.1. Réacteur à lit fluidisé

Le réacteur conçu pour le présent travail, est constitué de :

- La colonne de fluidisation est en plexiglas de 5 cm de diamètre, et 100 cm de hauteur, garnie par cinq prises de pressions pariétales. L'ensemble peut être fixé solidairement sur un support en plexiglas grâce aux deux boulons de fixation. La colonne est donc démontable, ce qui facilite son nettoyage et l'entretien après chaque manipulation.
- Support ou base de la colonne située au-dessous de la colonne de fluidisation avec un diamètre de 14 cm et une hauteur de 11 cm, muni d'un point de soutirage à 2,5 cm au-dessus du distributeur avec un diamètre intérieur de 1,95 cm.
- Boîte à vent constituée d'un élément cylindrique en acier inoxydable de 5 cm de hauteur, muni de trois entrées de l'alimentation, deux entrées opposées à 1,5 cm au-dessous du distributeur avec un diamètre intérieur de 1,2 cm pour chacune. Les images de support de la colonne et de boîte à vent sont présentées en annexes A.1 et A.2.
- La troisième entrée se situe au-dessous de la boîte à vent avec un diamètre de 1,14 cm doté avec un filtre de 6 cm, ce dernier est placé avant l'entrée de la boîte à vent. Le rôle de la boîte à vent est d'homogénéiser l'écoulement de fluide avant son introduction dans la

colonne à partir de sept petites conduites d'un diamètre intérieur de 0,17 cm disposées suivant une maille cylindrique de 2,5 cm. La porosité est de 0,2%.

II.2.2. Circuit des liquides

L'alimentation de l'installation s'effectue par trois bacs d'alimentations, Bac 1 de 200 L (solution à traiter), Bacs 2 et 3 de 25 L (réactifs), liés respectivement aux trois pompes péristaltiques préalablement étalonnées, avec un variateur de fréquence 0 – 60 Hz et un débitmètre mécanique, à un débit de 0 – 150 L/h pour la première et la deuxième pompe et de 15 L/h pour la troisième pompe. Un thermoplongeur *ETS-240* de chauffage de l'eau de fluidisation, il permet le contrôle et la régulation de la température de chauffage de l'eau grâce à un système de contrôle digital *TT25500* de 0°C à 40°C, qui délivre une puissance totale de 450 W.

II.2.3. Les systèmes de régulation et de mesures

II.2.3.1. Les systèmes d'acquisition

Le système d'acquisition *SACASA*[®] pour la mesure de la température et de la pression, qui comporte deux capteurs de pression différentielle avec une gamme de mesure de 0 à +250 mbar, équipé d'une boîte d'alimentation pour les capteurs de pression avec six voies, délivre un signal de 4 à 20 mA, et deux capteurs de la température ont une gamme de mesure allant de 0 à 100°C. Un deuxième appareil de mesure universel *ALMEMO*[®] *2590-3S*, pour mesurer le *pH* pour des valeurs comprises de 0 à 16. Chaque système d'acquisition a une carte d'interface liée à un seul micro-ordinateur. La précision de nos mesures est estimée à 0,01 de *pH*, une valeur qui représente la sensibilité de la sonde aux variations de la température de l'air. Les capteurs de températures sont ajustés régulièrement pour compenser les instabilités qui l'affectent.

II.2.3.2. Pompes péristaltiques

Deux pompes péristaltiques sont utilisées et dotées d'une tête de pompes *MASTERFLEX*[®] *L/S* à simple canal avec un contrôle automatique via les entrées 4 – 20 mA. La tension d'alimentation est de 220 V-50 Hz. Les pompes assurent des débits allant de 0 à 150 L/h. Une troisième pompe *MASTERFLEX*[®] *Head HV-7518-00* a été utilisée avec un contrôle manuel via les entrées 4 – 20 mA et assure un débit de 3.10^{-4} à $33,4.10^{-4}$ L/h. Les résultats de l'étalonnage de chaque pompe sont présentés en annexes A.3 et A.4.

II.2.3.3. Thermoplongeur avec régulateur

Thermoplongeur *ETS 240-2* avec un moteur de 2000 W. Un régulateur digital de la température de l'eau *TT25500* de 0 à 40°C.

II.2.4.4. Mélangeur

Un mélangeur Bosch *Starmiser MSM 6610* avec une vitesse réglable et un moteur de 400 W. La tension d'alimentation est de 230 V-60 Hz.

II.2.4.5. Ultrason

Ultrason «*WEBER*» de la haute intensité, pilotée par microprocesseur avec puissance totale 130 W et une fréquence de 20 kHz. L'amplitude est sélectionnée en pourcentage. La tension d'alimentation est de 220 V – 50 Hz.

II.2.5. Matériel annexe

II.2.5.1. Balance

Balance électronique *METTLER® Toledo* à lecture digitale et tarage automatique, de portée maximale de 6,2 Kg, avec une précision de 0,1 mg. La tension d'alimentation est de 220 V – 50 Hz.

II.2.5.2. Tamiseuse

Le tamisage du sable est effectué à l'aide d'une tamiseuse de laboratoire électromagnétique *Retsch AS 200 digit*. Tamiseuse à vibration d'amplitude variable de 0,5 à 8 mm, de capacité 8 tamis de diamètre 200 mm en acier inoxydable, calibrés de 50 à 1000 μm suivant une raison géométrique de 1,25.

II.3. MATÉRIAUX UTILISÉS

II.3.1. Solutions utilisées

Afin d'étudier l'effet de la nature de l'eau sur le processus de la précipitation chimique de phosphates, nous avons choisi l'eau distillée comme référence et l'eau potable de la ville de Compiègne (les différentes caractéristiques physicochimiques de l'eau de robinet sont déterminées avant le dosage du phosphate). Les deux solutions de phosphates utilisées sont synthétisées avec des teneurs totales respectivement égales à 5 – 10 – 20 – 30 – 50 – 80 mg P/L.

Tableau II.1 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de robinet utilisée.

Paramètres	Les eaux naturelles de robinet
<i>pH</i>	7,4
Conductivité de l'eau à 20°C (µs/cm)	710
Conductivité de l'eau à 25°C (µs/cm)	790
Phosphates PO ₄ ³⁻ (mg P/L)	2,46
Calcium Ca ⁺⁺ (mg/L)	106
Magnésium Mg ⁺⁺ (mg/L)	21
Chlorures Cl ⁻ (mg/L)	0,36
Nitrates NO ₃ ⁻ (mg/L)	25,1
Nitrates NO ₂ ⁻ (mg/L)	< 0,01
Ions d'ammonium en NH ₄ (mg/L)	< 0,04
Turbidité néphélométrique NFU	< 0,3 NFU

La plupart de ces résultats ont été tirés à partir des analyses effectuées par le Ministère chargé de la santé et du contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine.

II.3.1.1. Méthode de la préparation des solutions de phosphate

Nous avons préparé une solution mère de phosphate de 0,458 mg de PO₄/litre d'eau distillée, en utilisant le Na₂HPO₄ (di-sodium hydrogénophosphate anhydre, $M_m = 141,96$ g/mol) comme une source de phosphate, par la suite, on utilise la solution mère pour la préparation des solutions synthétiques d'eaux distillées et d'eaux minéralisées, avec des teneurs de phosphates bien déterminées.

II.3.1.2. Dosage de phosphate

Nous avons dosé les PO₄³⁻ dans l'eau par spectromètre UV/Visible, les ions de phosphate réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium, l'acide sulfurique et le tartrate double d'antimoine et de potassium, après réduction par l'acide ascorbique pour former un complexe phosphomolybdique de couleur bleue (Rodier, 2009). Les mesures de l'absorbance au spectrophotomètre UV-Visible ont été effectuées à une longueur d'onde de **882** nm correspondante à une couleur rouge. La courbe d'étalonnage de phosphate et la méthode de la préparation de solutions filles sont représentées en annexe A.5.



Figure II.2 – Dosage de phosphate avec le réactif, (a) le réactif, (b) le blanc, (c) les solutions filles.

Les produits utilisés :

- acide ascorbique, Poids moléculaire (PM)=176,12 g/mol, CAS : 62624-30-0.

- acide sulfurique, PM=98,08 g/mol, CAS : 7664-93-9.
- di-sodiumhydrogénophosphate anhydre, PM=141,96 g/mol, CAS : 7558-79-4.
- molybdate d'ammonium 99,98%, PM=196,01 g/mol, CAS : 13106-76-8.
- tartrate double d'antimoine et de potassium 99%, PM=667,87 g/mol, CAS : 28300-74-5.

II.3.2. Réactifs

La chaux hydratée $Ca(OH)_2$ (pureté de 92-96%), source de *calcium* pour la formation de phosphate de calcium, la densité est de 1,99, et la masse molaire égale à 74 g/mol. On utilise la chaux sous forme d'une solution mère à 10 g/L. Les impuretés % maximales : Al_2O_3 : 0,17%, Fe_2O_3 : 0,21%, MgO : 0,9%, SiO_2 : 0,8%, S : 0,035%.

Hydroxyde de sodium NaOH (pureté $\geq 99\%$, $M_m=40$ g/mol, teneur en carbonate Na_2CO_3 : $\leq 0,4\%$, densité apparente est de 1,14), qui favorise l'augmentation du *pH* et cause la précipitation chimique du phosphate. On utilise l'hydroxyde de sodium sous forme d'une solution tampon avec le di-sodium hydrogénophosphate anhydre de sodium ou le bicarbonate de sodium ou le borax pour avoir une valeur fixe du *pH* à 50 ml de 0,05 molar de Na_2HPO_4 ou de 0,05 mol de sodium bicarbonate ou de 0,025 mol de borax +x ml de 0,1 molar de NaOH. Le x pour le NaOH est varié respectivement de 3,3 jusqu'à 26,9 ml pour un *pH* de 9,6 à 12, de 5 jusqu'à 22,7 ml pour un *pH* de 9 à 10 et de 0,9 jusqu'à 24,25 ml pour un *pH* de 9,2 à 10,8 (Annexe A.6).

II.3.3. Les particules support utilisées

Le support utilisé est le sable (CV32, SIBELCO-France). On a utilisé six classes avec un diamètre moyen de 100 à 407 μm . Les particules de sable ont subi un rinçage à l'eau puis à l'eau distillée, ainsi qu'un séchage et conditionnement avant toute manipulation. La composition chimique % : SiO_2 : sup à 99%, Fe_2O_3 : 0,026%, Al_2O_3 : 0,494%, TiO_2 : 0,017%, K_2O : 0,347%, CaO : 0,013%. La densité réelle (Pycnomètre) est de 2,65. La densité apparente du sable sec (Prolabo) est de 1,5. La dureté est de 7.

II.4. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Dans le processus de la récupération des phosphates, nous avons optimisé la précipitation chimique de phosphates : des particules de sable ont été utilisées comme des particules support dans une gamme de 100 à 407 μm et une masse de 400 g. La première pompe (P1) est mise en service avec la solution de phosphate pré-préparé à faible vitesse de fluidisation ($0,5U_m$) pour éviter l'entraînement des particules à partir du distributeur, les particules support ont été ensuite ajoutées à partir de la partie supérieure du lit fluidisé à l'aide d'un entonnoir. On fait augmenter le débit de fluide jusqu'à une valeur moyenne équivalente à la vitesse au minimum de la fluidisation

(U_{mf}). Le pH de la solution a été surveillé et contrôlé à l'intervalle de $\pm 0,1$ unité pendant toute l'expérience par l'injection (P3) d'une solution tampon d'hydroxyde de sodium (NaOH) et le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ou le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) ou le di-sodium hydrogénophosphate anhydre de sodium (Na_2HPO_4) avec des concentrations mentionnées au-dessus, respectivement. Après la stabilisation du pH , la solution de la chaux a été ajoutée en continu en utilisant une pompe P2 : la réaction de la précipitation de phosphate a démarrée. Par la suite on fixe la vitesse à $2,5U_{mf}$. Les échantillons extraits à des intervalles sélectionnés ont été injectés immédiatement dans un tube contenant une solution de NaOH pour arrêter la réaction (Su et coll., 2013).

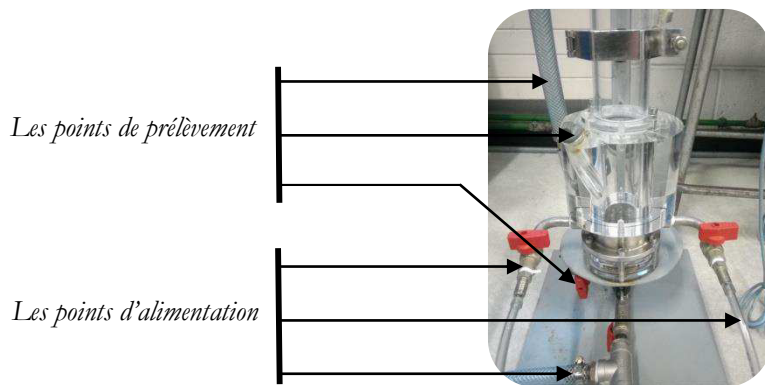


Figure II.3 – Les points d'alimentation et de prélèvement du dispositif.

À partir de la courbe d'étalonnage correspondante aux pompes, on détermine les débits de liquide aux conditions standards qui, par la suite, sont corrigés aux conditions de fonctionnement afin de déterminer la vitesse de la fluidisation et la porosité du lit fluidisé. Pour une valeur lue sur l'afficheur de la pompe, correspondante à une valeur de vitesse de fluidisation supérieure à la vitesse au minimum de fluidisation et inférieure à la vitesse complète du lit fluidisé, on prélève les différentes pressions, le pH de la solution, la concentration et la nature de phosphate en lit fluidisé et en décanteur, la température et le débit de fluide à l'entrée et à la sortie, la hauteur du lit durant toute la manipulation.

La concentration totale de phosphate PO_4^{3-} a été déterminée par des mesures d'absorbance de lumière à 882 nm en utilisant un spectromètre UV-Visible. La distribution des éléments de surface de support et de phosphates de calcium a été étudiée par un microscope électronique à balayage (MEB).

L'influence de la concentration du réactif, le pH , les températures de cristallisation et de précipitation sur la structure de phosphates précipités a été confirmée par les résultats de leurs analyses par techniques physico-chimiques adéquates à savoir : la diffraction des rayons X, le

spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible.

II.4.1. Critères de l'étude

Le tamisage granulométrique permet de séparer la poudre en plusieurs classes, d'après la taille.

II.4.2. Étude de la fiabilité du dispositif expérimental

Les essais de reproductibilité ont été réalisés dans le but de vérifier la fiabilité de notre dispositif expérimental. Ces essais concernent d'une part, l'opération de tamisage, d'autre part, les essais de fluidisation et de précipitation.

II.4.2.1. Opération de tamisage

Cette opération consiste à analyser par tamisage une classe de poudre trois fois de suite dans les mêmes conditions. La mise en évidence de cette opération consiste à faire passer à travers une série de tamis de dimensions décroissantes, une quantité de 250 g de poudre de sable pendant 10 min pour une vibration intermittente à moyenne amplitude. Chaque tamis ne retient que les particules de dimensions supérieures à sa maille.

Nous avons réalisé trois essais de tamisage du sable d'une classe granulométrique comprise entre 315 et 400 μm dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus sont consignés dans l'annexe A.7. D'après ces résultats, nous constatons que l'écart moyen entre les trois essais est égal à 1,29%, ce qui confirme la reproductibilité de l'opération de tamisage.

II.4.2.2. Opération de fluidisation

Dans le but de tester la fiabilité de l'installation, nous avons réalisé dans les mêmes conditions trois essais de fluidisation pour la classe granulométrique 315 à 400 μm . Nous avons relevé les pertes de charge pariétale en fonction de la côte X (distance entre les prises de pression). Les résultats sont regroupés dans l'annexe A.8. L'écart moyen entre les trois essais est égal à 0,84%, ce qui confirme la reproductibilité de l'opération de fluidisation.

II.4.2.3. Opération de précipitation

Pour tester la reproductibilité de l'opération de la précipitation, on a effectué trois expériences avec de l'eau minérale dans des conditions opératoires identiques (pH de 8,5, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{Ca/P}=1,5$, $d_p = 332 \mu\text{m}$ et $[\text{PO}_4^{3-}] = 20 \text{ mg P/L}$). Ces conditions opératoires sont considérées comme les conditions standards dans la suite de ce travail. Nous avons relevé les concentrations de phosphate toutes les heures de la manipulation.

Il faut noter que les calculs sont effectués en termes de rendement (Pourcentage d'élimination par rapport à la quantité initiale) et d'expansion du lit. La reproductibilité de l'opération de précipitation est confirmée (annexe A.9). Pour le rendement de la précipitation, la valeur moyenne est égale à 54% avec un écart relatif moyen plus important de 1,53%. Alors que pour l'expansion du lit fluidisé elle est de 1,71, avec un écart relatif moyen faible de 0,01%. Précisons que, dans la suite de ce travail nous insistons seulement sur les conditions qui varient par rapport aux conditions standards.

II.5. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION ET DE MESURE

II.5.1. Techniques de Caractérisation

Cette partie traite les différentes techniques pour caractériser les poudres utilisées lors de cette étude incluant, l'analyse granulométrique, la masse volumique et la détermination de la surface spécifique.

II.5.1.1. Tamisage

La poudre utilisée comme un support est le sable. La taille moyenne des particules est comprise entre 100 et 500 μm . Les trois poudres sont tamisées à travers une colonne de tamis superposés avec des tailles de mailles de 63 à 500 μm . On a sélectionné six classes pour nos expérimentations avec un diamètre moyen de 110 – 177 – 226 – 276 – 332 et 407 μm , déterminés par une granulométrie laser.

II.5.1.2. Détermination de la taille des particules : granulométrie laser

La distribution granulométrique des particules a été déterminée par une granulométrie laser *MASTERSIZER 2000* de la société *Malvern Instruments*. La granulométrie laser repose sur le principe de la diffraction de la lumière par les particules. Les particules passent à travers une couverture où le laser est projeté. L'appareil mesure la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffractée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon des particules. Le signal enregistré par les détecteurs annulaires concentriques est ensuite traité mathématiquement pour obtenir la distribution granulométrique de la poudre étudiée et les différentes tailles caractéristiques accessibles à partir de celle-ci.



Figure II.4 – Image de la granulométrie laser MASTERSIZER 2000.

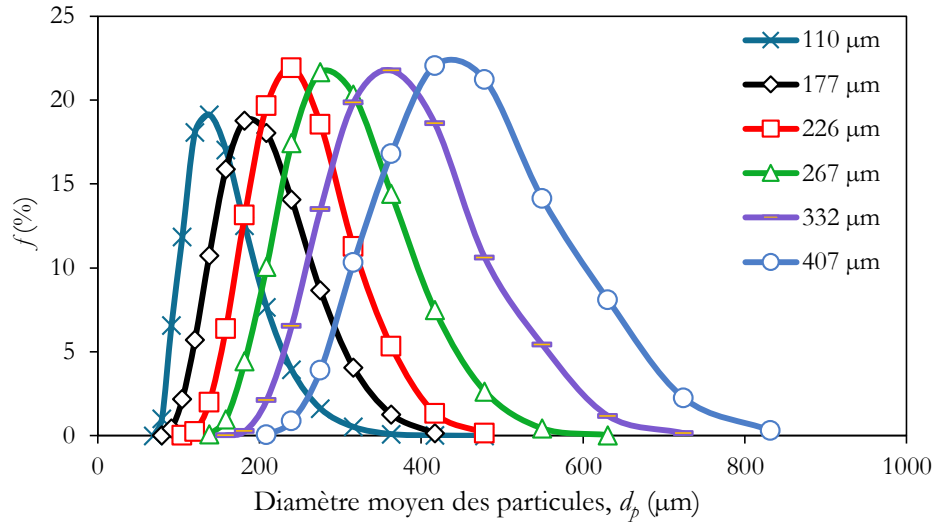


Figure II.5 – Distribution granulométrique des six classes de sable utilisées.

Classiquement, les résultats d'une analyse granulométrique se présentent sous forme d'un histogramme différentiel en portant en abscisses les limites des classes et en ordonnées les fréquences retenues « f » ou les fréquences cumulées « F ».

II.5.1.3. Diamètre moyen des particules

Le diamètre moyen surface-volume (diamètre de Sauter) est donné par :

$$d_p = \left(\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{d_{pi}} \right)^{-1} \quad (\text{II.1})$$

x_i : représente la fraction massique des particules que laisse passer le tamis d'ouverture L_{i-1} et que retient le tamis d'ouverture L_i . d_i : diamètre moyen des ouvertures des tamis i et $i-1$:

$$d_i = \frac{L_{i-1} + L_i}{2}$$

II.5.1.4. La masse volumique

La masse volumique apparente de sable a été évaluée par pycnomètre à hélium *Accupyc 1330 Micromeritics*. Il consiste à déterminer le volume occupé par un échantillon d'une masse précise, en mesurant le volume d'hélium détendu dans la cellule de mesure. Cette méthode a l'avantage d'être rapide, automatique et précise.



Figure II.6 – Photo de pycnomètre à hélium *Accupyc 1330 Micromeritics*.

Les essais opérés sur les différents échantillons ont montré que ce paramètre a une faible variation avec une valeur moyenne de 0,07%. La masse volumique pour chaque poudre utilisée est regroupée dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés des matériaux utilisés expérimentalement.

Matériaux	Masse volumique (Kg/m ³)	Volume (m ³)
Sable 110	2651,0 ±0,6	2,60.10 ⁻⁶ ± 0,6.10 ⁻⁹
Sable 177	2658,0 ±0,7	2,38.10 ⁻⁶ ± 0,6.10 ⁻⁹
Sable 226	2650,0 ±1,1	2,76.10 ⁻⁶ ±1,2.10 ⁻⁹
Sable 267	2652,9 ±0,6	2,38.10 ⁻⁶ ± 0,6.10 ⁻⁹
Sable 332	2646,8 ±1,3	2,29.10 ⁻⁶ ± 1,1.10 ⁻⁹
Sable 407	2642,6 ±1,1	2,27.10 ⁻⁶ ± 1,0.10 ⁻⁹
di-sodium hydrogénophosphate anhydre	2075,1 ±2,5	0,63.10 ⁻⁶ ± 0,8.10 ⁻⁹
Chaux	1996,8 ±1,6	0,65.10 ⁻⁶ ± 0,5.10 ⁻⁹
Charbon actif	1817,8 ±2,6	0,60.10 ⁻⁶ ± 0,9.10 ⁻⁹
Blé dur	1401,6 ±1,0	4,22.10 ⁻⁶ ± 3,0.10 ⁻⁹
Maïs	1386,4±0,9	2,92.10 ⁻⁶ ± 2,0.10 ⁻⁹
Pois-chiches	1410,9±1,6	2,71.10 ⁻⁶ ± 3,1.10 ⁻⁹

La masse volumique moyenne du sable est égale à **2650 Kg/m³**.

La masse volumique moyenne de graines de céréales est égale à **1400 Kg/m³**.

II.5.2. Technique de mesure

II.5.2.1. Mesure de pH

Lors de nos expériences de la précipitation de phosphates, le pH est contrôlé au moyen d'un capteur universel avec une sonde et une centrale d'acquisition *ALMEMO®2590-3S*. La linéarité de la sonde est vérifiée pour la plage comprise entre $pH = 4$ et $pH = 10$ à l'aide de solutions tampons (Solutions tampons *Metter-Toledo-GmbH*: pH 4,01 ; pH 7,00 ; pH 10,01). La précision de nos mesures est estimée à 0,01 une valeur qui représente la sensibilité de la sonde aux variations du pH dans la zone de consigne. Pour chaque solution tampon, on a mesuré trois fois la valeur de pH , après nettoyage avec de l'eau distillée et le papier joker. Les capteurs de pH et de T sont ajustés régulièrement pour compenser les instabilités qui l'affectent.

II.5.2.2. Analyse par spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

L'absorbance en IR de quelques liaisons chimiques peut donner un renseignement direct sur la présence ou l'absence d'espèces chimiquement liées à la surface de solides traités. Un spectromètre IR-TF (*Thermo-Nicolet 6700*) est utilisé pour cette analyse. Le nombre de balayages est fixé à 200 avec 4 cm^{-1} de résolution entre $4000\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ et une vitesse de 1,89.



Figure II.7 – Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) *Thermo-Nicolet 6700*.

II.5.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

L'analyse de surface et les méthodes de balayages ont été utilisées pour évaluer la diffusion de la densité. Un microscope électronique à balayage (Modèle *FEI HP 3600*) a été utilisé pour observer la morphologie et la composition chimique de la surface des particules.



Figure II.8 – Le **MEB** FEI HP 3600.

L'examen visuel par MEB permet d'étudier la forme de très fines particules ($<1 \mu\text{m}$) présentes dans l'échantillon. Des aspérités et défauts de surface, des fissures et des images après découpe de matériaux peuvent également être étudiés. L'analyse élémentaire qualitative permet la détection des éléments du tableau périodique à partir du carbone.

II.5.2.4. Analyse par morpho-granulométrie

La morphologie G3 permet de visualiser les particules en deux dimensions avec un faible grossissement de l'ordre de 2.10^3 . L'avantage principal de cette technique par rapport au *MEB* : l'analyse des images permet d'apprécier non seulement la taille des particules, mais aussi la forme et la distribution de la taille des particules et d'avoir ainsi une image en relief.



Figure II.9 – La morphologie G3-SDTech.

Spécifications de morphologie G3-SDTech.

- Plage de mesure : $0,5 \mu\text{m}$ à 10 mm .
- Principe de mesure : Analyse d'image statique.
- Paramètres de taille : Diamètre CE (cercle équivalent), longueur, largeur, périmètre, surface, Distance max, Volume SE, circularité, convexité, élongation, circularité HS, solidité, intensité moyenne, écart-type de l'intensité.

- Délais d'analyses : de 48 à 72 heures.

II.5.2.5. Analyse par le spectromètre UV/Visible

Le spectromètre *Perkin Elmer Lambda 25 UV/Visible* a été utilisé pour la mesure de la concentration de phosphate. La longueur d'onde peut varier de 190 à 1100 nm et une précision de 0,01 nm.

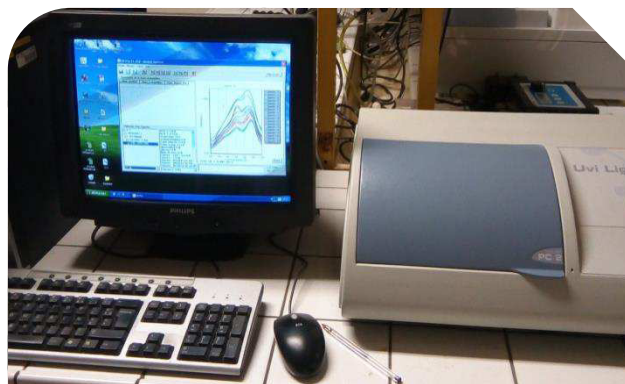


Figure II.10 – Le spectromètre Perkin Elmer Lambda 25 UV/Visible.

Le photomètre portatif *HI 96752 Gamme large* a été utilisé pour la mesure de la concentration de calcium et magnésium, il permet de mesurer le Ca dans une gamme de 0 à 400 mg/L et le Mg dans une gamme de 0 à 150 mg/L avec une résolution de 1 mg/L.



Figure II.11 – Le photomètre portatif HANNA HI 96752.

La méthode pour le calcium est une adaptation de la méthode par l'oxalate et la méthode pour le magnésium est une adaptation de la méthode par Calmagite.

Chapitre III

Optimisation et évaluation de la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé

Chapitre III

OPTIMISATION ET ÉVALUATION DE LA PRÉCIPITATION CHIMIQUE DE PHOSPHATES EN LIT FLUIDISÉ

III.1. INTRODUCTION

Cette partie traite la faisabilité et l'optimisation de la récupération de phosphates à travers la précipitation chimique de phosphates de calcium moyennant la chaux hydratée en lit fluidisé. La précipitation a été effectuée avec le di-hydrogénophosphate de sodium anhydre (Na_2HPO_4) comme une source de phosphate, et la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) comme une source de calcium et une solution tampon à base de l'hydroxyde de sodium (NaOH), afin d'ajuster le *pH* de la solution. Des particules de sable ont été utilisées comme support de phosphates de calcium précipités.

La précipitation a été évaluée à partir de l'analyse de la concentration de phosphates dans le lit fluidisé et dans le décanteur, afin de mesurer le rendement et la conversion du procédé de la récupération de phosphates. La concentration de phosphates a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible à une longueur d'onde de 882 nm.

III.2. DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DE LA FLUIDISATION POUR DES PARTICULES IDENTIQUES

Pour toute manipulation de fluidisation, il est essentiel de déterminer les paramètres caractérisant le réacteur à lit fluidisé, la vitesse au minimum de la fluidisation, la vitesse terminale, l'expansion et la porosité du lit fluidisé.

Le tableau III.1 indique quelques caractéristiques physiques de l'eau et du sable utilisés. Les caractéristiques de la colonne sont données dans le chapitre II.

Tableau III.1 : Propriétés des matériaux utilisés expérimentalement.

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Diamètre de la particule de sable (μm)	110 à 407
Densité moyenne des particules du sable	2,65
Masse du sable utilisée (Kg)	0,4
Température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$)	22
Densité de l'eau	1
Viscosité dynamique de l'eau ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,001

Afin de déterminer la capacité maximale du dispositif de précipitation, ces calculs préliminaires de la vitesse minimale U_{mf} et maximale U_t de fluidisation permettent de déterminer la plage possible de vitesses de fluidisation. Nous avons choisi de travailler à une vitesse de fluidisation U ($U_{mf} < U < U_t$), pour nous placer dans des conditions de l'homogénéité les plus favorable pour la réaction de précipitation.

III.2.1. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation « U_{mf} »

La vitesse minimale a d'abord été déterminée à l'aide des capteurs de pression placés le long de la colonne. Elle est rappelons-le, une vitesse critique au-delà de laquelle toutes les particules sont en suspension et le lit de poudre se comporte comme un fluide. Dans cette étude, U_{mf} a été déterminée à partir de la mesure de la perte de charge subie par l'eau à travers une couche des particules en fonction de la vitesse décroissante de fluide. L'intersection des deux droites, l'un correspond à un lit fixe et l'autre à un lit fluidisé permet de déterminer U_{mf} . Pour le sable utilisé avec un diamètre moyen des particules d_p égale à 332 μm , nous avons trouvé une valeur moyenne de 0,19 cm/s (figure III.1). Ce qui correspond à un débit minimal de 13,42 L/h.

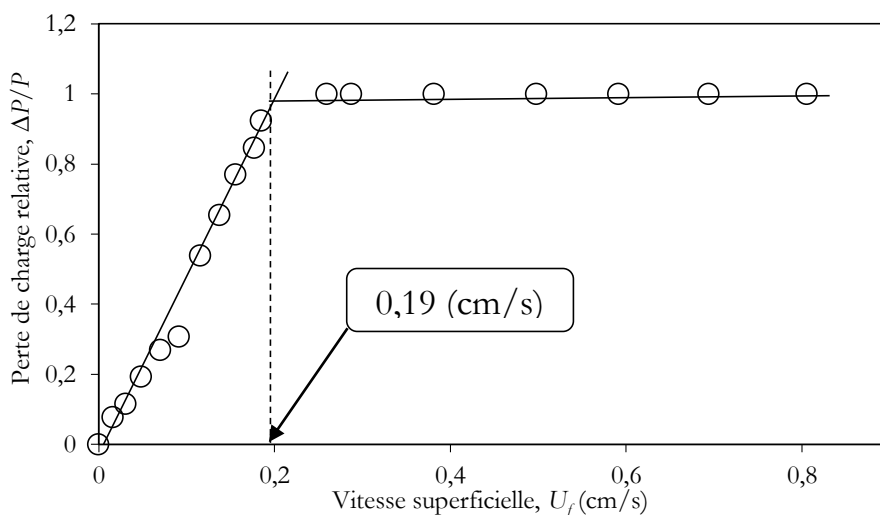


Figure III.1 – Évolution de la perte de charge relative en fonction de la vitesse du fluide (Si-332).

D'après les résultats calculés par les corrélations disponibles dans la littérature à savoir celles de Delebarre *et coll.*, (1994) et Alfredo *et coll.*, (2013), on constate que ces corrélations représentent d'une manière satisfaisante le résultat expérimental avec un écart relatif absolu de 0,68 et 2,70%, respectivement. Précisons que les calculs ont été effectués pour des particules ayant une forme sphérique.

III.2.2. Détermination de la vitesse terminale des particules « U_t »

La vitesse terminale de chute des particules est la vitesse maximale de fluidisation, elle peut être estimée par la relation D.16 (Annexe D).

Avec : $Re_p = 21,11$ $C_d = 2,18$ $0,4 < Re_p < 500$

La vitesse terminale est égale à 5,77 cm/s, une valeur équivalente à un débit de fluide maximal de 407,4 L/h.

III.2.3. Détermination de la porosité minimale de fluidisation « ϵ_{mf} »

Une des méthodes utilisables pour la détermination de la porosité au minimum de fluidisation est basée sur la mesure de la perte de charge ΔP_{mf} (I.12), donc : $\epsilon_{mf} = 0,58$

Nous avons confronté la valeur déterminée expérimentalement de la porosité au minimum de la fluidisation avec celles calculées à partir de corrélations disponibles dans la littérature. On constate que les corrélations utilisées à savoir celles de Tannous *et coll.*, (1994) et Broadhurst et Becker (1975) représentent assez bien notre résultat, avec un écart relatif absolu de 2,43% et de 8,38%.

III.2.4. Détermination de l'expansion du lit fluidisé « H/H_{mf} »

L'erreur de la mesure de la hauteur du lit, compte tenu des fluctuations de la couche supérieure des particules, est estimée à moins de 10% de la valeur lue. Pour chaque mesure, nous prenons la moyenne de trois lectures pour la même vitesse du fluide entrant dans la colonne, de manière à nous assurer de la reproductibilité de la mesure.

La figure III.2 présente la hauteur de la couche stabilisée du lit de particules en fonction de la vitesse d'entrée de fluide. Cette vitesse de fluide est obtenue en divisant le débit volumique corrigé aux conditions de fonctionnement par la section de la colonne.

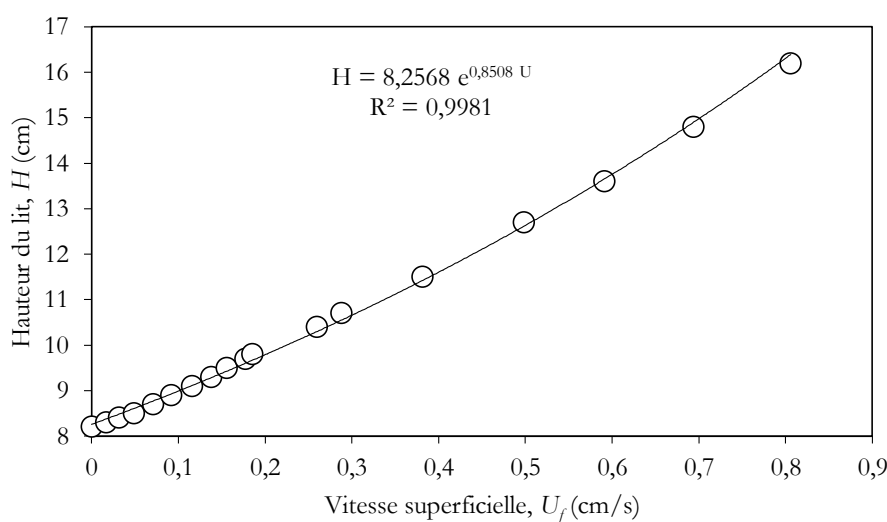


Figure III.2 – Évolution de la hauteur de lit fluidisé en fonction de la vitesse du fluide (Si-332).

On remarque que la hauteur de lit fluidisé augmente également avec l'augmentation de la vitesse du fluide. On peut sans doute avoir les effets des forces de frottement et de cohésion entre les particules et les parois de la colonne. L'expansion est exprimée par l'équation D.24 :

$$\frac{H}{H_{mf}} = 1,07$$

Afin de valider notre résultat, nous avons comparé la valeur mesurée de l'expansion du lit fluidisé avec celles calculées à partir de corrélations disponibles dans la littérature. On constate que la corrélation de Lewis, Gilliland et Bauer (1949) représente d'une manière satisfaisante notre résultat, avec un écart relatif absolu qui ne dépasse pas le 0,64%.

Le débit minimal et maximal de fluidisation correspondant aux vitesses « U_{mf} » et « U_t » sont limités entre 13,42 L/h et 407,4 L/h, respectivement. Cela permet de travailler avec un réservoir contenant 1000 L de l'eau à traiter sur une durée allant jusqu'à 2,46 h. Pour travailler jusqu'à 6 h, le débit maximal utilisé est de 167 L/h équivalant à 12,5 fois U_{mf} .

Les différentes vitesses caractéristiques, les porosités estimées et l'expansion du lit des autres poudres sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les différentes caractéristiques pour les autres classes de sable utilisées.

d_p (μm)	ρ_p (Kg/m^3)	U_{mf} (cm/s)	U_t (cm/s)	Q_{min} (L/h)	Q_{max} (L/h)	ε_{mf}	H/H_{mf}
110	2650	0,034	1,76	2,47	124,4	0,618	1,14
177	2650	0,07	2,83	4,95	200,2	0,610	1,12
226	2650	0,09	3,62	6,36	255,7	0,601	1,12
267	2650	0,12	4,28	8,48	302,1	0,593	1,08
407	2650	0,26	6,52	18,37	460,4	0,573	1,06

À partir de l'ensemble de nos résultats expérimentaux concernant la fluidisation des particules de différentes tailles, on peut proposer une corrélation pour la prédiction de la vitesse au minimum de fluidisation semblable à l'équation suivante :

$$U_{mf} = a \cdot e^{b \cdot d_p} \quad (\text{III.1})$$

L'identification des valeurs des coefficients a et b de la relation III.1 à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la fluidisation des particules de différents diamètres, nous a permis de proposer la corrélation suivante entre U_{mf} et d_p :

$$U_{mf} = 0,0193e^{0,0066 \cdot d_p}, \quad R^2=0,9757 \quad (\text{III.2})$$

La corrélation établie pour la détermination de la vitesse au minimum de fluidisation représente convenablement nos résultats avec un écart moyen qui n'excède pas 9%.

III.3. DÉTERMINATION DE VITESSES CARACTÉRISTIQUES DE LA FLUIDISATION POUR DES PARTICULES DE NATURES DIFFÉRENTES

Rappelons que le procédé de la précipitation implique l'apparition d'une nouvelle fraction des fines particules au cours de la fluidisation, et petit à petit, le mélange devient binaire ou polydispersé. Dans notre cas, nous avons utilisé la courbe de défluidisation pour la détermination de la vitesse minimale de fluidisation apparente « U_{App} ».

Dans le but de démontrer l'influence des vitesses caractéristiques sur l'ensemble du comportement de la précipitation. Nous avons préparé des mélanges en fixant le diamètre des fines particules à 110 μm et celui des grosses particules à 332 μm , formant un rapport de diamètre de 3 avec quatre fractions massiques des fines particules de : 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 correspondantes aux masses suivantes : 45, 100, 171 et 267 g des fines particules. Nous avons déterminé l'ensemble des vitesses caractéristiques du système binaire : Si-110–Si-332, à partir des profils de pressions obtenus pour le système étudié en fonction de la vitesse du fluide, à différentes proportions relatives fines/grosses particules. Les valeurs correspondant aux vitesses caractéristiques en fonction des fractions des fines particules sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Les différentes caractéristiques pour les systèmes étudiés.

<i>Systèmes</i>	d_p/d_f	x_f	M (Kg)	ρ_M (Kg/m ³)	U_{App} (cm/s)	U_{App} Calculée (cm/s) Chiba <i>et coll.</i> , (1979)	E_r (%)
Si-110–Si-332	2,71	0	0,4	2650	0,19	0,20	6,97
Si-110–Si-332		0,1	0,45		0,10	0,10	4,21
Si-110–Si-332		0,2	0,5		0,08	0,08	5,89
Si-110–Si-332		0,3	0,57		0,06	0,06	1,09
Si-110–Si-332		0,4	0,67		0,05	0,05	3,19

Afin de valider nos résultats expérimentaux, nous avons comparé les valeurs mesurées de vitesse minimale apparente avec celles calculées à partir de l'équation de Chiba *et coll.*, (1979). On constate que ces écarts relatifs n'excèdent pas les **4,3%** pour tous les systèmes étudiés.

À partir de l'influence de la fraction des fines particules « x_f » sur la vitesse apparente, on propose une autre corrélation semblable à l'équation générale de Suarez et Beaton (2003) (Éq.D.37) pour la prédiction d' U_{App} :

$$U_{App} = 0,0098 \cdot e^{0,0066 d_M} \quad , R^2=0,9872 \quad \text{(III.3)}$$

Notons que l'équation établie dans le cas du mélange est une équation satisfaisante pour l'estimation de la valeur de la vitesse apparente, avec un écart relatif moyen inférieur à **3,9%**.

On peut estimer la vitesse terminale de la fluidisation du mélange des particules à partir de la corrélation (D.44) proposée par Suarez et Beaton (2003).

Précisons que le diamètre moyen du mélange a été déterminé à partir de l'équation suivante (Thonglimp, 1981) :

$$\frac{1}{d_M} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{d_{pi}} \quad (III.4)$$

Donc : $U_r = 1,55$ cm/s.

Le débit maximal de fluidisation correspondant à la vitesse U_r est égal à 109,5 L/h.

III.4. SUPPORT DE L'ÉTUDE

Le travail présent ici est une contribution à l'étude de la précipitation chimique du phosphate de calcium à travers une évaluation hydrodynamique, cinétique, thermodynamique et environnementale. Différentes grandeurs sont calculées qui permettent de proposer un mécanisme de réaction où interviennent divers composés (tableau III.4) se distinguant par leur état structural ou leur composition :

Tableau III.4 : Les différents composés chimiques du phosphate de calcium avec ses structures après précipitation.

<i>Substance</i>	<i>Dénomination</i>	<i>Symbole</i>	<i>Structure</i>
CaHPO ₄	Dicalcium phosphate	DCP	Colloïdale/Cristalline
CaHPO ₄ .2H ₂ O	Dicalcium phosphate hydratée	DCPH	Cristalline
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Tricalcium phosphate amorphe	TCPA	Colloïdale/Cristalline
Ca ₉ (PO ₄) ₅ (HPO ₄)OH	Tricalcium phosphate hydratée	TCPH	Cristalline
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hydroxyapatite de phosphate	HAP	Cristalline

Les réactions envisagées forment une série consécutive, les réactions générales de la précipitation sont les suivantes :



Dans le but d'étudier l'influence de la minéralisation, le diamètre moyen des particules fluidisées, le taux de calcium sur la précipitation de phosphates, le *pH*, le rapport Ca/P, la puissance de l'ultrason et la vitesse débitante de fluidisation sur la précipitation chimique de phosphates de calcium et sur les différentes grandeurs caractérisants un lit fluidisé, nous avons préparé une série de mélanges pour chaque paramètre étudié (tableau III.5).

Tableau III.5 : Les expériences étudiées.

N° d'exp	t_f (min)	T (°C)	M (Kg)	pH	U (cm/s)	d_p (µm)	Puissance de l'ultrasons (W)	[P] (mgP/L)	[Ca(OH) ₂] (mg/L)	Ca/P	Objectif
01	240	20	0,4	8,5	0,58	332	--	20	718	1,5	Reproductibilité
02	360	20	0,4	11,5	0,58	332	--	50	2000	1,67	Influence de la minéralisation
03	360	20	0,4	9,5	0,58	332	--	50	2000	1,67	
04	240	20	0,4	9,4	0,58	110	--	10	718	3	Influence de diamètre moyen des particules fluidisées
05	240	20	0,4	9,4	0,58	177	--	10	718	3	
06	240	20	0,4	9,4	0,58	226	--	10	718	3	
07	240	20	0,4	9,4	0,58	267	--	10	718	3	
08	240	20	0,4	9,4	0,58	332	--	10	718	3	
09	240	20	0,4	9,4	0,58	407	--	10	718	3	
10	240	20	0,4	7,9	0,58	226	--	10	120	0,5	Influence du rapport molaire
11	240	20	0,4	8,7	0,58	226	--	10	478	2	
12	240	20	0,4	9,05	0,58	226	--	10	718	3	
13	240	20	0,4	9,3	0,58	226	--	10	956	4	
14	240	20	0,4	9,6	0,58	226	--	10	1434	6	
15	240	20	0,4	9,8	0,58	226	--	10	1912	8	
16	240	20	0,4	9,95	0,58	226	--	10	2390	10	
17	240	20	0,4	10,1	0,58	226	--	10	2868	12	
18	240	20	0,4	7,7	0,58	226	--	5	358	3	Influence de la concentration du phosphate
19	240	20	0,4	9,05	0,58	226	--	10	718	3	
20	240	20	0,4	9,45	0,58	226	--	20	1434	3	
21	240	20	0,4	9,8	0,58	226	--	30	2151	3	Influence de la masse du sable utilisée
22	240	20	0,2	9,4	0,58	226	--	10	718	3	
23	240	20	0,3	9,4	0,58	226	--	10	718	3	
24	240	20	0,4	9,4	0,58	226	--	10	718	3	
25	240	20	0,8	9,4	0,58	226	--	10	718	3	
26	240	20	1,2	9,4	0,58	226	--	10	718	3	
27	240	20	0,4	9,4	0,58	226	00	10	718	3	Influence d'ondes ultrasonores
29	240	20	0,4	9,4	0,58	226	02	10	718	3	
30	240	20	0,4	9,4	0,58	226	11	10	718	3	
31	240	20	0,4	9,4	0,58	226	20	10	718	3	
32	240	20	0,4	9,4	0,58	226	38	10	718	3	
33	240	20	0,4	9,4	0,15	226	--	20	1434	3	Influence de la vitesse de fluidisation
34	240	20	0,4	9,4	0,29	226	--	20	1434	3	
35	240	20	0,4	9,4	0,40	226	--	20	1434	3	
36	240	20	0,4	9,4	0,58	226	--	20	1434	3	
37	240	20	0,4	9,4	0,70	226	--	20	1434	3	
38	240	25	0,4	9,45	0,58	226	--	20	1434	3	Influence de la température de la précipitation
39	240	30	0,4	9,45	0,58	226	--	20	1434	3	
40	240	35	0,4	9,45	0,58	226	--	20	1434	3	
41	240	40	0,4	9,45	0,58	226	--	20	1434	3	
42	240	22	0,4	9	0,58	226	--	20	1434	3	Influence du pH
43	240	22	0,4	9,25	0,58	226	--	20	1434	3	
44	240	22	0,4	9,5	0,58	226	--	20	1434	3	
45	240	22	0,4	10	0,58	266	--	20	1434	3	

Remarque : Pour calculer le rapport molaire sur le tableau, il faut prendre en considération deux choses importantes : Le débit de chaque solution (débit de solution de Na₂HPO₄ = 30 L/h et débit de solution de Ca(OH)₂ = 3 L/h pour toutes les manipulations) et la méthode de calcul de phosphate en mgP/L (annexe A.3).

III.5. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

En premier temps, les particules supports sont fluidisées par le débit de l'eau distillée dopée au phosphate à 50 mgP/L. Le phosphate contenu dans l'eau distillée sera par la suite transformé en phosphate de calcium à partir de l'injection de la chaux dans une plage de pH allant

de 7,5 à 11,5 par l'ajout à la base de l'hydroxyde de sodium « NaOH » afin de régler la valeur de pH dans le lit fluidisé. Nous pouvons noter que, le petit pourcentage des fines particules de phosphate de calcium qui s'échappe du système sera récupéré dans un décanteur doté d'un filtre avant l'arrivée au bac de stockage (figure III.3).

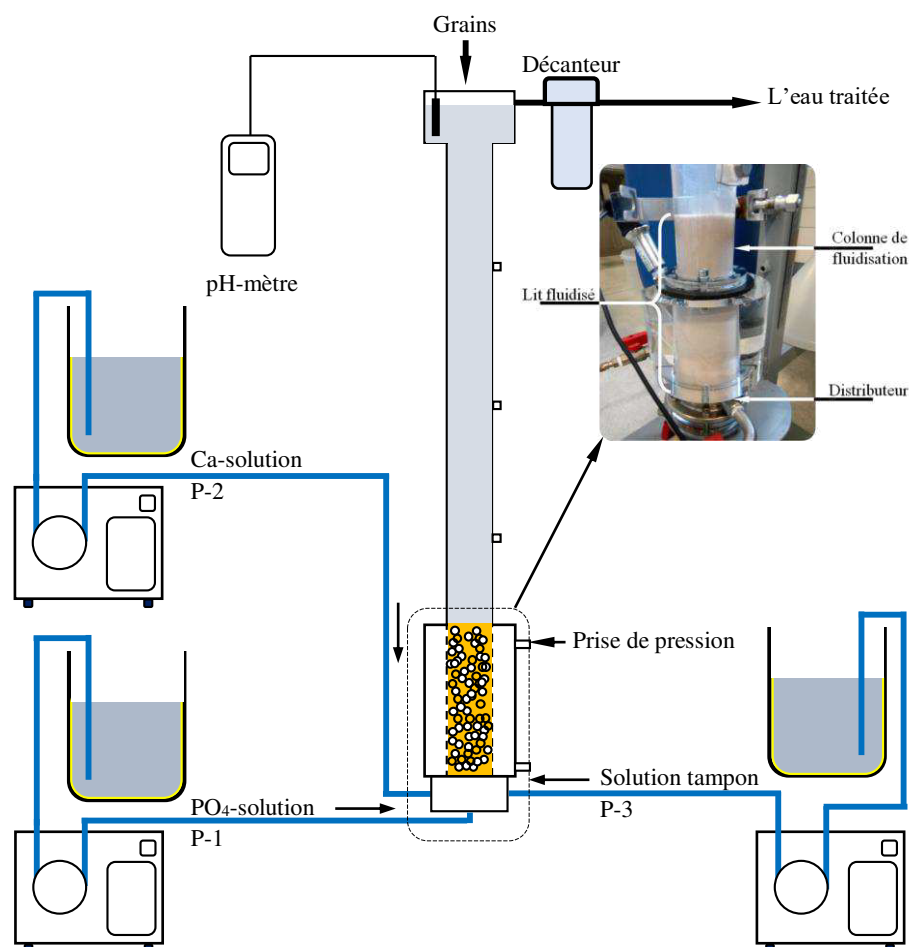


Figure III.3 – Représentation schématique du dispositif expérimental.

Un thermoplongeur lié avec un régulateur de la température est placé à l'intérieur du réservoir de l'eau phosphatée avec un mélangeur, permet de maintenir une température constante du fluide à l'entrée du lit fluidisé. Les pompes d'alimentation en di-sodium hydrogénophosphate anhydre « Na₂HPO₄ » et en réactifs : la chaux « Ca(OH)₂ » et l'hydroxyde de sodium « NaOH », notées respectivement P-1, P-2 et P-3.

La solution traitée contient, en sortie de colonne, des fines qui se sont échappées du lit fluidisé, cette suspension est alors amenée dans un décanteur puis dans un bac de stockage. Des mesures de température sont effectuées avant la colonne, en sortie de colonne pour contrôler les variations de température.

Par ailleurs, le procédé de la précipitation présente quatre zones distinctes délimitées par deux vitesses caractéristiques. *La zone 1* : l'homogénéisation, caractérise la zone de l'injection des réactifs avec l'eau à traiter. *La zone 2* : la zone de mélange et de ségrégation au-dessus du distributeur, cette zone augmente avec l'augmentation de la couche précipitée. *La zone 3* : la zone de prélèvement et de décantation, afin de déterminer la concentration de phosphates dans le lit, à la sortie de la colonne et au décanteur. *La zone 4* : la zone finale de fluide au réservoir de stockage.

Dans notre cas, on gardera la vitesse de fluidisation constante toute la période de la manipulation. Si le mélange est composé des classes considérablement différentes en taille et en masse volumique, une ségrégation s'établit indépendamment de la procédure de défluidisation. Les fines particules occupent la partie supérieure et les grosses particules la partie inférieure du lit. L'augmentation de la masse dans le réacteur a pour conséquence une augmentation de la hauteur du lit fluidisé.

Un *pH* élevé correspond à un temps de stabilisation du rendement et de la hauteur du lit plus long. Dans tous les cas, le régime stationnaire a été atteint après 3 à 5 h d'expérimentation.

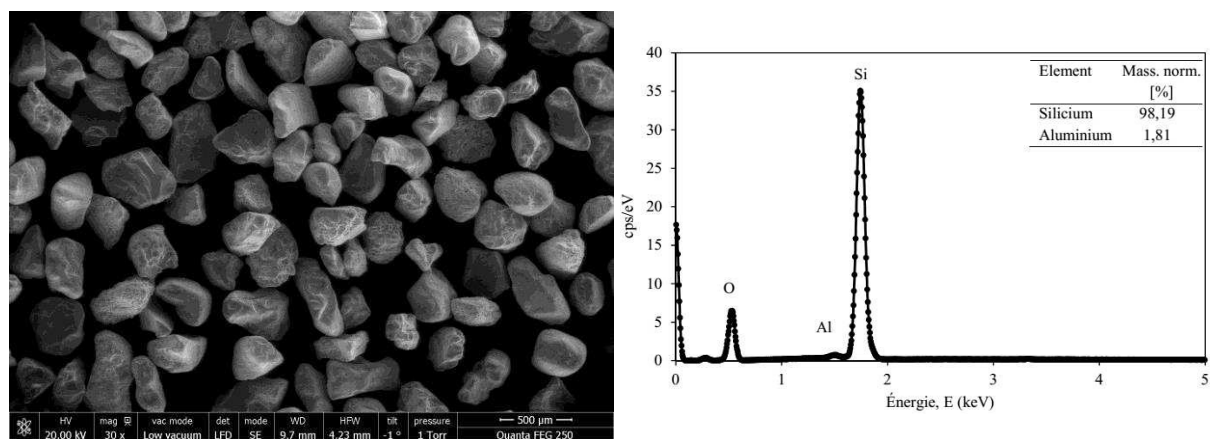


Figure III.4 – Image des particules de support par MEB avant la précipitation (Si-226).

La durée d'une expérimentation pour les premières expériences a donc été fixée à 6 h, soit après une heure au moins de stabilité. À chaque manipulation une nouvelle quantité de sable est utilisée (figure III.4). Le sable après chaque expérience a subi un séchage ainsi qu'un conditionnement de stockage.

III.5.1. Les paramètres physico-chimiques étudiés

Des expériences ont été effectuées pour examiner l'influence des différents paramètres sur le processus de la récupération de phosphates en lit fluidisé moyennant la chaux (tableau III.5), notamment :

- L'effet du temps de fluidisation t_f sur la précipitation

L'étude de l'effet de temps de fluidisation a été réalisée par des prélèvements au cours du temps entre 0 et 360 min.

- L'effet du pH de précipitation

Le pH de mélange a été ajusté durant toute la période de l'essai selon le pH initial de l'eau utilisée en utilisant le NaOH, la valeur de pH a été variée entre 7,5 et 11,5, parce que la précipitation de TCP et HAP est faite dans un milieu basique. Les ions OH^- nécessaires pour maintenir la solution à un pH souhaité sont fournis par les deux réactifs : NaOH et $Ca(OH)_2$. L'hydrodynamique dans un premier temps est gérée par le débit de l'eau à traiter, avec des débits complémentaires faibles des réactifs NaOH et $Ca(OH)_2$ pour ne pas perturber l'hydrodynamique du lit (les concentrations et les débits sont regroupés dans le tableau III.6).

- L'effet de la teneur initiale de phosphate C_{iPO_4}

En dopant l'eau distillée et l'eau de robinet avec le phosphate avec une teneur variée de 5 à 80 mgP/L. Il est connu [Yuan *et coll.*, 2012] que la teneur minimale en phosphate d'une eau à traiter doit dépasser 10 mg P/L pour le procédé doit économiquement fiable.

- L'effet de la teneur initiale de la chaux « $C_{iCa(OH)_2}$ ».

Le $C_{iCa(OH)_2}$ est mis en évidence, on a varié la masse de la chaux utilisée entre 120 et 2868 mg/L.

- L'effet du rapport molaire Ca/P de précipitation

On a examiné l'effet du rapport molaire Ca/P du mélange, avec différents rapports Ca/P : 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 1,67 ; 2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 et 12. Le rapport molaire correspond à la précipitation de TCP et HAP est de 1,5 et 1,67, respectivement. Nous avons choisi des valeurs supérieures à 1,67 pour que les réactifs soient introduits en excès pour favoriser la formation de phosphates.

- Ces paramètres sont mesurés toutes les heures lors de l'expérimentation.
 - Le rendement du lit fluidisé « η ». - Le pH en lit fluidisé. - La hauteur de lit fluidisé « H ».
 - La nature et la quantité des substances constituant le lit fluidisé. - La concentration du phosphate « C_{PO_4} » en lit fluidisé, et au décanteur. - La composition chimique du phosphate en lit fluidisé.

III.5.2. Le choix des paramètres du procédé

III.5.2.1. Le choix des particules support

Le choix est orienté vers le sable avec un diamètre moyen de 110 à 407 μm ; ce choix a été fait pour les intérêts suivants : la masse volumique du sable est proche de la masse volumique de phosphate de calcium d'une part, et d'autre part, la solubilité du sable est nulle.

III.5.2.2. Le choix de débit de la fluidisation

Nous avons choisi de travailler à une vitesse de fluidisation (nU_m) nettement supérieure à la vitesse de fluidisation minimale (U_m), pour nous placer dans des conditions d'homogénéités favorables pour la réaction de la précipitation. Une vitesse de nU_m correspondante à un débit de 36 L/h. La quantité de support choisi était de 400 g pour ne pas dépasser une hauteur de 50% de la colonne pour empêcher l'entraînement des particules par le flux ascendant.

III.5.2.3. Le choix de la concentration de calcium

Nous avons représenté sur la figure III.5, l'évolution du rendement de la précipitation en fonction du temps sans utilisation de Ca(OH)_2 . Les résultats de cette étude montrent que la concentration de calcium de l'eau potable n'a aucune influence remarquable sur l'efficacité finale de la récupération des phosphates.

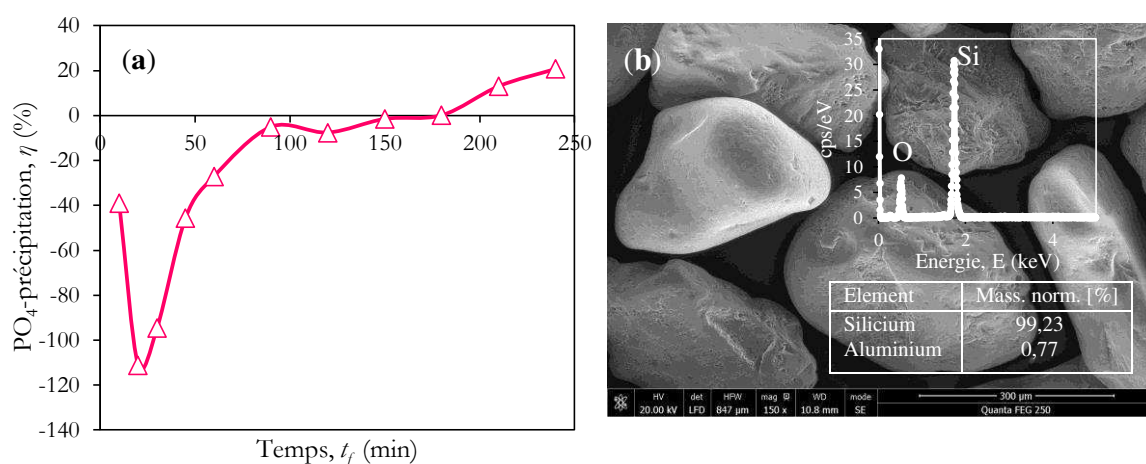


Figure III.5 – a) Évolution du rendement de la précipitation en fonction du temps, b) Image MEB de sable après précipitation (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ mgP/L}$, $M = 0,4 \text{ Kg}$, $\text{pH} = 7,5$ et Si-226).

Selon les résultats précédents, nous avons négligé la valeur de la concentration de calcium pour l'eau potable dans les calculs du rapport molaire pour tous les mélanges étudiés.

III.6. LE PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Le tableau suivant regroupe les paramètres opératoires utilisés dans la première manipulation.

Tableau III.6 : Les paramètres opératoires utilisés.

Concentration de l'eau en phosphore	50 mgP/L	Débit de NaOH	3 L/h
Concentration de l'eau en phosphate	0,001615 mol/L	Masse de support	400 g
Concentration en Ca(OH)_2	0,0269 mol/L	Température	22°C
Concentration en NaOH	0,005 mol/L	pH	11,5
Débit de l'eau en phosphate	30 L/h	Ca/P	1,67
Débit de Ca(OH)_2	3 L/h		

III.7. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Afin d'optimiser les paramètres opératoires utilisés, à savoir la minéralisation de l'eau, le rapport molaire Ca/P, le diamètre moyen et la masse des particules support utilisées, la concentration du phosphate, la température, le pH et la vitesse de fluidisation U des essais préliminaires ont été réalisés.

III.7.1. Influence de la minéralisation de l'eau

Notons que pour les deux manipulations avec l'eau distillée ou avec l'eau minérale, nous avons travaillé avec les paramètres opératoires regroupés dans le tableau III.6. Dans le but d'étudier l'influence de la minéralisation sur le processus de la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé à l'aide de la chaux et sur les différentes grandeurs hydrodynamiques, nous avons suivi un essai en utilisant l'eau de robinet de consommateur de la ville de *Compiègne* – France, dopée par le phosphate.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau potable de la ville de *Compiègne* utilisée sont regroupées dans le tableau II.1.

III.7.1.1. Influence de la minéralisation sur l'efficacité de la précipitation

Pour les deux premières manipulations avec l'eau distillée et l'eau de robinet, les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Les résultats expérimentaux obtenus.

	L'eau distillée	L'eau de robinet
η	51,36%	59,57%
χ	81,70%	86,36%
$M_{P \text{ décanteur}}$	20 mg	15 mg
$M_{P \text{ lit}}$	10 mg	15 mg
H/H_{mf}	2,08	1,80
$M_{\text{tot de P}}$	49 mg	52 mg

Pour l'eau distillée, d'après les résultats obtenus, on constate que la quantité de phosphate rejetée au niveau du décanteur est de 151 mg correspondants à une conversion de 81,70%, et une quantité de phosphate de 25 g rejetés au niveau du lit correspondant à un rendement de 51,36% (figure III.6). D'après la figure III.6, qui représente l'évolution du rendement en fonction du temps on distingue trois régimes. Le premier régime (R_1) correspondant à la première heure de la manipulation, il y'a donc une zone de fluctuations du rendement avec une valeur maximale de rendement de 41% tirée à la vingtième minute (figure III.6(a)). Le deuxième régime (R_2) représente une augmentation légère du rendement pour une longue durée presque de 240 min et

la valeur maximale du rendement est tirée à la 120 min, avec un rendement de 79% (figure III.6(a)).

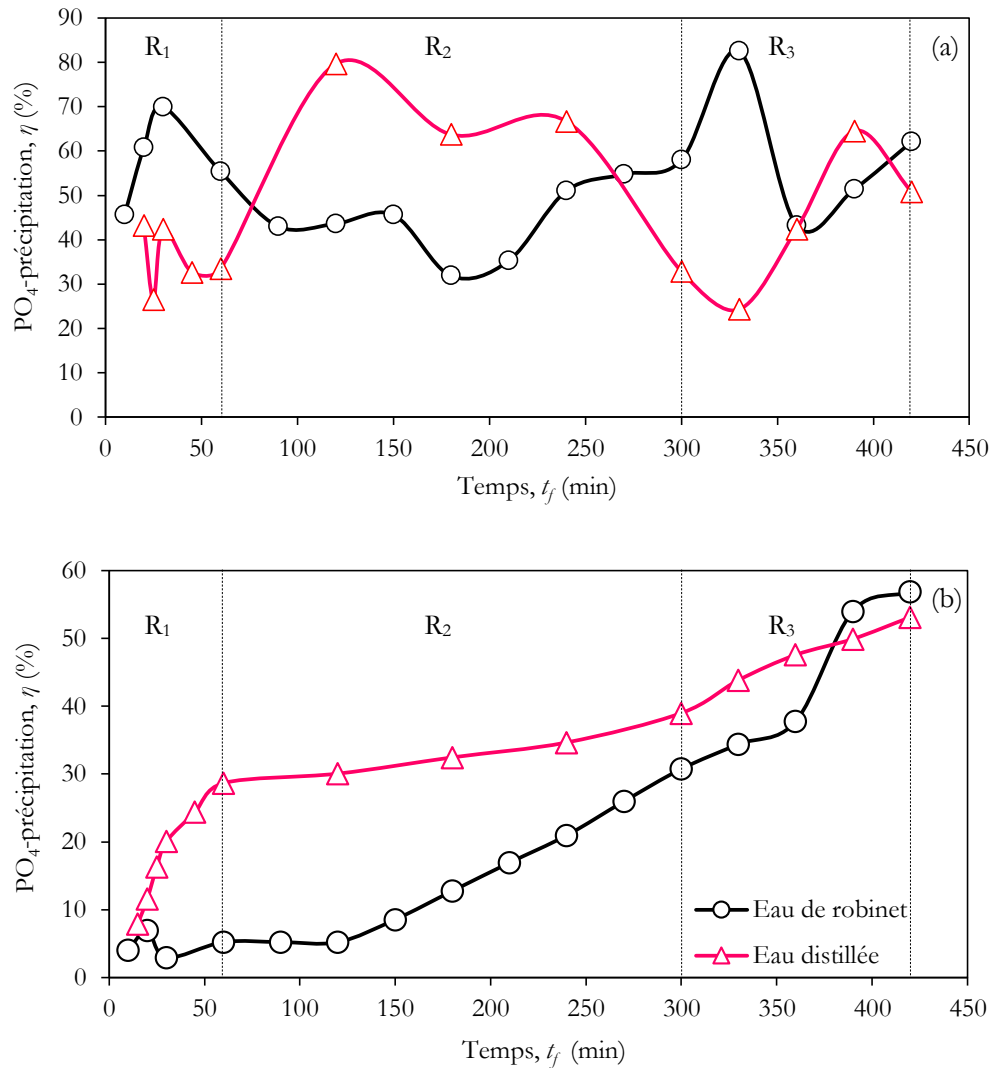


Figure III.6 – Évolution du rendement cumulatif (a) et non cumulatif (b) de la précipitation chimique de phosphate en fonction du temps pour l'eau de robinet et l'eau distillée (Si-332, M=0,4 Kg).

Le troisième régime (R3) a une augmentation en fonction du temps et les perturbations à la surface du lit (figure III.6(a)) sont devenues violentes et le rendement est diminué vers la moitié seulement pour les dernières 90 minutes d'un rendement de 62,5% à la 390 min, et à un rendement de 50,79% à la 420 min (figure III.6(b)). Ceci peut être dû à l'échappement des fines particules de phosphate avec l'augmentation de la vitesse de la fluidisation (figure III.6(a)) et la diminution du rendement.

Donc, avec une conversion de 81,70%, un rendement de 51,36% et un rapport d'expansion de 2, on peut constater qu'un petit pourcentage de fines particules s'échappe avec le courant ascendant du lit fluidisé. Le lit peut retenir avec efficacité les fines particules à cause peut-

être du système de recyclage ajouté au dispositif ce qui diminue le déplacement des fines avec le courant.

Donc, l'intervention de la précipitation s'accompagne alors par un grossissement des particules supports, mais aussi par la formation des fines qui peuvent influencer fortement les phénomènes de répulsion entre particules. Nous pouvons remarquer que la hauteur du lit est beaucoup plus grande lorsque le phénomène de précipitation intervient : de 10,4 cm avant la précipitation et proche de **20,8** cm après précipitation. Les fines piégées entre les particules constituant le lit jouent donc un rôle significatif sur la hauteur du lit soit par encombrement soit par un phénomène de répulsion.

Le rapport molaire de la matière précipitée est supérieur à 1,67 avec une structure apatite. La précipitation de phosphates de calcium est assez mal cristallisée ou considérée comme amorphe selon Seckler *et coll.*, (1994), Montastruc (2003) et Cabanes (2006).

Pour l'eau de robinet, les résultats obtenus pour cette série ont ainsi montré que le processus de la précipitation est plus efficace avec l'eau distillée pendant les premières 60 min avec un rendement de 28%, après ça il y a une légère augmentation du rendement jusqu'à la fin de la précipitation à 420 min avec un rendement maximal de 51%. Par ailleurs, avec de l'eau minérale c'est le contraire on a une augmentation légère de 7% aux premiers 120 min et à partir de cette valeur on a une augmentation rapide du rendement qui arrivera jusqu'à une valeur maximale de 60% correspondante à la fin de la manipulation (figure III.6).

D'après les résultats obtenus présentés sur la figure III.6, il est clair que la récupération des phosphates est améliorée en augmentant la dose de calcium, quel que soit le milieu utilisé pour le dosage du phosphate, soit l'eau minérale ou l'eau distillée. L'augmentation du diamètre moyen des particules signifie une surface d'adsorption en plus pour les ions de phosphate.

III.7.1.2. Influence de la minéralisation de l'eau sur l'expansion et la porosité du lit des particules

III.7.1.2.1. L'expansion du lit

Nous avons représenté sur la figure III.7 l'évolution de l'expansion du lit fluidisé en fonction du temps de fluidisation t_f pour les deux solutions utilisées.

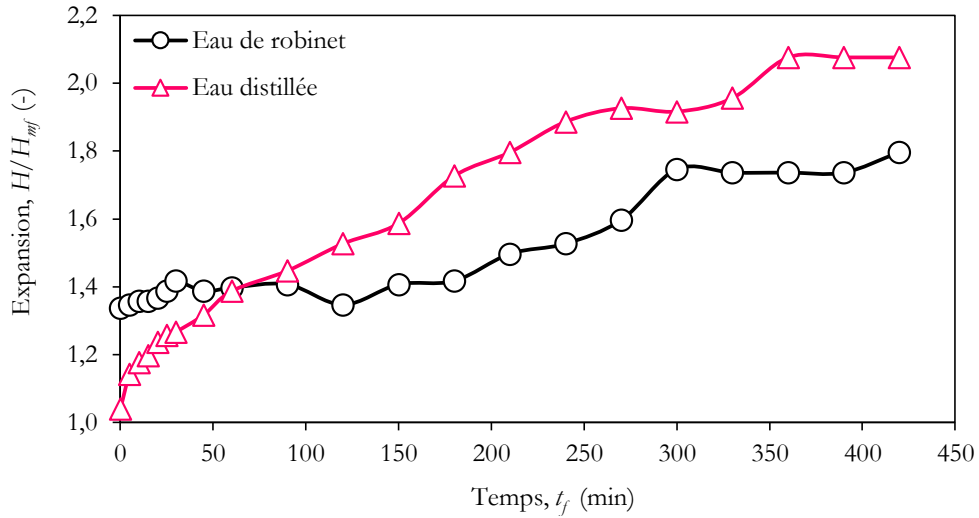


Figure III.7 – Évolution de l'expansion du lit en fonction du temps pour l'eau de robinet et l'eau distillée (Si-332, M=0,4 Kg).

On constate que les valeurs de l'expansion du lit présentent une augmentation en fonction du temps pour les deux cas considérés.

Pour l'eau distillée, la hauteur de la couche fluidisée augmente avec le temps tel que le taux d'expansion est devenu le double $H/H_{mf} = 2,08$ (figures III.7 et III.8). L'expansion du lit dépasse 2 à la fin de l'expérience, et la stabilité a été observée après une zone des fluctuations. Ces dernières sont attribuées au phénomène de ségrégation et se terminant ainsi par une chute de pression constante.

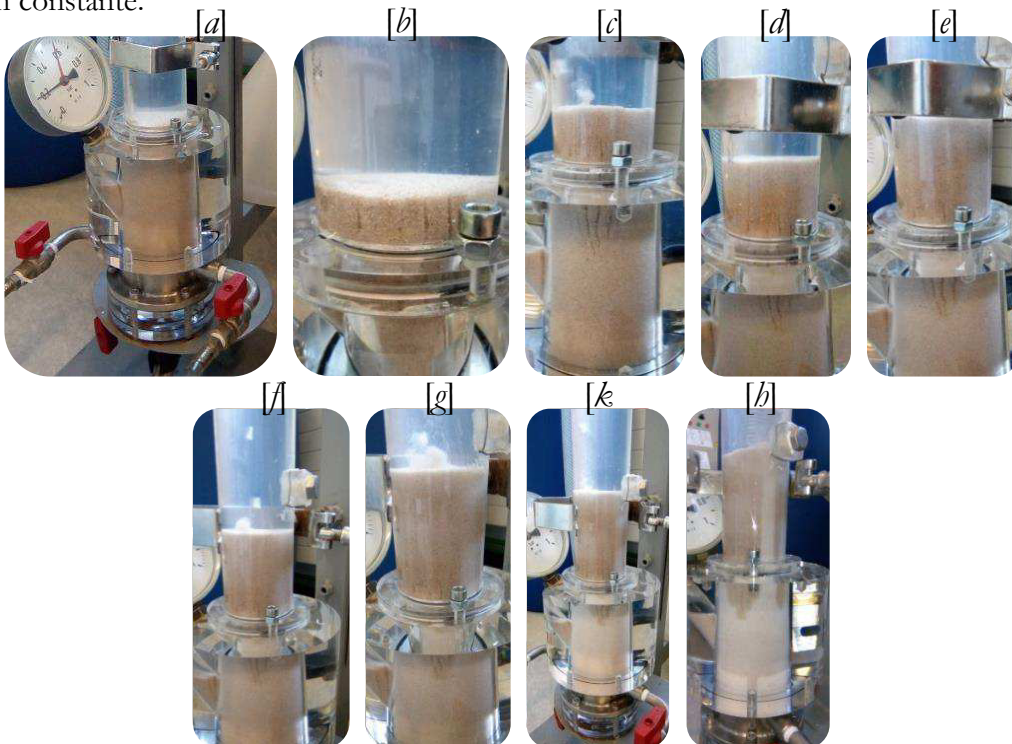


Figure III.8 – Images sur l'évolution de l'expansion du lit en fonction du temps pour l'eau distillée à : [a] 0 min, [b] 45 min, [c] 85 min, [d] 150 min, [e] 184 min, [f] 213 min, [g] 253 min, [h] 356 min, [i] 441 min.

En revanche pour l'eau de robinet, l'expansion du lit atteint une valeur de 1,6 avec une évolution perturbée le long du cycle. La même tendance a été observée par Cabanes *et coll.*, (2006). Une telle augmentation a été expliquée par l'augmentation du nombre et du diamètre moyen des particules en lit fluidisé.

III.7.1.2.2. La porosité du lit

La distribution granulométrique change aussi avec l'avancement de la précipitation, le seul paramètre qui peut fournir une image claire sur ce changement c'est la porosité du lit. La porosité est représentée par le vide entre les particules supports. Si ce vide est rempli par de fines particules, automatiquement la valeur de la porosité sera diminuée, ceci est confirmé par la courbe suivante (figure III.9).

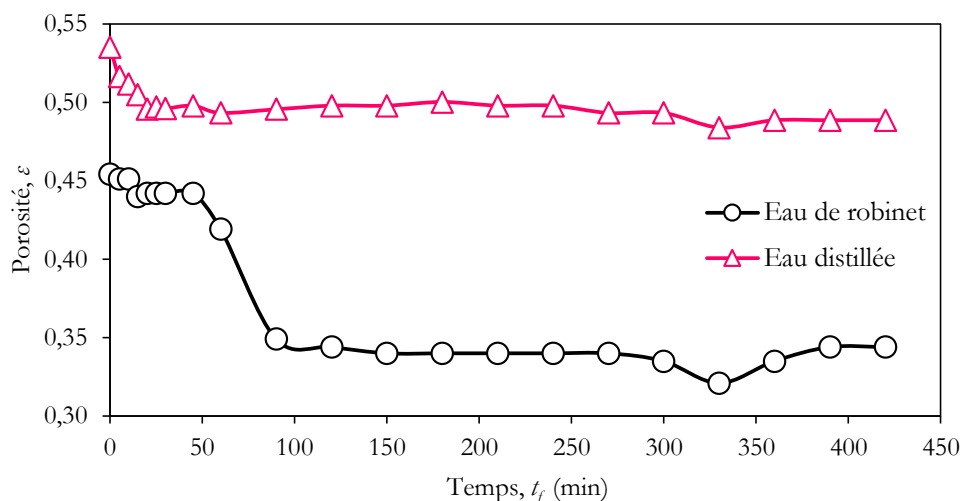


Figure III.9 – Évolution de la porosité du lit en fonction du temps pour l'eau de robinet et l'eau distillée (Si-332).

D'après la figure III.9, on constate clairement qu'il y a une diminution rapide de la porosité de lit fluidisé pour les premières 20 min, pour les deux cas étudiés. Où il y a une diminution de la porosité du lit de l'eau distillée et de l'eau minérale de 0,535 à 0,489, et de 0,454 à 0,344, respectivement. Pour la variation de la température et le pH , les deux facteurs sont presque constants pour toute la durée de la manipulation à l'exception des premières 20 min pour chaque manipulation.

Pour l'eau distillée, la distribution granulométrique des particules de sable avant et après la précipitation chimique de phosphates est représentée sur la figure III.10.

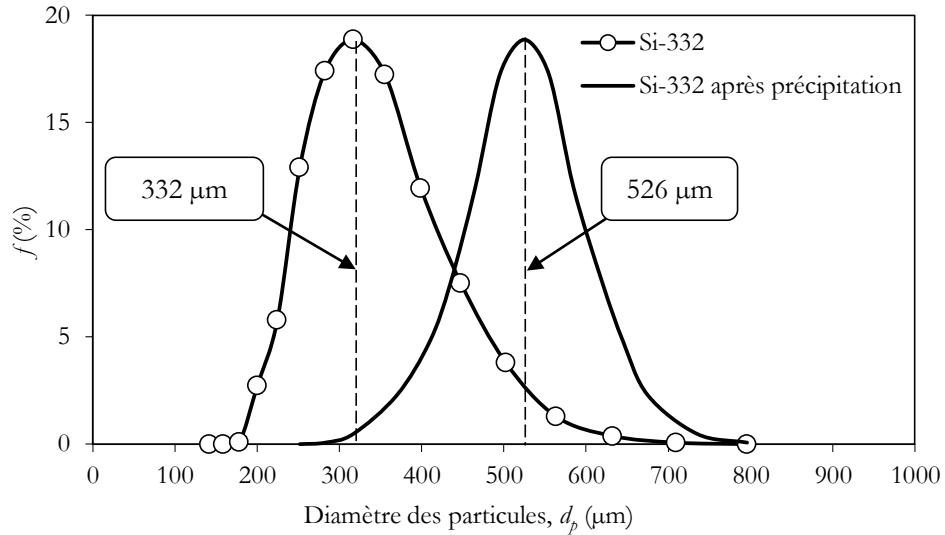


Figure III.10 – Distribution granulométrique des particules de sable (a) avant précipitation et (b) après précipitation pour l'eau distillée (M=0,4, 50 mgP/L, Si-332 et Ca/P=1).

D'après les résultats de la figure III.10, on constate que le diamètre moyen des particules augmente au cours de la manipulation ce qui confirme un bon enrobage. On observe clairement d'après la distribution moyenne des particules de sable avant et après précipitation que le diamètre moyen des particules d_p est augmenté de 332 μm à 526 μm . Les images du microscope électronique à balayage « MEB » peuvent fournir des données quantitatives et qualitatives sur le procédé de la précipitation de phosphates (figure III.11).

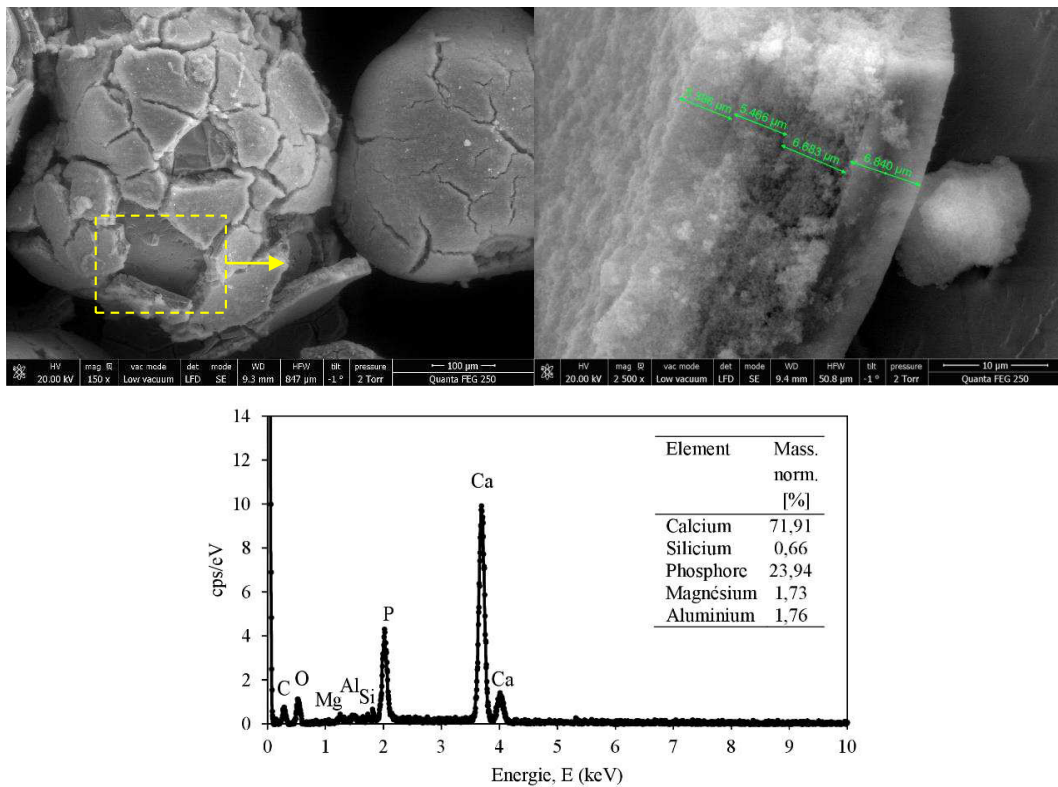


Figure III.11 – Images MEB des différentes couches du précipité sur une particule de sable (Si-332).

L'observation des images MEB confirme l'existence d'un dépôt à la surface des particules. On a présenté sur la figure III.11 les différentes couches de la substance précipitée au cours de la manipulation. D'après la figure III.11, on constate que la formation du précipité est formée en quatre couches avec une épaisseur presque de 25 μm . La différence de taille des particules supports entre le début et la fin de l'expérimentation montre qu'il y a eu un grossissement important d'environ 14-15%. Ces conditions opératoires sont favorables à l'enrobage du précipité à la surface des particules supports et conduisent à la rétention totale du solide formé dans le lit.

L'analyse effectuée par le MEB montre aussi que, la composition de la couche solide précipitée présente une structure d'apatite, il est assez bien cristallisé (figure III.11).

III.7.2. Influence de la masse des particules porteuses

III.7.2.1. Influence de la masse des particules porteuses sur l'efficacité de la récupération de phosphates

Dans cette étude, le paramètre analysé est la masse (M) des particules de sable utilisée à partir de la détermination de l'efficacité d'élimination du phosphate et des différents paramètres hydrodynamiques. Nous avons choisi d'effectuer cinq expériences avec une gamme de conditions réalistes (eau de robinet dopé par phosphate 10 mgP/L, Si-267, pH 9, Ca/P=3). En changeant la masse de sable de 0,2 à 1,2 Kg (M-0,2 à M-1,2), l'efficacité finale de la précipitation de PO_4^{3-} par les particules de sable comme graines et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a considérablement augmenté de 53 à 84%. En outre, les changements dans l'efficacité d'élimination du phosphate pour différentes masses de particules (M-0,2 à 1,2) avec le temps de fluidisation sont montrés sur la figure III.12. Qui a révélé que l'augmentation de la masse de sable affecte significativement la précipitation du phosphate de calcium.

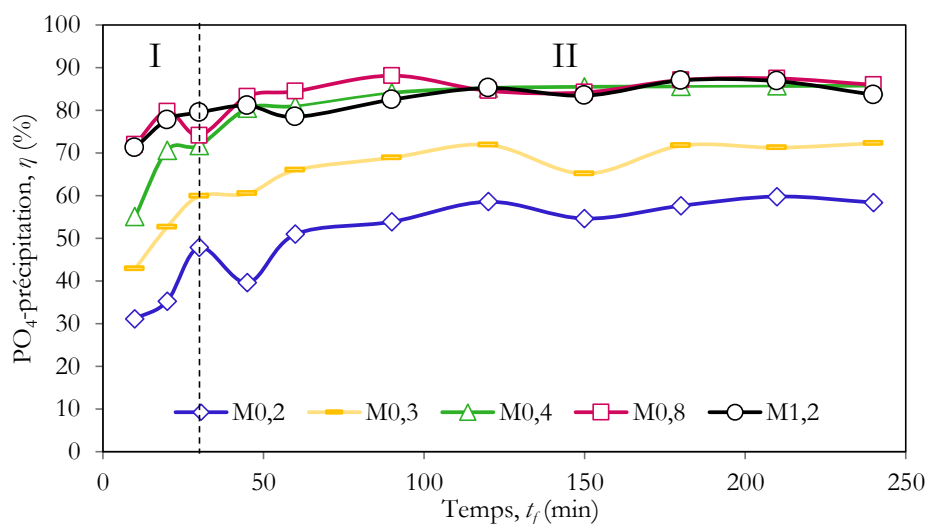


Figure III.12 – Evolution du taux de rendement de l'élimination du phosphate en fonction du temps (10 mgP/L ; Ca/P=3 ; Si-267 et pH 9).

Ces résultats montrent que les phosphates de récupération dans toutes les masses testées augmentent avec l'augmentation du temps de fluidisation. Par exemple pour M-0,2 et M-1,2, l'efficacité d'élimination des phosphates augmente rapidement de 31% à 48% et de 71% à 80%, respectivement, lorsque le temps de fluidisation passe de 1 min à 30 min (Partie I, figure III.12). Pour la partie II (figure III.12), l'efficacité de la précipitation des phosphates est progressivement plafonnée entre 30 min et 240 min. M-0,2 est classée comme une classe qui réagit mal avec le phosphate $\eta = 59\%$, alors que M-1,2 a une bonne précipitation due aux premières minutes avec une efficacité de récupération de 87%. Néanmoins, il est intéressant de noter que, au-delà d'une masse optimale de M-0,4, la précipitation des phosphates semble rester inchangée. Dans tous les cas, la précipitation de chaque expérience est réalisée avec une tendance rapide à la précipitation chimique pendant la première demi-heure par rapport à l'expérience entière (figure III.12).

Le sable Si-267 a une surface spécifique de $85 \text{ cm}^2/\text{g}$, ce qui peut entraîner une élimination élevée des phosphates avec une valeur de masse $\geq \text{M-0,4}$, se produisant à un taux de précipitation élevé. À partir des résultats obtenus, l'efficacité d'élimination du phosphate est atteinte à 86% pour M-0,4 (figure III.12), avec une surface spécifique finale des particules porteuses de $67 \text{ cm}^2/\text{g}$. Afin d'optimiser l'efficacité de la récupération de phosphates, la masse des particules de sable au fond du lit doit être maintenue en dessus d'une valeur critique de M-0,4.

III.7.2.2. Influence de la masse des particules porteuses sur les différents paramètres hydrodynamiques

Dans cet ordre, les paramètres hydrodynamiques, tels que: l'expansion du lit, la porosité et donc la vitesse de fluidisation ont été déterminés. Selon la littérature [Lakshmi *et coll.*, 2000], la masse des particules fluidisés n'a pas d'influence sur la vitesse au minimum de fluidisation « U_{mf} ».

La figure III.13 montre la valeur moyenne de l'expansion du lit en fonction du temps pour les cinq cas étudiés. L'augmentation de la masse des particules porteuses a augmenté suite par une expansion du lit fluidisé. L'expansion du lit est considérée constante à partir de la 30^e minute et atteint 1,43 pour M-1,2, avec une augmentation de 4,81%.

À une température de 22°C, pH=9 et $[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ mgP/L}$, nos expériences confirment l'influence de M sur l'expansion du lit fluidisé (figure III.13). Pour M-1,2, la quantité de phosphate rejetée est inférieure à 2 mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le lit fluidisé.

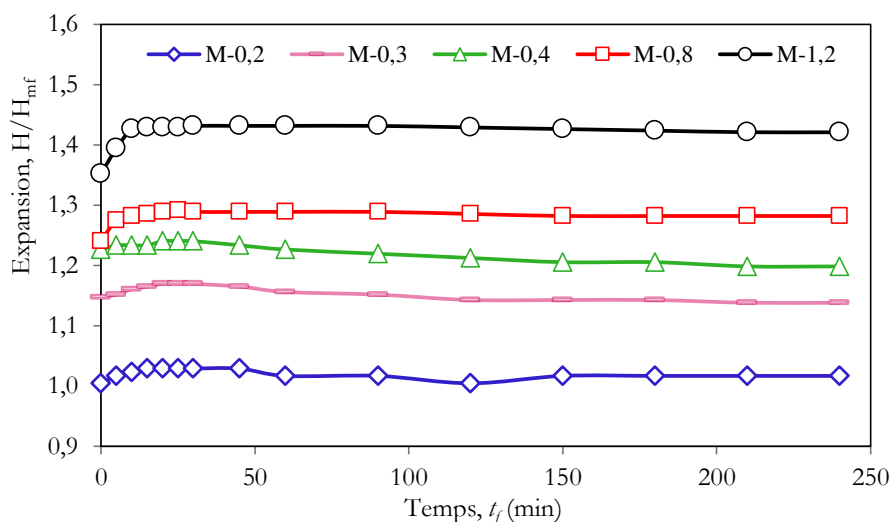


Figure III.13 – Évolution de l'expansion en fonction du temps de fluidisation (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).

En outre, en comparant l'expansion de la masse M-0,2 avec la même masse de M-1,2. Nous concluons que, M-0,2 a une expansion supérieure de 1,20% par rapport aux 6 sous-couches de M-1,2 avec une expansion de 0,80% pour chaque sous-couche. La première couche au fond du réacteur reste toujours la plus sensible aux ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} , et donc plus efficace que le reste de sous couches supérieures, et cela est confirmé par l'expansion du lit.

Les résultats de la porosité du lit fluidisé (ϵ) en fonction du temps (t_f) pour de différentes masses (M-0,2~1,2) sont montrés sur la figure III.14. Il y a une zone des fluctuations jusqu'à la 15^e minute de chaque manipulation. Ces fluctuations disparaissent à un temps de fluidisation supérieur à 15 min, se terminant ainsi par une porosité constante.

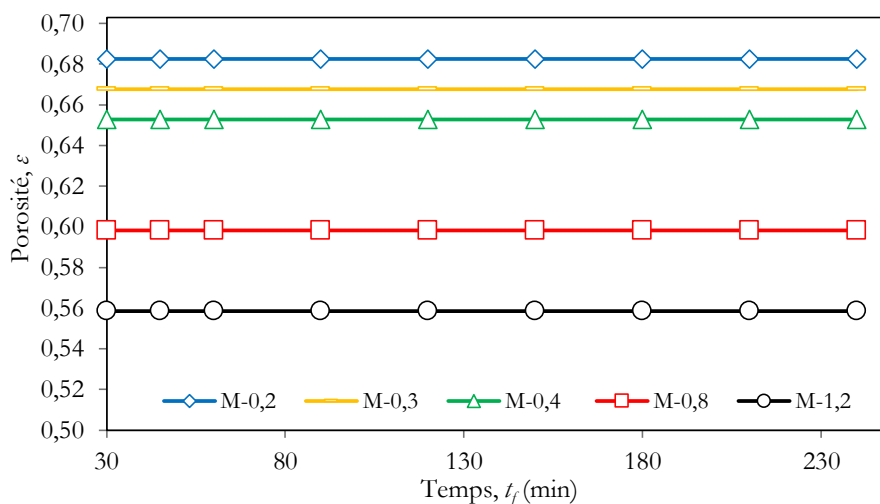


Figure III.14 – Évolution de la porosité du lit en fonction du temps de fluidisation (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).

Ces fluctuations de la porosité sur ces courbes de manipulation peuvent être attribuées au changement de la structure du lit à cause de l'entraînement à la surface du lit des fines particules. Par ailleurs, l'évolution de la porosité finale en fonction de la masse de sable est suivie d'une forme linéaire, et la porosité est diminuée de 0,683 à 0,559. La porosité du lit est un élément important pour la compréhension de l'élimination du phosphate de calcium, et pour avoir une image claire sur ce paramètre il faut peut-être travailler sur plusieurs points pour chaque paramètre étudié.

La figure III.15 montre l'évolution de la vitesse de fluide (U_f) en fonction du temps. Pour une vitesse de fluidisation variant de 0,563 à 0,580 cm/s, on voit clairement qu'il y a une augmentation de 0,563 cm/s jusqu'à un optimum (M-0,4) de la vitesse de 0,580 cm/s pour les cinq cas étudiés.

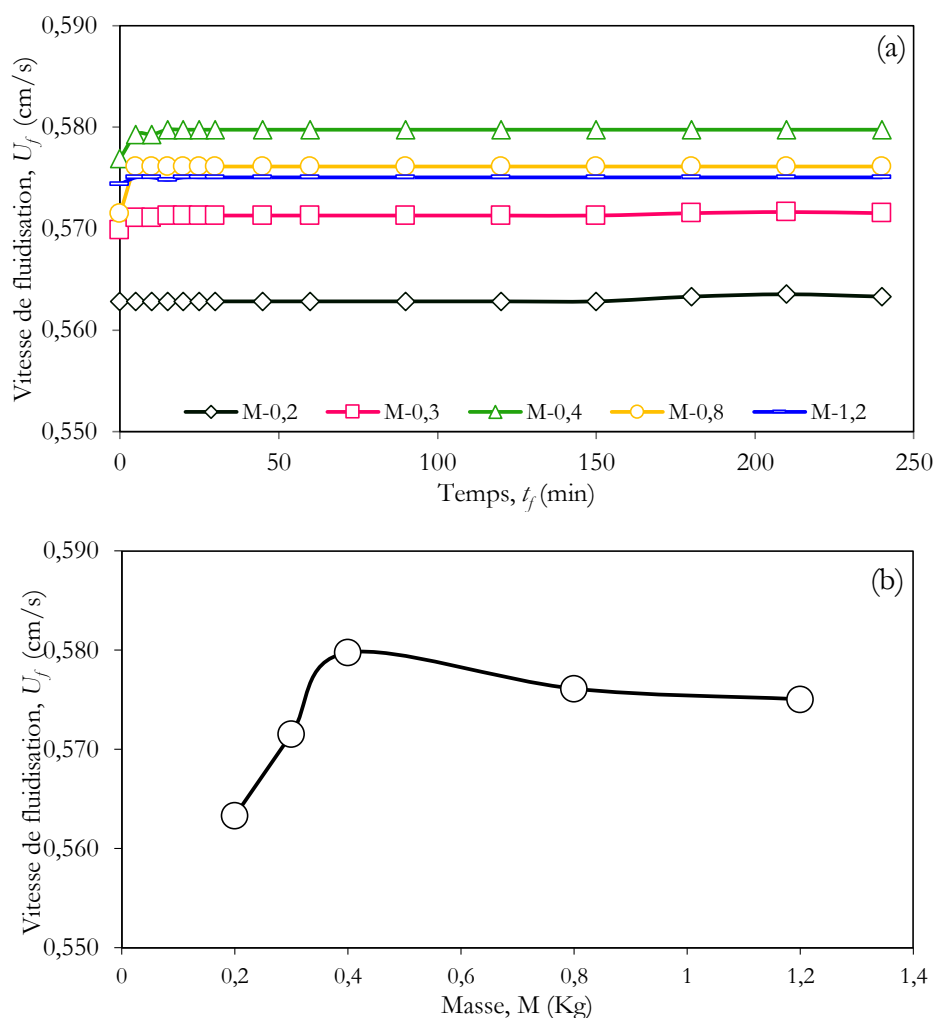


Figure III.15 – Évolution de la vitesse finale de fluidisation en fonction de, a) le temps de fluidisation, b) la masse de sable utilisé (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).

À titre d'illustration, la diminution légère de l'efficacité de la récupération de phosphate (M-0,8 et M-1,2) à travers l'échappement des fines particules résulte par une diminution de la vitesse de fluidisation (figures III.15(a) et III.15(b)).

III.7.2.3. Caractérisation des particules de sable après précipitation

Dans nos conditions, la distribution granulométrique des particules de sable avant et après la précipitation est représentée sur la figure III.16. Il montre que, le diamètre moyen des particules d_p a été significativement augmenté à 22% lors de la manipulation pour M-0,4, ce qui confirme un bon enrobage.

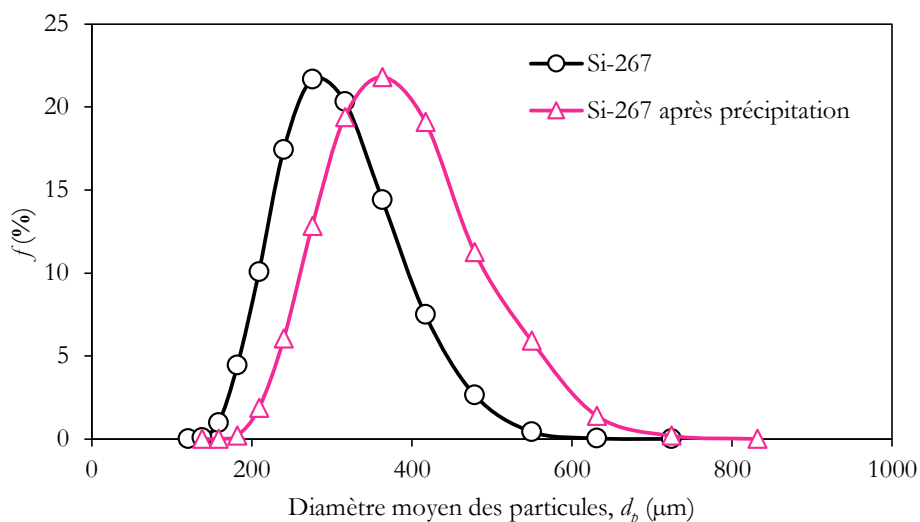


Figure III.16 – La distribution granulométrique du sable (M-0,4, 10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).

D'autre part, la photographie au microscope électronique à balayage « MEB » présentée sur la figure III.17, après la précipitation de phosphate, confirme un bon revêtement pendant la manipulation. L'analyse MEB permet de vérifier la présence à la surface des particules de sable du phosphore et du calcium. La nature de la surface des particules a été contrôlée et le solide précipité a un rapport molaire Ca/P déterminé par une analyse chimique supérieur à 1,5 (figure III.17).

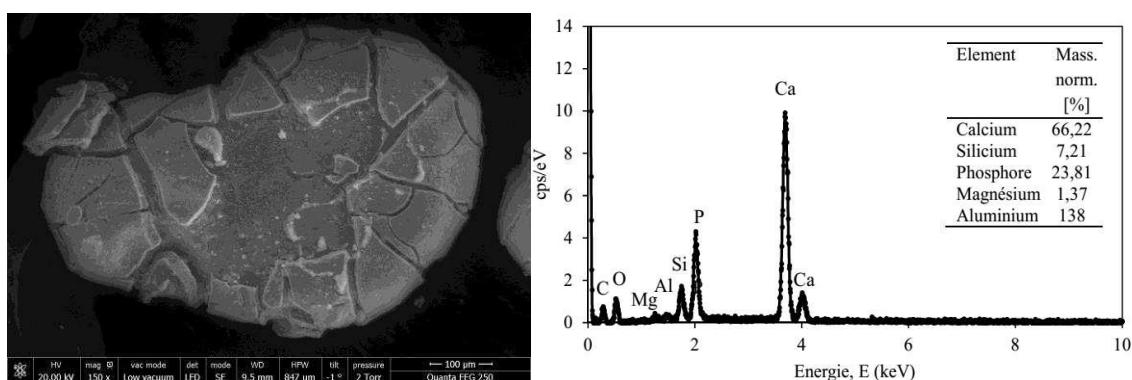


Figure III.17 – Image des particules de sable par MEB après précipitation (M-0,4, 10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).

Ce résultat est en accord avec l'analyse effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui montre la présence après calcination du TCP, dans laquelle

l'un des pics caractéristiques du phosphate (PO_4^{3-}) à 1049 cm^{-1} [Gozalian *et coll.*, 2011] (figure III.18).

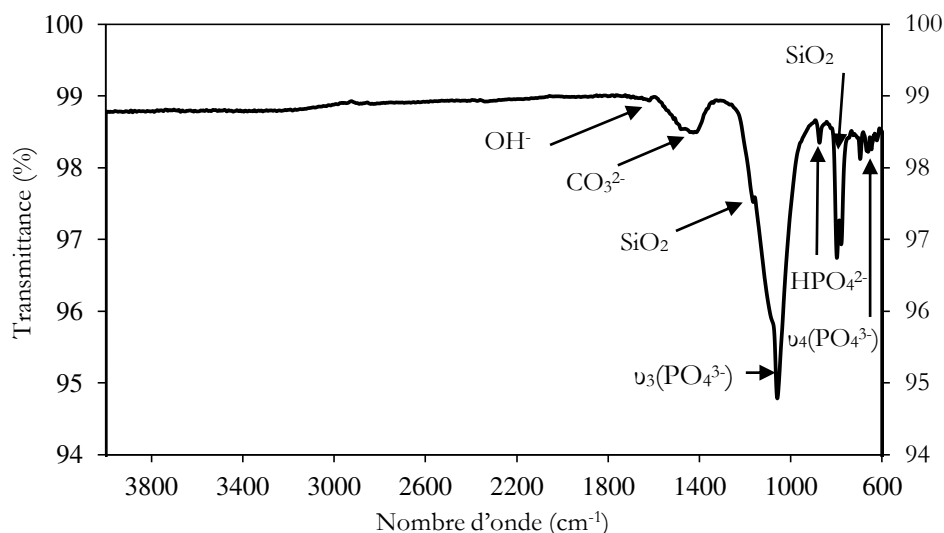


Figure III.18 – Spectre FT-IR de précipité obtenu pour la valeur M-0,4 (10 mgP/L, Si-267, pH 9 et Ca/P=3).

Un autre pic d'absorption caractéristique du HPO_4^{2-} a été observé à $870\text{-}873 \text{ cm}^{-1}$ [Baradaran *et coll.*, 2013 ; Gozalian *et coll.*, 2011], mais une petite quantité de bicarbonate (CO_3^{2-}) a été observée avec une bande acérée jusqu'à 1445 cm^{-1} . Les études de spectroscopie FTIR ont montré des bandes distinctes, caractéristiques du TCP, comme : Ca-P et Si-TCP. La bande de flexion H_2O est observée à 1635 cm^{-1} .

III.7.3. Influence de diamètre moyen des particules porteuses

Afin d'examiner l'effet du diamètre moyen de particules sur le comportement hydrodynamique de la précipitation chimique de phosphate en lit fluidisé, six expériences ont été réalisées avec une distribution granulométrique différente de chaque classe utilisée. Les diamètres moyens des particules contenant le lit fluidisé sont respectivement les suivants : 110 ; 177 ; 226 ; 267 ; 332 et $407 \mu\text{m}$.

III.7.3.1. Influence de diamètre moyen des particules porteuses sur l'efficacité de la récupération de phosphates

Nous avons réalisé la précipitation de phosphates sur des particules de sable à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans un réacteur à lit fluidisé avec les conditions opératoires suivantes :

- eau de robinet synthétisée avec une concentration de phosphate de 10 mgP/L ,
- $\text{pH} = 9$,
- un rapport molaire à l'entrée de la colonne de $(\text{Ca}/\text{P})=3$,

- une masse de sable de 0,4 Kg,
- un diamètre moyen des particules allant de 110 à 407 μm .

Le but est d'étudier l'influence de la surface spécifique des particules de sable sur le comportement de la précipitation chimique des phosphates. Par l'utilisation des particules de sable de Si-110~407, le rendement final de la précipitation de PO_4^{3-} par la couche du sable et de Ca^{2+} est considérablement augmenté de 75 à 90%. La figure III.19 montre l'ensemble des résultats de l'efficacité de la récupération de phosphates obtenus en utilisant les différents tests effectués sur les différentes classes.

Néanmoins, il est intéressant de noter que, au-delà de deux heures de la manipulation, la précipitation des phosphates semble rester inchangée. On remarque également que le rendement élevé de Si-110 est compris entre 30 et 50 min. Dans tous les cas, la précipitation de chaque expérience est réalisée avec une tendance rapide de précipitation chimique pour la première demi-heure par rapport à l'ensemble de l'expérience (figure III.19).

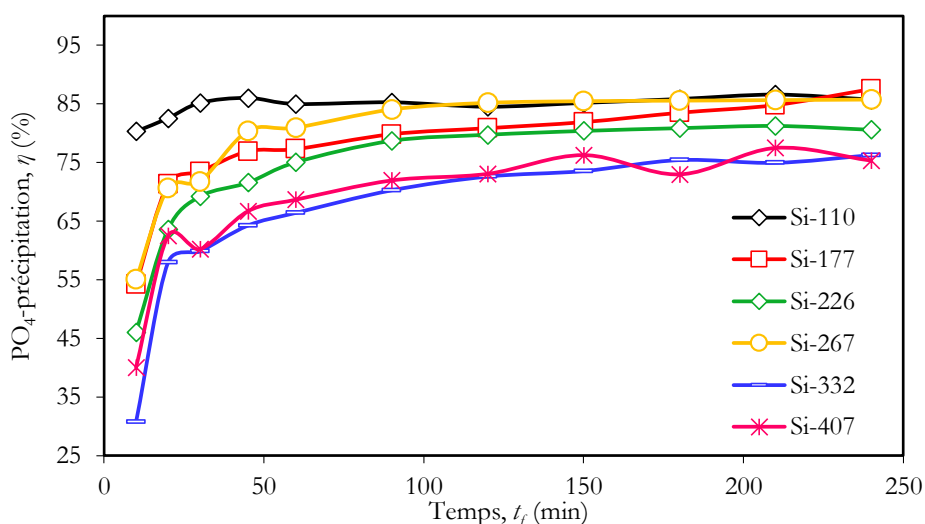


Figure III.19 – Évolution du rendement de la précipitation de phosphates en fonction du temps de fluidisation pour différentes tailles des particules.

Ces résultats indiquent notamment que l'efficacité de la précipitation de phosphates est dépend fortement des propriétés des particules porteuses. D'une manière quantitative, la précipitation est optimale pour des d_p compris entre 110 et 267 μm . Ainsi, Si-332 ($S_{sp}=68 \text{ cm}^2/\text{g}$) est classé comme une classe qui réagit mal avec le phosphate avec $\eta = 30\%$, alors que Si-110 ($S_{sp}=206 \text{ cm}^2/\text{g}$) a une bonne précipitation due aux premières minutes avec un rendement de 86%. Les fines particules dans le lit favorisent la précipitation chimique dans le lit.

En fin, les expériences effectuées ont montré que la surface spécifique (S_{sp}) des particules à une influence significative sur la conversion et l'efficacité du lit fluidisé.

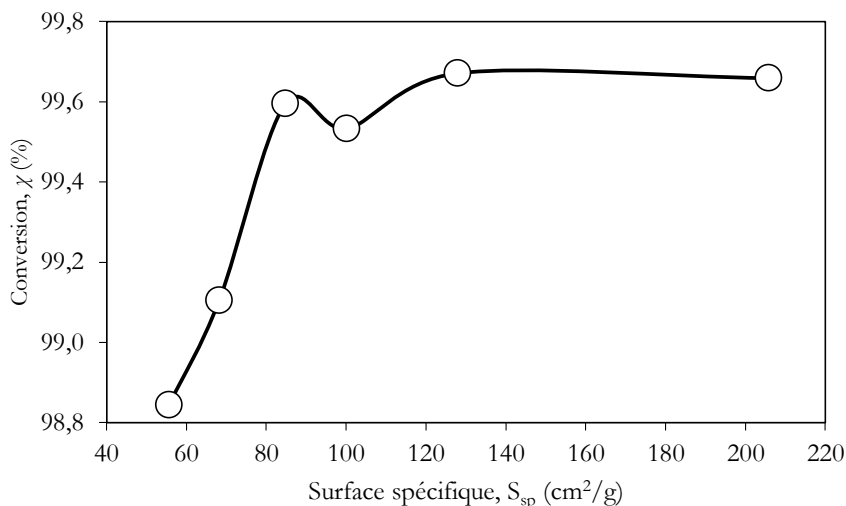


Figure III.20 – Évolution de la conversion en fonction de la surface spécifique initiale des particules.

Dans ces conditions, nos résultats sont en accord avec les résultats de Seckler *et coll.*, (1996). La conversion augmente avec l'augmentation de la surface spécifique (S_{sp}) des particules de sable et apporte donc au réacteur une valeur proche de 100% obtenue après 240 minutes.

Les valeurs de rendement et de conversion mesurée à la sortie supérieure du lit fluidisé sont dominées par des valeurs S_{sp} au sein du lit. Pour obtenir une efficacité et une conversion optimales, il est nécessaire de travailler sur des valeurs S_{sp} optimales à partir de la définition de l'ensemble des conditions opératoires à l'entrée du lit.

III.7.3.2. L'effet de diamètre moyen des particules porteuses sur les différents paramètres hydrodynamiques

L'évolution de la hauteur du lit en fonction du temps est représentée sur la figure III.21.

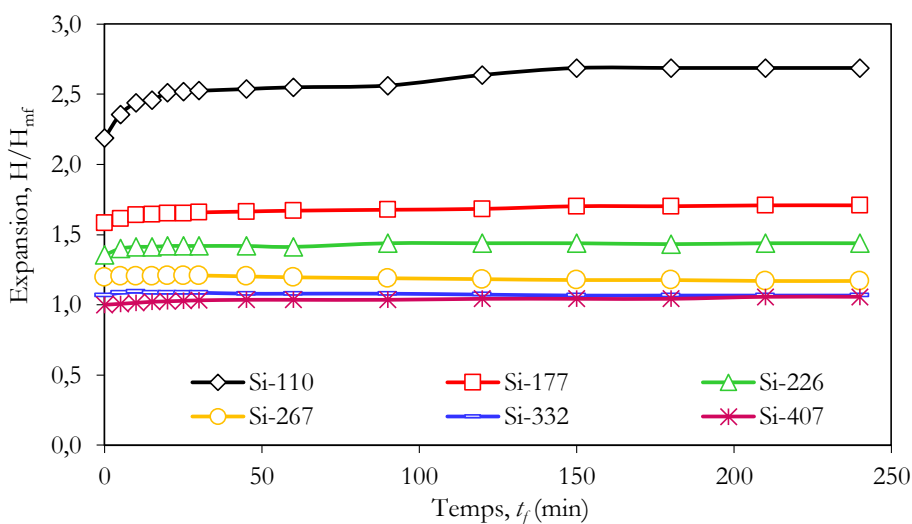


Figure III.21 – Évolution de l'expansion du lit fluidisé en fonction du temps de fluidisation pour les six classes des particules étudiées.

L'augmentation du S_{sp} des particules de support est accompagnée d'une augmentation de l'expansion du lit fluidisé, qui est presque constante à partir de la 20^e minute et l'expansion atteindra 2,7 pour Si-110 (figure III.21).

À une température de 22°C et à un pH 9, nos expériences confirment l'influence de la surface spécifique des particules de sable sur l'expansion du lit fluidisé. Pour Si-110 et une concentration de phosphate de 10 mgP/L, la quantité de phosphate rejeté est inférieure à 2 mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le lit fluidisé.

La distribution granulométrique évolue également avec l'avancement de la précipitation, le seul paramètre pouvant fournir une image sur ce changement est la porosité du lit. Une augmentation du diamètre moyen des particules du lit fluidisé s'accompagne d'une diminution légère du vide entre ces particules, c'est-à-dire une diminution de la porosité du lit fluidisé ; ceci est constaté sur la figure III.22. De plus, si ce vide entre les particules est rempli de particules fines, automatiquement la valeur de la porosité sera réduite.

Dans la littérature, les études sur l'analyse et la détermination de la porosité des précipitations en lit fluidisé sont très rares. D'après les données disponibles, la porosité n'a pas encore été étudiée dans la précipitation chimique des phosphates. C'est la première fois que ce paramètre est introduit, ainsi que pour la vitesse de fluidisation. Les résultats de la porosité et de la vitesse de Si-110~407 sont présentés sur les figures III.22 et III.23.

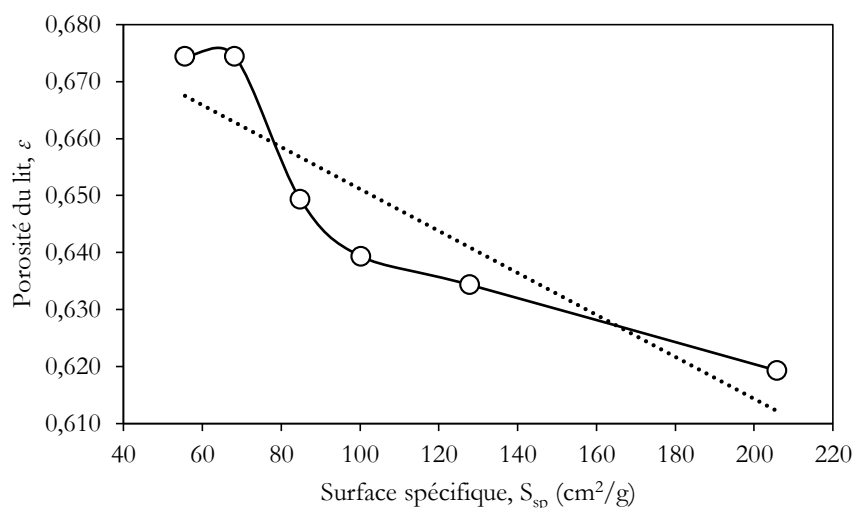


Figure III.22 – Évolution de la porosité du lit fluidisé en fonction de la surface spécifique initiale des particules.

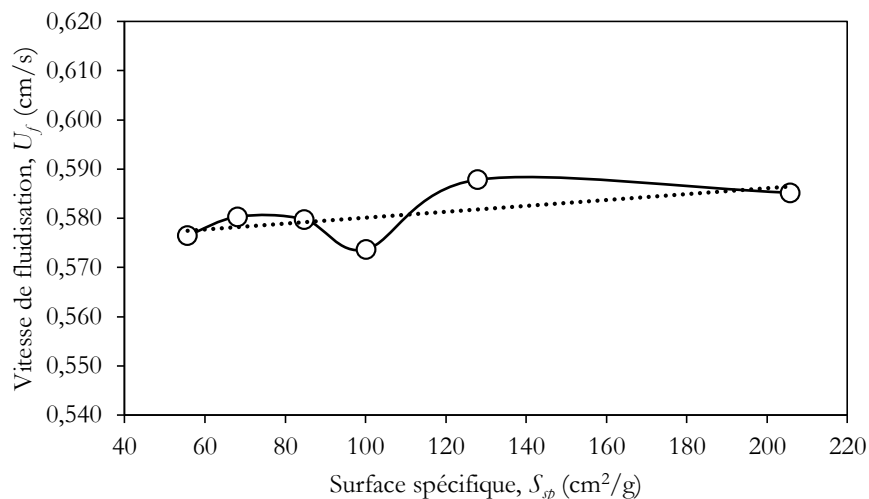


Figure III.23 – Évolution de la vitesse finale en fonction de la surface spécifique initiale des particules.

Il n'est pas facile d'étudier la porosité du lit fluidisé et la vitesse de fluidisation pour la précipitation chimique à débit constant de fluidisation, car elle est très sensible et les variations sont nombreuses. Malgré cela, une augmentation légère d'une forme linéaire de la vitesse de fluidisation en fonction de la surface spécifique des particules a été trouvée (figure III.23). Cela veut dire que le vide entre les particules est augmenté légèrement ou bien que le diamètre moyen des particules est augmenté aussi. Ces particules élémentaires sont parfois liées entre elles par des ponts solides pour former des agrégats stables de plus grande taille. Comme nous pouvons le constater sur la figure III.24, en raison de leur taille faible, ces particules se présentent sous forme d'agglomérats peuvent atteindre quelques centaines de micromètres.

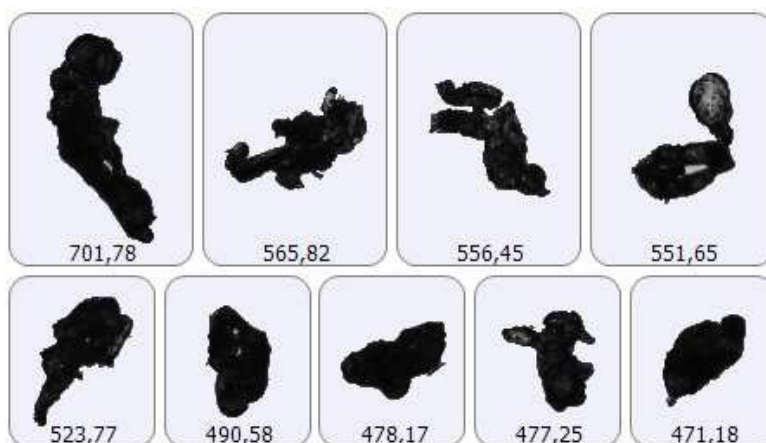


Figure III.24 – Images 2D d'agglomérats des particules par la morphologie G3, Si-267.

Par ailleurs, une distribution granulométrique plus large ou des formes irrégulières des particules accentuent le nombre de points de contact inter-particules.

Ainsi que, des particules en forme d'aiguille ou anguleuse s'écouleront plus difficilement que des particules ovales ou sphériques. Cela explique probablement la diminution de la porosité du lit d'une part et l'augmentation légère d' U_f d'autre part.

La figure III.23 montre l'évolution d' U_f en fonction de la surface spécifique des particules porteuses pour une vitesse de fluidisation variante de 0,576 à 0,585 cm.s^{-1} , on voit clairement qu'il y a une augmentation de la vitesse en fonction de S_p pour les six cas étudiés, indiquant que le diamètre moyen des particules est légèrement augmenté. Enfin, on constate que le d_p affecte significativement la vitesse de fluidisation et la porosité du lit fluidisé.

III.7.3.3. Caratérisation des particules de sable après précipitation

Les résultats de cette étude nous ont permis de dégager les constatations suivantes : la distribution granulométrique des particules de sable montrées sur la figure III.25 avant et après la précipitation a montré que le diamètre moyen des particules d_p a été significativement augmenté de 33,8%.

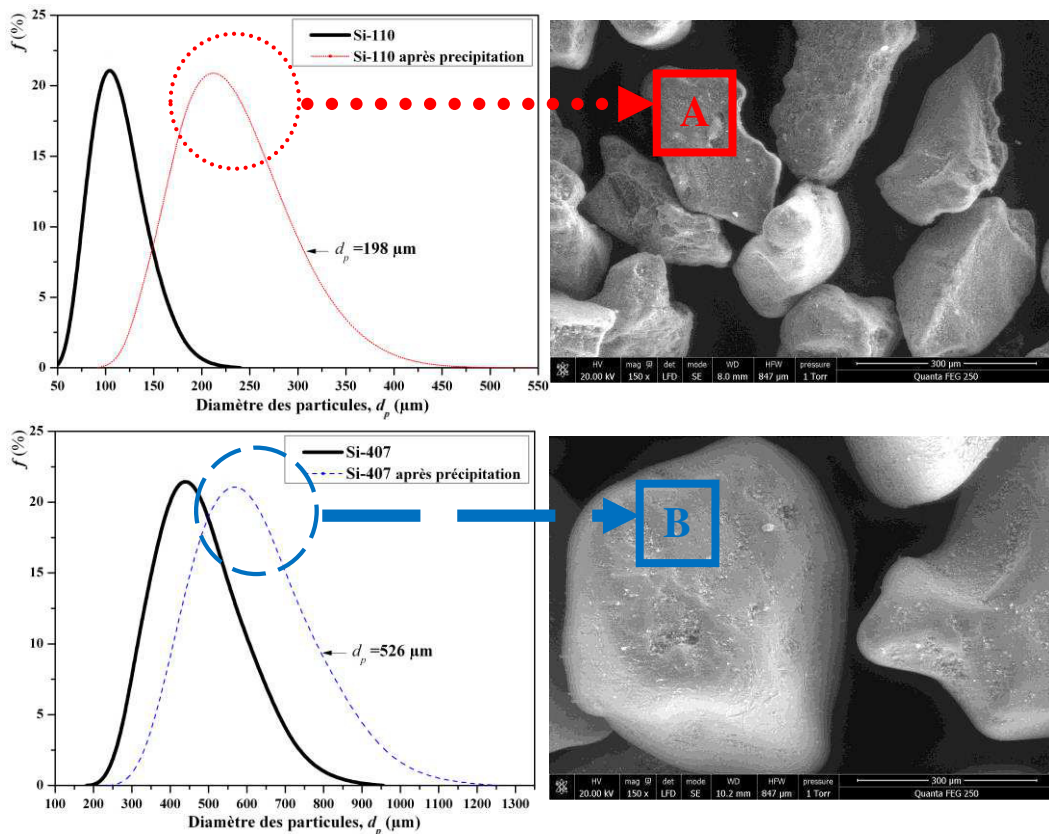


Figure III.25 – Distribution granulométrique de particules de sable, avant et après précipitation [A] Si-110, [B] Si-407.

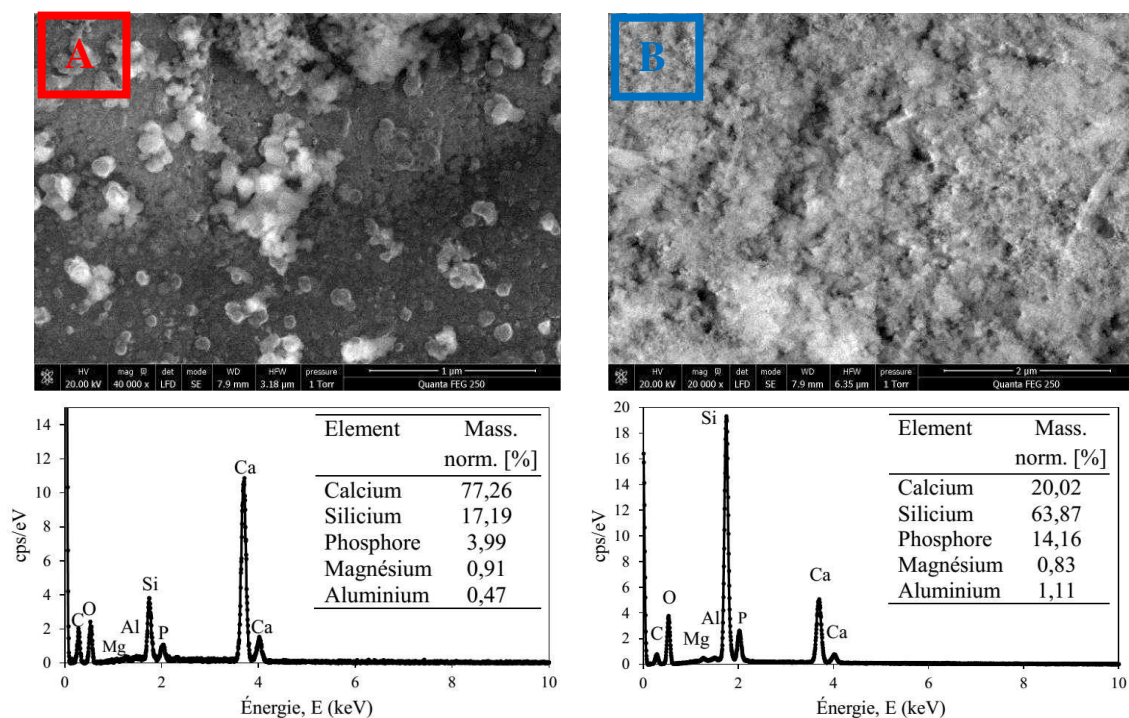


Figure III.26 – Images MEB de sable [A] Si-110, [B] Si-407.

Par ailleurs, les photos MEB présentées sur la figure III.26 après la précipitation des phosphates indiquent notamment que seule Si-110 a bénéficié d'un bon enrobage. Les photos présentées sur la figure III.26 réalisées au MEB de la surface de particules de sable Si-110 et Si-407, respectivement, ces photos permettent de vérifier la présence à la surface des particules de sable du phosphore et du calcium. L'analyse MEB montre que, la nature de la surface des particules a été contrôlée et le solide précipité a un rapport molaire Ca/P déterminé par analyse chimique > 1 (figure III.26).

III.7.4. L'effet du rapport molaire Ca/P initial

III.7.4.1. Effet de Ca/P sur l'efficacité de la récupération du phosphate

Les essais ont été menés avec une solution aqueuse (eau de robinet) de concentration 10 mg P/L en phosphate. Et le rapport molaire Ca/P (calcium/phosphore) a été varié de 0,5 à 12.

La figure III.27(a) montre la valeur moyenne de l'efficacité de la récupération du phosphate en fonction du temps pour les différents rapports Ca/P.

Par l'utilisation de Ca/P de 0,5 à 12, l'efficacité de la précipitation de PO_4^{3-} par les ions Ca^{2+} a augmenté considérablement de 35 à 92%, respectivement.

Les courbes de rendement en fonction de temps présentent des allures similaires. En effet une augmentation rapide les 30 premières min, ensuite le rendement se stabilise. On constate

également que au-delà de $\text{Ca/P} = 4$, il n'y a pas d'effet notable sur le rendement (figures III.27(a) et (b)).

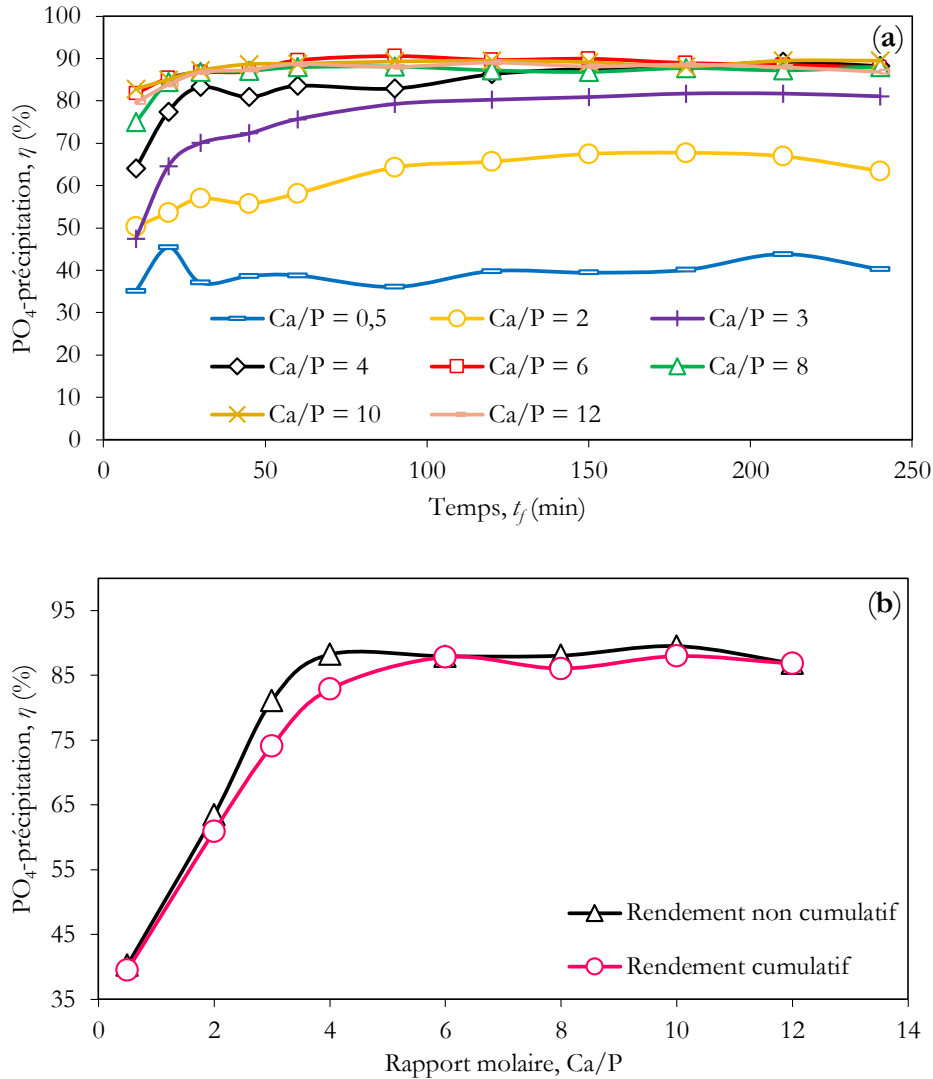


Figure III.27 – a) Évolution de l'efficacité d'élimination du phosphate en fonction du temps, **b)** Évolution de l'efficacité finale et cumulative de l'élimination du phosphate en fonction du rapport molaire Ca/P (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, $M = 0,4 \text{ Kg}$).

Afin d'établir la précipitation du phosphate de calcium, l'efficacité cumulative a été étudiée (figure III.27(b)). Le rendement cumulé est la masse de précipitée qui s'accumule avec le temps par rapport à la masse totale précipitée à la fin de l'expérience. L'évolution de l'efficacité d'élimination de phosphates à différents rapports molaires est représentée sur la figure III.27(b). La précipitation de PO_4^{3-} mise en évidence est meilleure que celle précédemment rapportée par Seckler *et coll.*, (1996). Cette différence peut être attribuée aux conditions opératoires employées.

L'évolution de l'efficacité d'élimination du phosphate en fonction du Ca/P confirme que celle-ci a une influence significative sur l'efficacité d'élimination. Pour une élimination efficace

des phosphates, l'addition de calcium doit être suffisamment élevée pour tamponner la solution, avec des solutions acides; la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ doit être ajustée.

La solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est de 1,73 g/L d'eau à une température de 20°C. À partir de $\text{Ca}/\text{P}=6$, il y a un état saturé des molécules de calcium dans la solution. Dans le cas contraire, les particules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se dissolvent lentement le long du lit, répartissant uniformément la sursaturation dans le lit, favorisant ainsi la croissance des grains et l'agrégation des fines développées avec les grains [Seckler *et coll.*, 1996]. La croissance de la concentration résiduelle de phosphate dans le lit fluidisé en fonction de la concentration initiale en calcium peut être expliquée par les points suivants:

- $\text{Ca}/\text{P} < 2$ $\text{pH} < 8,3$

Pour de faibles concentrations de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on obtient un pH bas qui conduit généralement à la précipitation d'une petite quantité de dihydrogénophosphate de calcium à faible pH (6 à 7) et ce n'est pas le cas pour nous. De même, le dihydrogénophosphate de calcium a une solubilité assez élevée. D'autre part, pour les faibles concentrations en calcium (rapport molaire d'entrée $\text{Ca}/\text{P} < 0,8$), et à la présence de magnésium qui peut remplacer le manque de calcium et donner une efficacité comparable à celle du calcium de Mg/PO_4 -précipitation [Yeoman *et coll.*, 1988 ; Seckler *et coll.*, 1996].

- $2 \leq \text{Ca}/\text{P} \leq 4$ $8,3 \leq \text{pH} \leq 9,3$

Ces conditions conduisent généralement à la formation de phosphate de calcium amorphe ACP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) à un pH optimal de 7,4 à 9 et $\text{Ca}/\text{P}=1,5$ [Christoffersen *et coll.*, 1989] ou hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ à un pH optimal de 7,4 à 9 et $\text{Ca}/\text{P}=1,33$ ou $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ [De Rooij *et coll.*, 1984 ; Lopez-Valero *et coll.*, 1992].

- $4 < \text{Ca}/\text{P} < 10$ $9,3 < \text{pH} \leq 10,1$

Pour un pH supérieur à 9, les conditions sont favorables à la précipitation du HAP et du TCP avec un fort excès de calcium qui favorise la précipitation. Ceci explique l'augmentation de la précipitation des phosphates dans le réacteur à lit fluidisé.

- $\text{Ca}/\text{P} \geq 10$ $\text{pH} \geq 10,1$

À partir d'un rapport molaire d'entrée de 10, il peut y avoir une petite diminution de l'efficacité d'élimination du phosphate. Cela peut être dû aux faibles concentrations d'impuretés de magnésium Mg et de carbonate CO_3 dans le lit. À certaines teneurs en Mg et en CO_3 , l'efficacité d'élimination diminue lentement [Seckler *et coll.*, 1996]. Les ions de carbonate et de magnésium ont tendance à co-cristalliser sous forme de carbonate de calcium CaCO_3 et de phosphate de magnésium MgHPO_4 sur les grains de sable, et le phosphate de magnésium précipite à la place du phosphate de calcium. La co-cristallisation s'est avérée être associée à une réduction de l'efficacité

d'élimination du phosphate de calcium [Seckler *et coll.*, 1996]. Mais à des valeurs de pH, la formation de phosphate de magnésium n'est pas complète et pratiquement complète à pH 11.

De plus, afin d'éviter la formation de fines particules et d'augmenter l'efficacité du procédé, la concentration en calcium au fond du réacteur doit être maintenue en dessous d'une valeur critique. Ceci explique la légère diminution de l'efficacité d'élimination du phosphate avec l'excès de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nos résultats sont en accord avec les résultats de Yigit *et coll.*, (2007). Les expériences effectuées ont montré que, Ca/P du mélange à une influence significative sur la conversion et l'efficacité du lit fluidisé (figure III.28). La conversion au réacteur est un composant important pour l'élimination du phosphate. La conversion optimale correspondant à l'efficacité maximale opère la précipitation du phosphate de calcium entre 98,6 et 99,6% (figure III.28). Dans ces conditions d'exploitation, nos résultats sont en accord avec les résultats de Seckler *et coll.*, (1996).

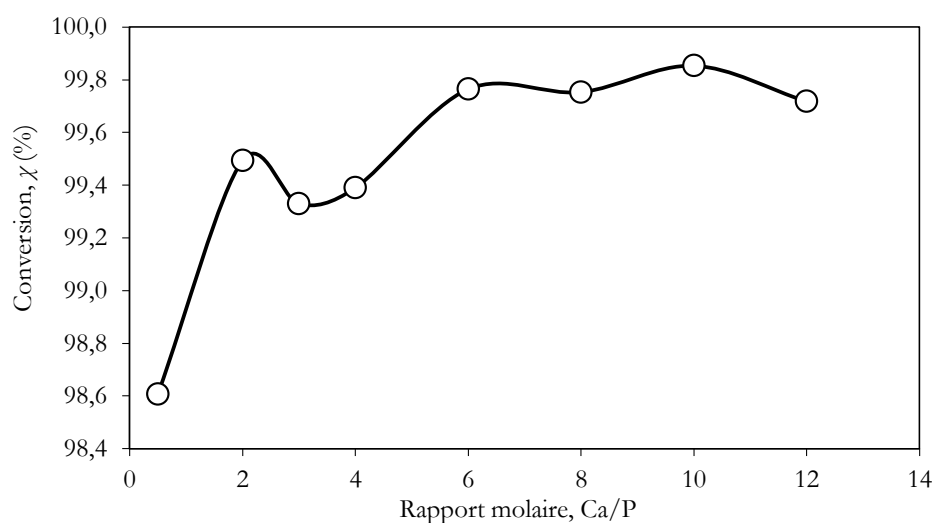


Figure III.28 – La conversion en fonction du rapport molaire d'entrée Ca/P ($[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, débit de 36 L/h, $M = 0,4 \text{ Kg}$).

Une augmentation de la concentration totale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entraîne un déplacement vers la droite dans la conversion et l'efficacité du phosphate en fonction de la courbe de pH. Le pH final dans le lit fluidisé varie de 7,9 à 10,1 en fonction de l'augmentation de la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le mélange dans un rapport moyen $\text{pH}_{\text{Ca}}/\text{pH}_{\text{lit}} = 1,32$. Les valeurs de rendement et de conversion mesurées à la sortie du FBR sont dominées par les valeurs de pH dans le lit.

III.7.4.2. Effet de Ca/P sur différents paramètres hydrodynamiques

Dans cette partie, nous examinons les paramètres non étudiés sur le processus de précipitation dans le FBR (par exemple la porosité du lit et la vitesse de fluidisation). Afin d'identifier l'effet du Ca/P sur les différents paramètres hydrodynamiques, tous les paramètres

ont été déterminés, tels que l'expansion du lit, la porosité et donc la vitesse de fluidisation. Le rapport molaire minimale de la précipitation est de $Ca/P=0,5$ pour l'expansion du lit fluidisé, ceci correspond à une efficacité d'élimination du phosphate faible. L'évolution de l'expansion du lit en fonction du temps est représentée sur la figure III.29(a).

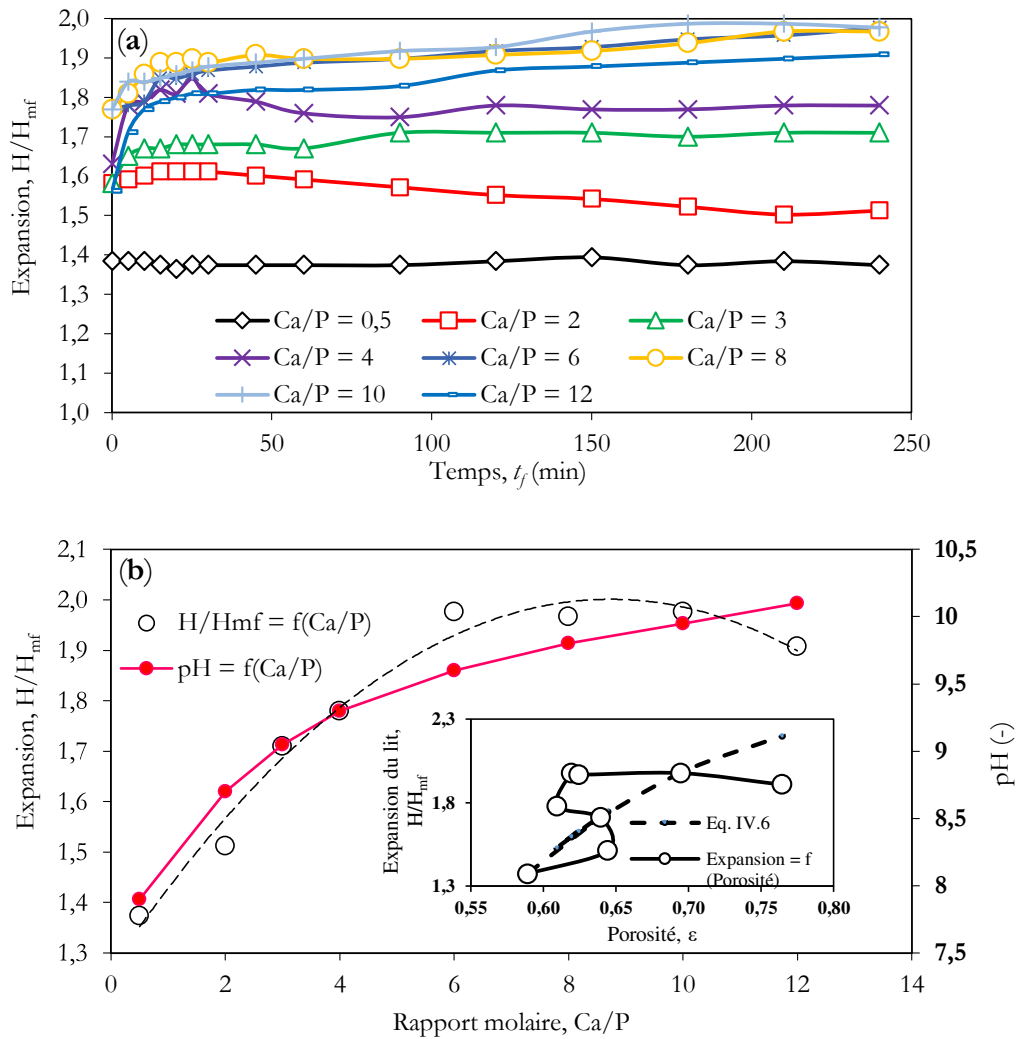


Figure III.29 – a) Changement de l'expansion en fonction du temps, b) Changement de l'expansion en fonction de l'entrée Ca/P (débit de 36 L/h, $[PO_4^{3-}] = 12,5$ mgP/L, $M = 0,4$ Kg).

L'augmentation de l'expansion du lit est presque constante pour un rapport molaire $Ca/P=6$, et la valeur d'expansion atteint le double, avec un écart-type maximal de $3,4 \cdot 10^{-4}$ et une incertitude de $8 \cdot 10^{-4}$ pour un rapport molaire $Ca/P=12$ (figures III.29(a) et (b)).

À une température de $22^\circ C$ et un pH de $7,9 \sim 10,1$, nos expériences confirment l'influence de Ca/P sur l'expansion du lit fluidisé. À partir de $Ca/P=6$, la quantité de phosphate rejetée est inférieure à $1,9$ mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le FBR. La concentration de PO_4^{3-} dans la sortie de FBR était plus faible que dans l'eau pure. Pour la courbe ci-dessus,

l'évolution de l'expansion en fonction de Ca/P est la même, une augmentation rapide de H/H_{mf} pour les premières valeurs Ca/P jusqu'à une valeur maximale de Ca/P=6, qui suit par une valeur constante. Pour Ca/P=6, il y a une expansion maximale de 2 avec un écart-type de $0,2 \cdot 10^{-3}$ et une incertitude de $0,7 \cdot 10^{-3}$.

La distribution granulométrique change également avec l'avancement des précipitations, le seul paramètre pouvant fournir une information sur ce changement est la porosité du lit. La porosité est représentée par le vide entre les particules de support. Si ce vide est rempli par de fines particules, il en résulte une diminution de la porosité. Ceci est confirmé par la courbe de la figure III.30(a).

Dans ce contexte, les résultats de la porosité des différentes valeurs Ca/P pour une concentration constante de phosphate de 12,5 mgP/L sont représentés sur la figure III.30(a) et la figure III.30(b).

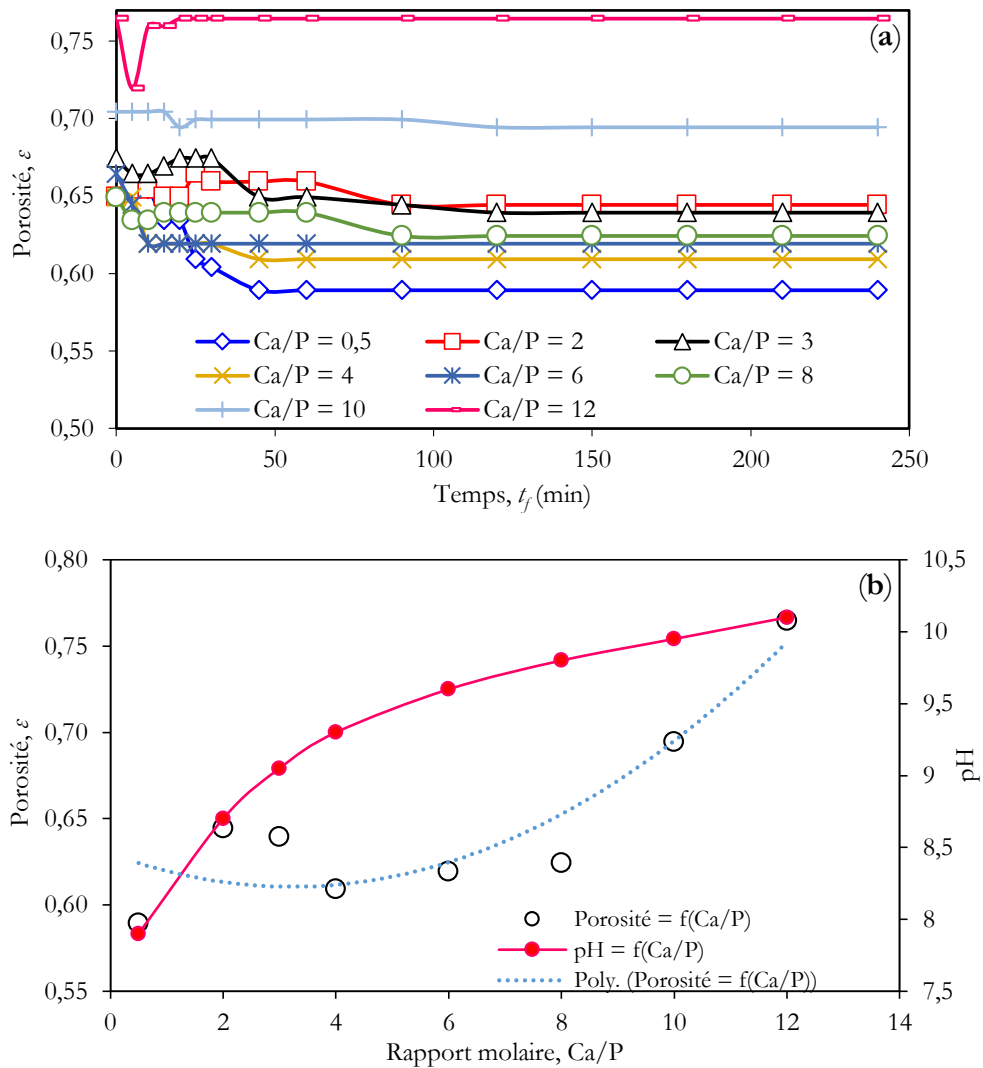


Figure III.30 – a) Évolution de la porosité du lit en fonction du temps, b) Évolution de la porosité du lit en fonction du rapport molaire d'entrée (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, $M = 0,4 \text{ Kg}$).

La figure III.30(a) montre la porosité en fonction du temps, une zone de fluctuations qui deviennent importantes pour un rapport molaire égal à 3, suivi d'une légère diminution de la porosité en fonction du temps. Ces fluctuations de la porosité sur ces courbes pour la première heure de manipulation peuvent être attribuées au changement de la structure du lit à cause de l'entraînement à la surface du lit des fines particules piégées par les grosses particules. Ces fluctuations disparaissent à un temps de fluidisation supérieur à 1 heure et se terminent ainsi par une porosité constante. Malgré cela, une évolution de la porosité a été trouvée avec le rapport molaire d'une forme exponentielle (figure III.30(b)).

De la détermination de l'exposant a, et b de l'équation (D-47). Une nouvelle corrélation de la détermination de l'expansion à partir de la porosité du lit fluidisé peut être proposée pour le processus de précipitation, comme suit :

$$\frac{H}{H_{mf}} = 2,62 - 0,08 \left[2 \varepsilon^{-0,5} + 0,66 \varepsilon^{-1,5} + 0,4 \varepsilon^{-2,5} + 0,28 \varepsilon^{-3,5} + \varepsilon^{-4,5} - \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\varepsilon}}{1 - \sqrt{\varepsilon}} \right) \right] \quad (\text{III.6})$$

Dans nos conditions, l'erreur de l'équation III.6 ne dépasse pas 10% (Figure III.29).

Les figures III.31(a) et III.31(b) montrent l'évolution de la vitesse de la fluidisation en fonction du temps et du rapport molaire, respectivement.

On voit clairement qu'il y a toujours une augmentation de la vitesse de fluidisation en fonction du Ca/P pour les huit cas étudiés de 0,557 à 0,584 cm/s, indiquant que le diamètre moyen des particules d_p est légèrement augmenté.

De plus, l'augmentation de la vitesse de fluidisation présente une augmentation exponentielle en fonction du rapport molaire d'entrée, avec un écart type maximal et une incertitude de $0,2 \cdot 10^{-4}$. Au fur et à mesure que le diamètre moyen des particules du sable augmente, l'expansion du lit fluidisé augmente, augmentant la surface de la graine par volume de réacteur et augmentant la vitesse de fluidisation.

Dans ces conditions, l'efficacité d'élimination est plus élevée. En raison du changement de la vitesse et du diamètre moyen des particules, la porosité du lit fluidisé change également (figure III.32).

À des concentrations de calcium plus élevées, la formation des fines particules qui s'échappent de la colonne favorise la diminution de l'efficacité de l'élimination du phosphate (figure III.32).

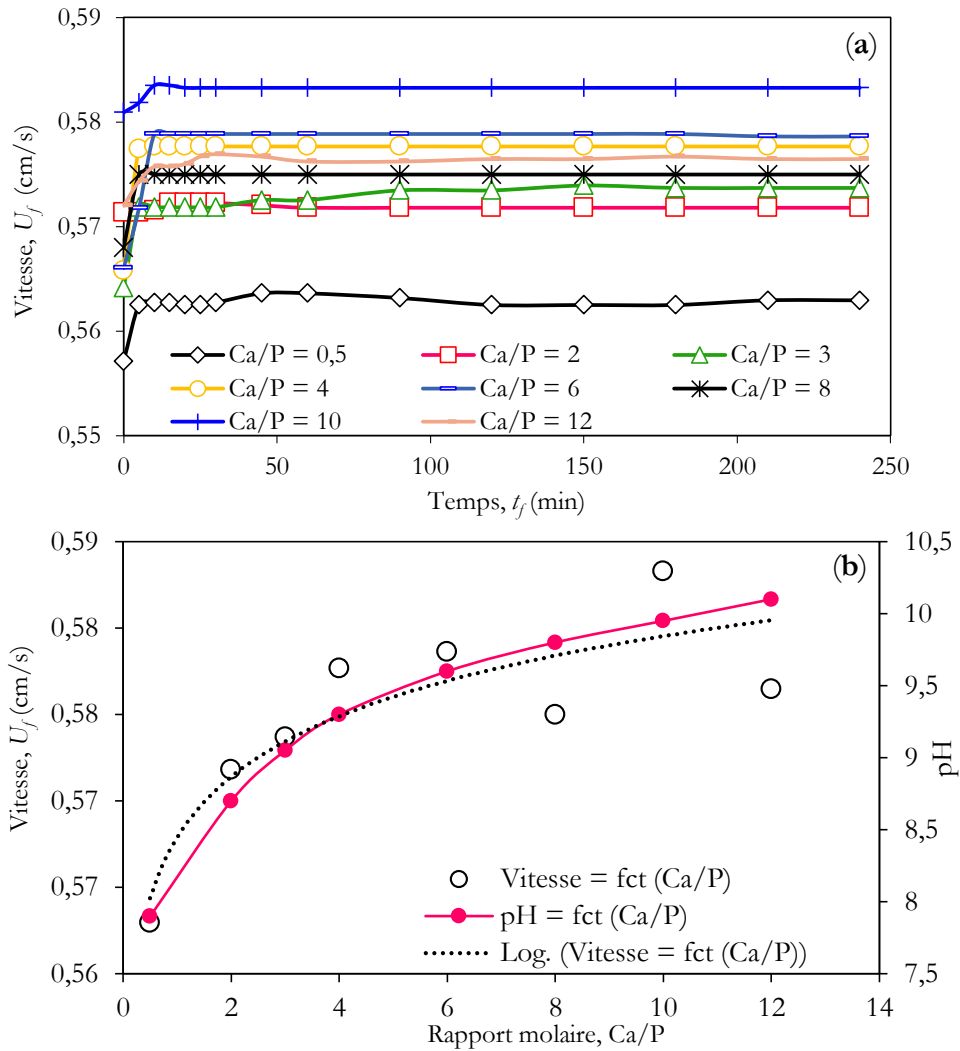


Figure III.31 – a) Évolution de la vitesse de fluidisation en fonction du temps, b) Vitesse de fluidisation en fonction du rapport molaire d'entrée (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 12,5 \text{ mgP/L}$, $M = 0,4 \text{ Kg}$).

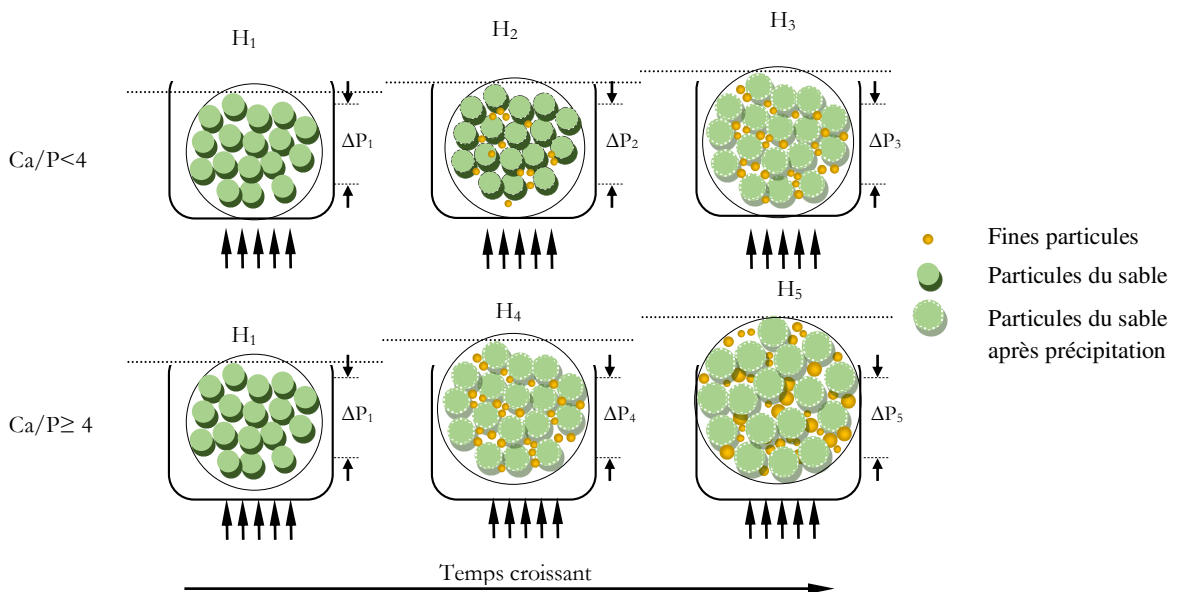


Figure III.32 – Influence du Ca/P sur le paramètre hydrodynamique dans le réacteur à lit fluidisé.

La figure III.32 montre l'influence du rapport molaire d'entrée dans les différents paramètres hydrodynamiques. De plus, afin d'éviter la formation de fines particules et d'augmenter l'efficacité du procédé, la concentration en calcium au fond du réacteur doit être maintenue en dessous d'une valeur critique.

À titre d'illustration, la formation de fines particules avec l'augmentation du rapport molaire d'entrée dans la solution résulte de la diminution du diamètre moyen du mélange binaire, y compris les particules fines et grosses. On constate que la porosité décroît au minimum pour un rapport molaire d'entrée égal à 4, puis augmente avec l'augmentation du rapport molaire d'entrée et l'augmentation de la formation de fines particules. La même tendance a été observée par Formisani *et coll.*, (1991) pour un mélange binaire de particules fines-grosses (figures III.30 et III.32).

III.7.4.3. Caractérisation des particules de sable après précipitation

Les précipités solides ont été caractérisés par granulométrie laser, microscopie électronique à balayage (MEB) et spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). L'observation de la figure III.33 montre une augmentation du diamètre moyen d_p des particules lors de la manipulation, ce qui confirme un bon revêtement (figures III.33(a) et III.33(b)). La surface est donc recouverte d'une forte couche de molécules en solution, et l'épaisseur de la couche est de 30 μm pour un $\text{Ca/P}=10$. À partir de la distribution granulométrique des particules de sable montrées sur la figure III.33(a) avant et après la précipitation, on constate clairement que diamètre moyen des particules d_p est significativement augmenté de 226 μm à 279 μm .

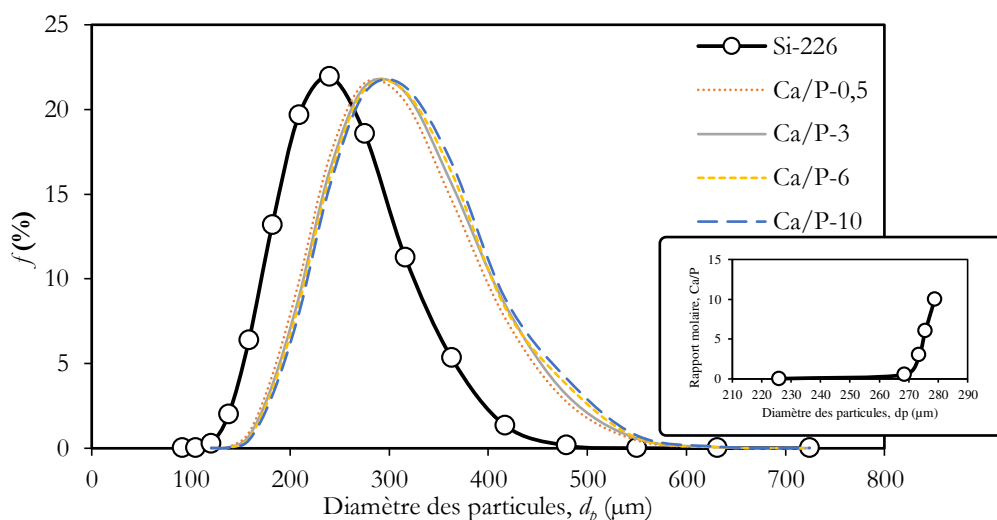


Figure III.33 – La distribution granulométrique du sable avant et après la précipitation.

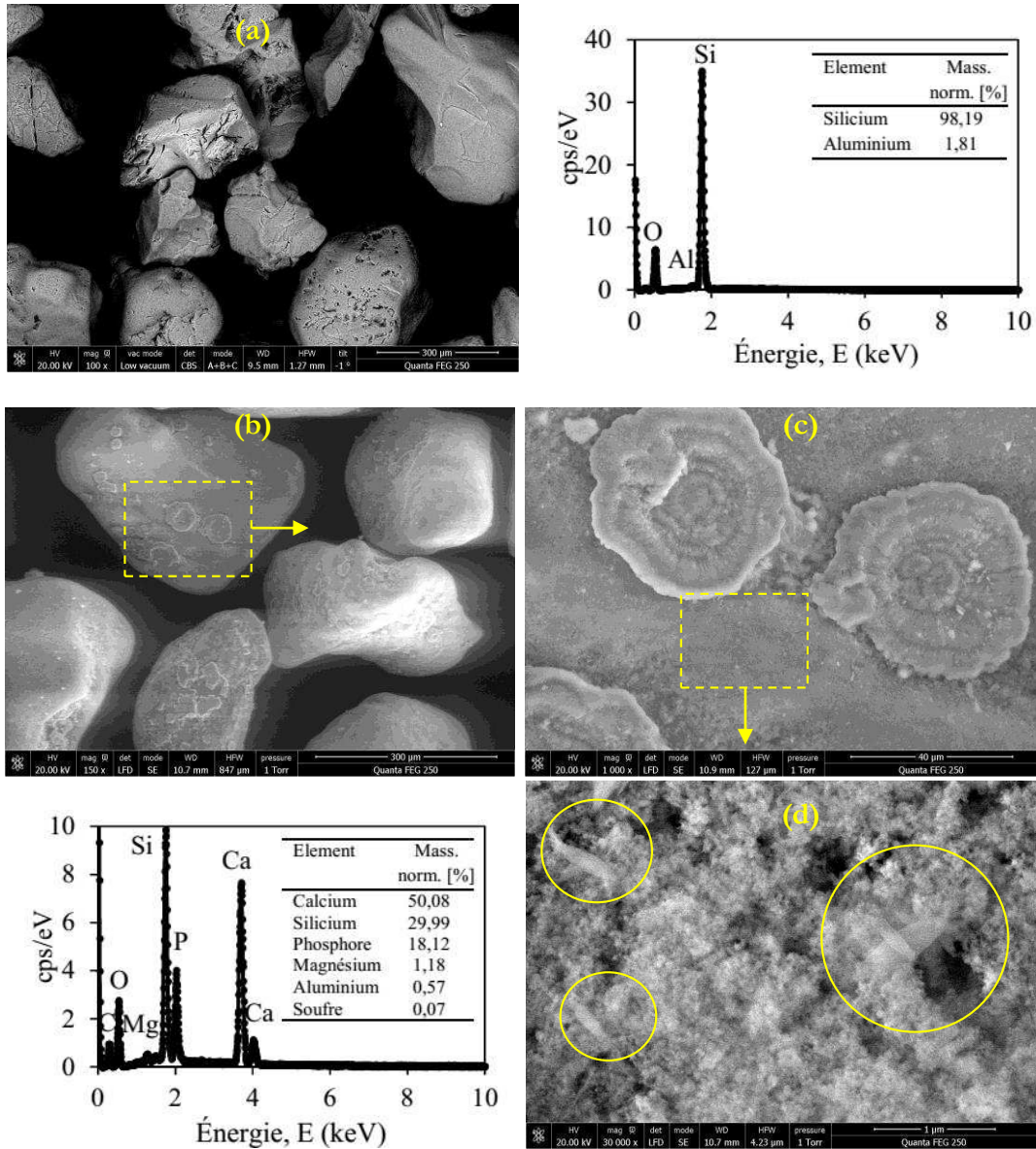


Figure III.34 – Images MEB de la surface de particules de sable, (a) avant précipitation, (b) (c) (d) après précipitation, pour un rapport molaire Ca/P=6.

L'analyse MEB montre que le solide précipité a une structure apatitique et est assez bien cristallisé, et a un rapport molaire Ca/P déterminé par analyse chimique, de 1,5 (figure III.34(a-d)). Ce résultat est en accord avec l'analyse réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La figure III.35 montre les spectres FTIR du TCP, dans lesquels un des pics d'absorption caractéristiques du HPO_4^{2-} [Gozalian *et coll.*, 2011] a été observé à $870\text{-}873\text{ cm}^{-1}$. Un autre pic caractéristique du phosphate à 1048 cm^{-1} [Gozalian *et coll.*, 2011]; cependant, une petite quantité de bicarbonate était encore observée jusqu'à 1445 cm^{-1} . La liste complète des principaux modes de vibration du TCP observés sur la figure III.35 est présentée dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Les pics d'absorption dans les échantillons synthétisés par spectre FTIR.

Attribution	Fréquence (cm ⁻¹)	Référence
PO ₄ ³⁻	1037 – 1049, 1076 – 1080	Gozalian <i>et coll.</i> , (2011)
HPO ₄ ²⁻	870 – 873	
CO ₃ ²⁻	870 – 873, 1415, 1445 – 1450	
OH ⁻	630, 3566	

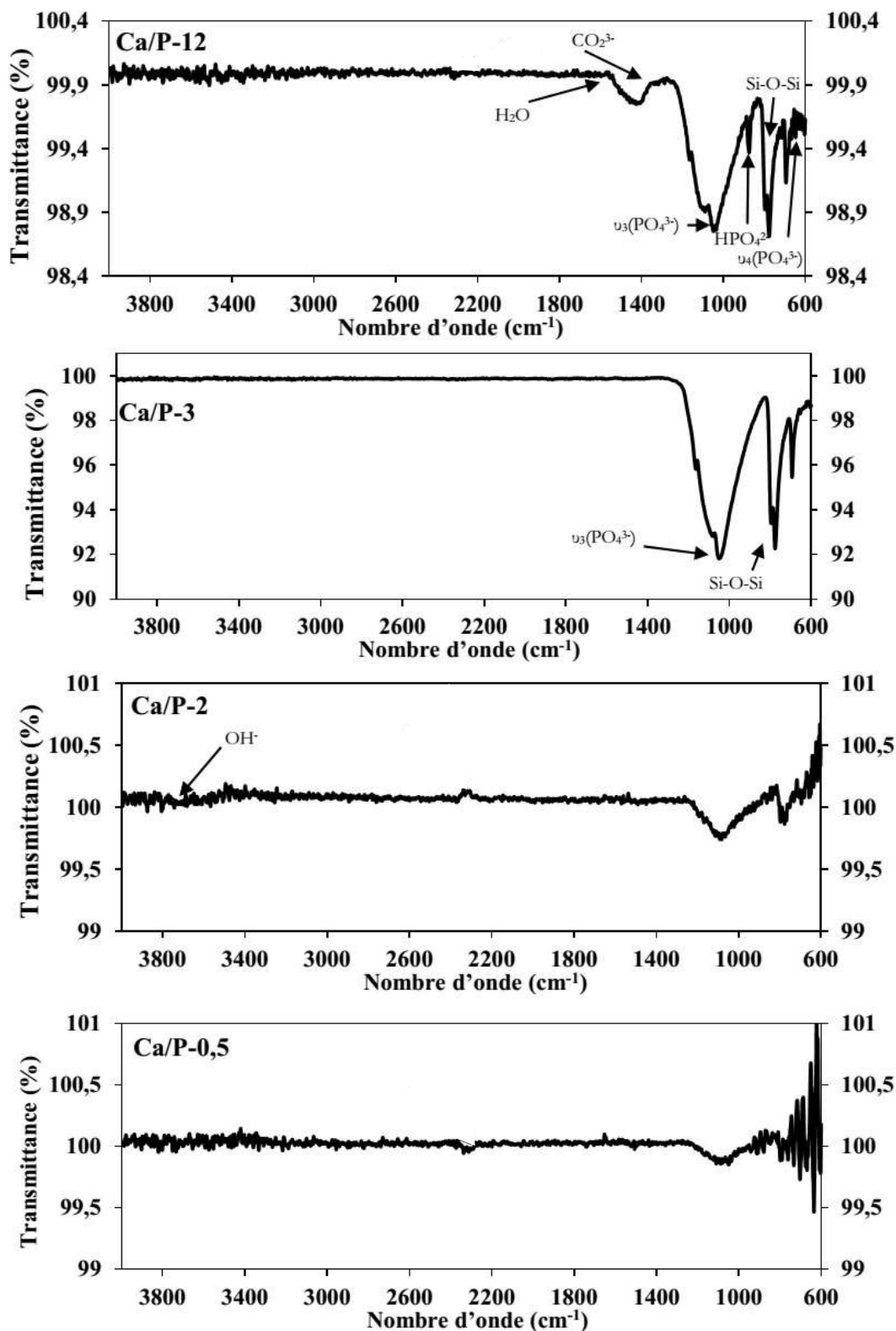


Figure III.35 – Spectre FTIR du précipité obtenu pour différents rapport molaire (Ca/P) 0,5 ; 2 ; 3 et 12.

Les études de spectroscopie FTIR ont montré des bandes distinctes, caractéristiques du TCP, comme le Ca-P et le Si-TCP. Sur la figure III.35, la bande de H₂O est observée à 630 cm⁻¹, et la bande de OH liée à l'hydrogène est montrée à 3453 cm⁻¹.

Différentes formes de composés ont été déterminées, ainsi que leur taille et leur morphologie. La figure III.34 montre les images MEB de la surface de particules de sable avant et après précipitation, pour un rapport molaire Ca/P=6. La composition chimique des résultats de MEB a montré que le calcium et le phosphate sont dominants. Sur la base de la morphologie du précipité formé, il est supposé que de l'hydroxyapatite a été trouvée dans la phase solide. Le soufre a été détecté dans la microanalyse MEB. Cela pourrait être dû au fait que l'élément était coincé dans le mélange pendant le processus de précipitation. Les précipités formés à pH 9,5 avec un rapport molaire (Ca/P) de 3 ont été analysés par FTIR sur la figure III.35. Quelques pics caractéristiques d'apatite ont été trouvés dans un précipité, mélangés à un précipité amorphe. Cao *et coll.*, (2007) ont mentionné que la présence de plusieurs ions, tels que Si²⁺, CO₃²⁻ et Mg²⁺, avait certains effets sur la précipitation de l'hydroxyapatite ou TCP dans le rapport molaire (Ca/P) compris entre 1 et 2. Cependant, dans ce processus de traitement avec une concentration excessive de calcium, la présence d'autres ions n'a pas eu d'effet significatif sur la précipitation retardée de l'hydroxyapatite.

III.7.5. Évaluation thermodynamique de la récupération de phosphate

Le programme informatique PHREEQC *v 2.8* a été utilisé pour la modélisation d'espèces de phosphate de calcium susceptibles de se former dans un précipité. PHREEQC a été mis au point par *US Geology Survey* pour prévoir la concentration à l'équilibre et la spéciation de certains ions en solution [Song *et coll.*, 2002 ; Parkhurst et Appelo, 1999]. Ce modèle permet à l'utilisateur de créer une base de données thermodynamique dans laquelle les phases solides possibles sont insérées avec leurs valeurs caractéristiques de produit de solubilité (K_s) et leur coefficient stœchiométrique. Les concentrations à l'équilibre d'espèces ioniques dissoutes et précipitées peuvent être calculées en fonction de la concentration, du *pH*, de la température et de la force ionique. La base de données thermodynamique prise en compte dans la modélisation PHREEQC *v 2.8* inclut toutes les possibilités de précipitation du phosphate de calcium, telles que : le monétite (DCPA), le phosphate octacalcique (OCP) et l'hydroxyapatite (HAP).

III.7.5.1. Détermination des espèces dominantes en fonction du pH de la solution

Nous avons déterminé à l'aide d'un programme informatique PHREEQC *v 2,8*, le *pH* de solution pour différents rapports molaires de 0,5 à 12. La figure III.36 montre les valeurs du *pH* calculées et mesurées en fonction du Ca/P.

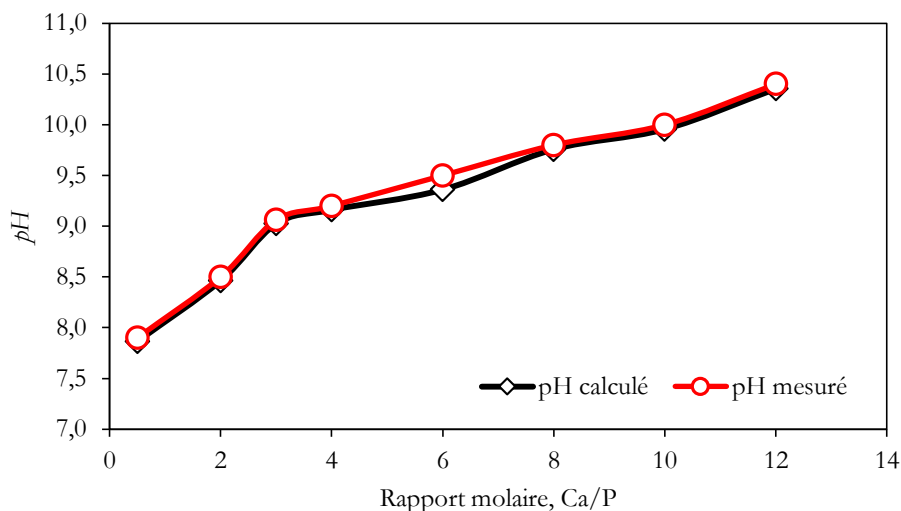


Figure III.36 – Evolution du pH en fonction du rapport molaire Ca/P à 22°C et 12,5 mgP/L.

Dans tous les cas, on constate que les pH calculés sont compatibles avec les valeurs mesurées (figure III.36).

À un pH entre 7,9 et 10,1, une température de 22°C, la concentration en anions de phosphates et les phosphates précipités à l'équilibre thermodynamique ont été calculés. En solution aqueuse, la prédominance de l'une ou l'autre des formes du phosphate dépend de la concentration des ions de phosphates dans la solution et leur concentration est gouvernée par le pH (figure III.37(a) et (b)).

La solubilité des phosphates de calcium diminue lorsque le pH augmente. De plus, la formation d'un phosphate de calcium de rapport molaire Ca/P proche de celui de l'HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est favorisée par une augmentation de pH . Les différentes structures que l'HAP peut avoir dépendent des rapports molaires Ca/P, c'est-à-dire des quantités relatives de calcium et de phosphate, qui modifient toute leur composition résultante.

Avec l'augmentation de la valeur du pH , les concentrations des espèces «basiques» : CaPO_4 et PO_4 , augmentent, tandis que les espèces «acides», CaH_2PO_4 et H_2PO_4^- diminuent.

À partir de la figure III.37, on n'observe clairement que les phosphates de calcium, à savoir : CaPO_4 (abréviation pour les orthophosphates de calcium, [Dorozhkin et coll., 2019]), CaHPO_4 (DCPA), CaH_2PO_4 et HAP sont obtenus en présence d'orthophosphates qui accompagnent le calcium (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , OH^-).

La diminution de la concentration des ions H_2PO_4^- favorise la formation de PO_4^{3-} , selon les équations suivantes (Battistoni *et coll.*, 1997) :



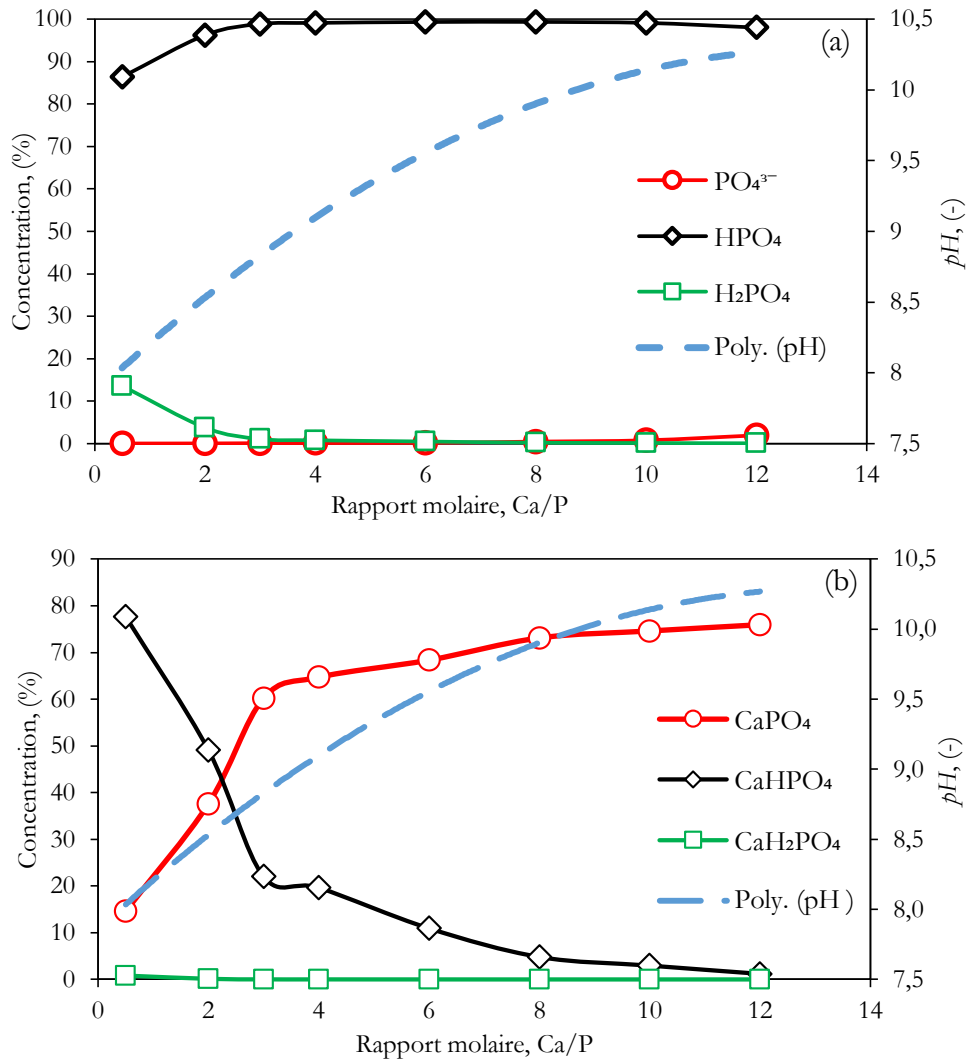


Figure III.37 – Évolution d’orthophosphates (a) et de phosphates (b) en fonction du Ca/P de la solution.

Par ailleurs, la figure III.37(b) montre clairement que l’augmentation de la formation de CaPO₄ s’accompagne avec une diminution de la formation de CaHPO₄ et CaH₂PO₄.

Afin d’interpréter les résultats obtenus lors de l’expérience à 22°C avec un rapport molaire Ca/P de 0,5 à 12, la concentration de phosphate à l’équilibre a été calculée à l’aide du modèle thermodynamique PHREEQC v 2.8. Nous avons choisi de « calculer » ces concentrations en phosphate à l’équilibre thermodynamique en considérant la précipitation de l’HAP et de trois phosphates amorphes : CaPO₄, DCPA (Monetite) et MgHPO₄ (hydrogénophosphate de magnésium) (figure III.38(a)).

L’équation de la précipitation de MgHPO₄ s’écrit :



La figure III.38(b) montre les résultats expérimentaux et la prédiction du modèle d'élimination du phosphate, influencée par le pH à une température de 22°C. Il a été reconnu que le rapport molaire (Ca/P) est un paramètre important. La figure III.38(b) illustre les effets du rapport molaire sur le phosphate soluble résiduel et les espèces minérales solubles prédites.

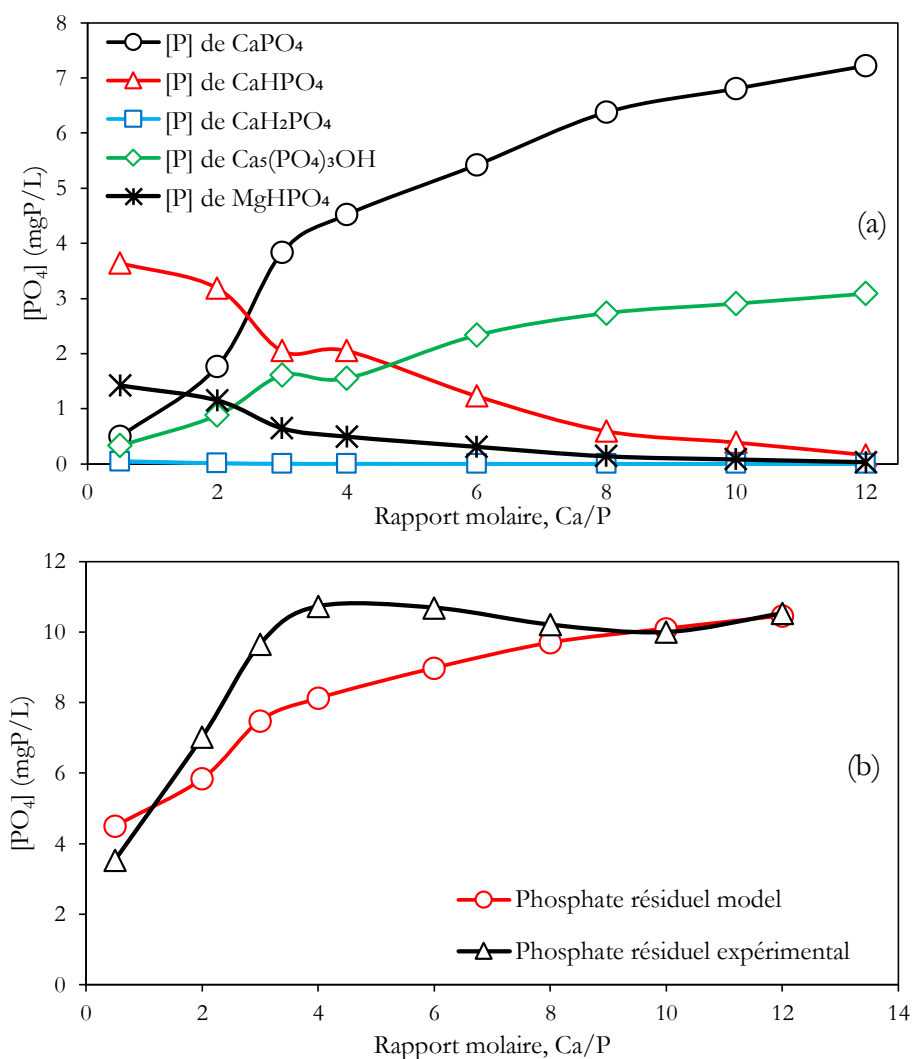


Figure III.38 – Phosphate soluble résiduel affecté par le pH, **a)** les espèces chimiques dominantes en solution, **b)** valeurs calculées à l'équilibre thermodynamique et valeurs expérimentales de la concentration résiduelle de phosphates en solution en fonction du pH à 22°C pour un rapport molaire Ca/P de mélange de 0,5 à 12.

À pH 9 et Ca/P de 3, le phosphate résiduel était de 10 mgP/L et atteignait l'efficacité d'élimination de 81%. L'élimination du phosphate a été augmentée à 92% avec un pH 10,1 et Ca/P de 10. Les concentrations de phosphore résiduel provenant des expériences étaient conformes au modèle et les concentrations mesurées sont compatibles avec les valeurs calculées (figure III.38(b)). Pour les calculs et en ce qui concerne les précipités, l'hydroxyapatite n'était pas le solide dominant dans une plage de pH de 7,9 à 8,5. Les résultats de cette partie illustrent

clairement qu'au-dessous de pH 8,5 l'ordre de stabilité croissante de la précipitation du phosphate de calcium est $DCPA > CaPO_4 > Mg-P > HAP$. Par contre, dans une plage de pH de 8,5 à 10, il est indiqué que l'hydroxyapatite est la forme la plus stable de précipitation du phosphate de calcium. Par ailleurs, l'hydroxyapatite est un phosphate de calcium cristallin, qui à son tour interagit avec une phase amorphe du même sel. Cela signifie qu'il existe des phosphates de calcium amorphes et cristallins.

Les espèces solides formées en solution ont été modélisées et l'espèce dominante était $CaPO_4$ à l'exception du Ca/P 0,5 et 2. L'augmentation du rapport molaire augmentera la précipitation de $CaPO_4$ et d'hydroxyapatite, bien que l'hydroxyapatite soit la forme la plus stable de précipité de phosphore de calcium (Song *et coll.*, 2002). La concentration de phosphate résiduel analysée dans la phase aqueuse montre un équilibre net avec ces phases minérales. La tendance était conforme aux prévisions du modèle.

D'après nos résultats expérimentaux, on peut constater que le solide précipité est pas l'HAP (composé le plus stable thermodynamiquement), mais un composé dont le rapport Ca/P est de 1 à 1,5 et assez mal cristallisé.

Différents paramètres peuvent accélérer cette évolution, par exemple le pH de précipitation, la température et l'ajout d'un réactif en excès [Song *et et coll.*, 2002 ; Dorozhkin *et coll.*, 2016].

Lors de la précipitation de phosphates de calcium, une ou plusieurs phases intermédiaires peuvent apparaître avant d'obtenir le composé le plus stable au pH de précipitation. Ainsi, pour des pH plutôt acides, la transformation du DCP vers l'HAP a été observée. Pour des pH plutôt basiques, la phase précurseuse est une phase mal cristallisée qui peut évoluer vers l'OCP puis vers l'HAP ou directement depuis la phase mal cristallisée vers l'HAP selon le pH et la température de précipitation. Dans tous les cas, l'équilibre chimique de l'HAP n'est pas atteint de façon instantanée [Song *et coll.*, 2002].

III.7.5.2. Indice de saturation (SI)

Pour comprendre les effets des conditions de solution sur la précipitation des phosphates de calcium des eaux usées pour la récupération, un programme informatique PHREEQC *v* 2.8 a été utilisé pour calculer la spéciation et l'indice de saturation (SI) par rapport à l'hydroxyapatite d'un système de précipitation chimiquement défini, qui contient du phosphate de 12,5 mgP/L, avec des rapports molaires Ca/P de 0,5 à 12, à un pH compris entre 7,9 et 10,1.

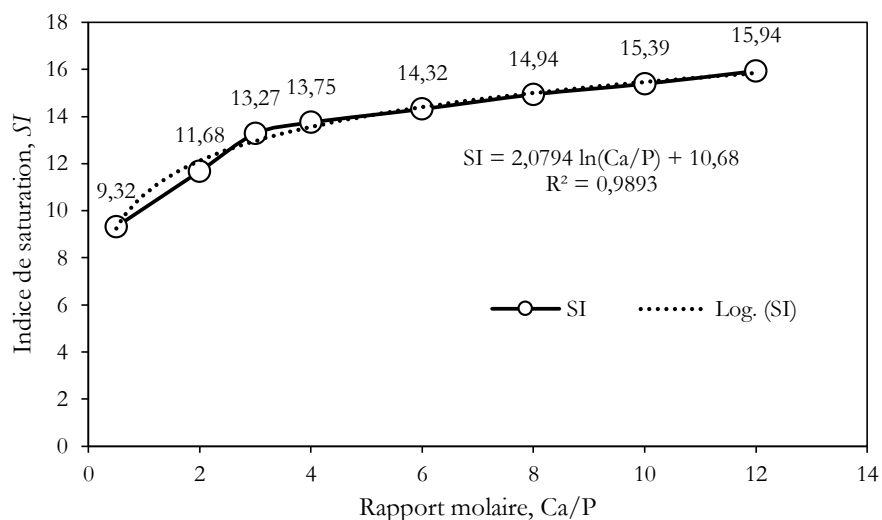


Figure III.39 – SI pour différents rapport molaire (Ca/P).

Les résultats montrent que le SI est une fonction logarithmique de la concentration en calcium, augmentant avec l'augmentation de Ca/P. Les résultats sont en accord avec les résultats de Song *et coll.*, (2002).

Selon Song *et coll.*, (2002), l'augmentation de la valeur du *pH* favorise la dissociation des espèces acides et l'association des espèces basiques. La figure III.37 montre plus clairement les variations de la spéciation du phosphate et du calcium avec les valeurs de *pH* de la solution, et leur influence sur le SI par rapport à HAP (figure III.39).

Avec l'augmentation de la valeur du *pH*, les ions calcium diminuent légèrement, mais les ions phosphate augmentent beaucoup, de sorte que la valeur SI augmente considérablement. En général, la variation de la valeur du *pH* de la solution peut considérablement modifier la spéciation des participants et l'absorption de base dans la précipitation des phosphates de calcium, de sorte que l'ajustement de la valeur du *pH* est un autre outil efficace pour contrôler la réaction de précipitation pour la récupération du phosphate. Compte tenu de la réalité de la récupération du phosphate des eaux usées et du rejet de l'eau traitée, la valeur du *pH* opérationnel ne peut pas être très élevée, mais une valeur alternative comprise entre 7,0 et 9,0 est pratique [Song *et coll.*, 2002].

La condition du *pH* était l'un des paramètres critiques de la précipitation, car l'activité ionique du phosphate dépendait beaucoup du *pH*. Notons enfin que les valeurs de l'enthalpie libre sont calculées et variant entre $-1,27 \cdot 10^4$ et $-2,17 \cdot 10^4$ (J/mole), $\Delta G < 0$, indique que la précipitation a lieu dans tous les cas étudiés.

III.7.6. Influence de la concentration de PO_4^{3-}

À l'instar des autres paramètres, l'influence de la concentration en PO_4^{3-} sur l'efficacité d'élimination des PO_4^{3-} et sur les paramètres hydrodynamiques du réacteur va être examinée.

III.7.6.1. Effet de la concentration de PO_4^{3-} sur l'efficacité d'élimination du phosphate

Cette partie souligne principalement l'influence de la concentration initiale de la solution phosphatée d'alimentation sur les qualités et les quantités finales des particules de phosphate de calcium. La concentration en phosphate est variée de 5 à 30 mgP/L, et le rapport molaire est fixé à une valeur de $\text{Ca/P}=3$.

En effet, une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer la valeur optimale du rapport molaire d'entrée Ca/P utilisé dans cette étude. Ca/P égal à 3 a été utilisé, avec une efficacité d'élimination du phosphate moyenne et acceptable de 80% pour une concentration en phosphate de 10 mgP/L.

De même, il a été choisi de travailler avec un rapport molaire d'entrée faible $\text{Ca/P}=3$ pour les raisons suivantes:

- Pour un aspect économique, utiliser une petite quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et aussi pour le phosphate, car même les quantités présentes dans les eaux usées municipales sont en moyenne de 10 mgP/L [Peleka et Deliyanni, 2009], avec toutes les nouvelles exigences de la protection de l'environnement.
- Pour des rapports molaires d'entrée Ca/P inférieurs à 3, les mesures des concentrations instantanées de phosphates ne sont pas stables à la sortie de la colonne du réacteur à lit fluidisé en raison de la sensibilité de la mesure aux faibles concentrations de phosphates.

La figure III.40 montre l'efficacité d'élimination du phosphate pendant le test de précipitation en fonction du temps de fluidisation. On constate que l'efficacité d'élimination se stabilise après 20 min environ, quelle que soit la concentration initiale de la solution dans l'intervalle de concentration considéré.

En revanche l'augmentation de cette efficacité avec la concentration initiale semble présenter un optimum à la concentration initiale du 20 mgP/L.

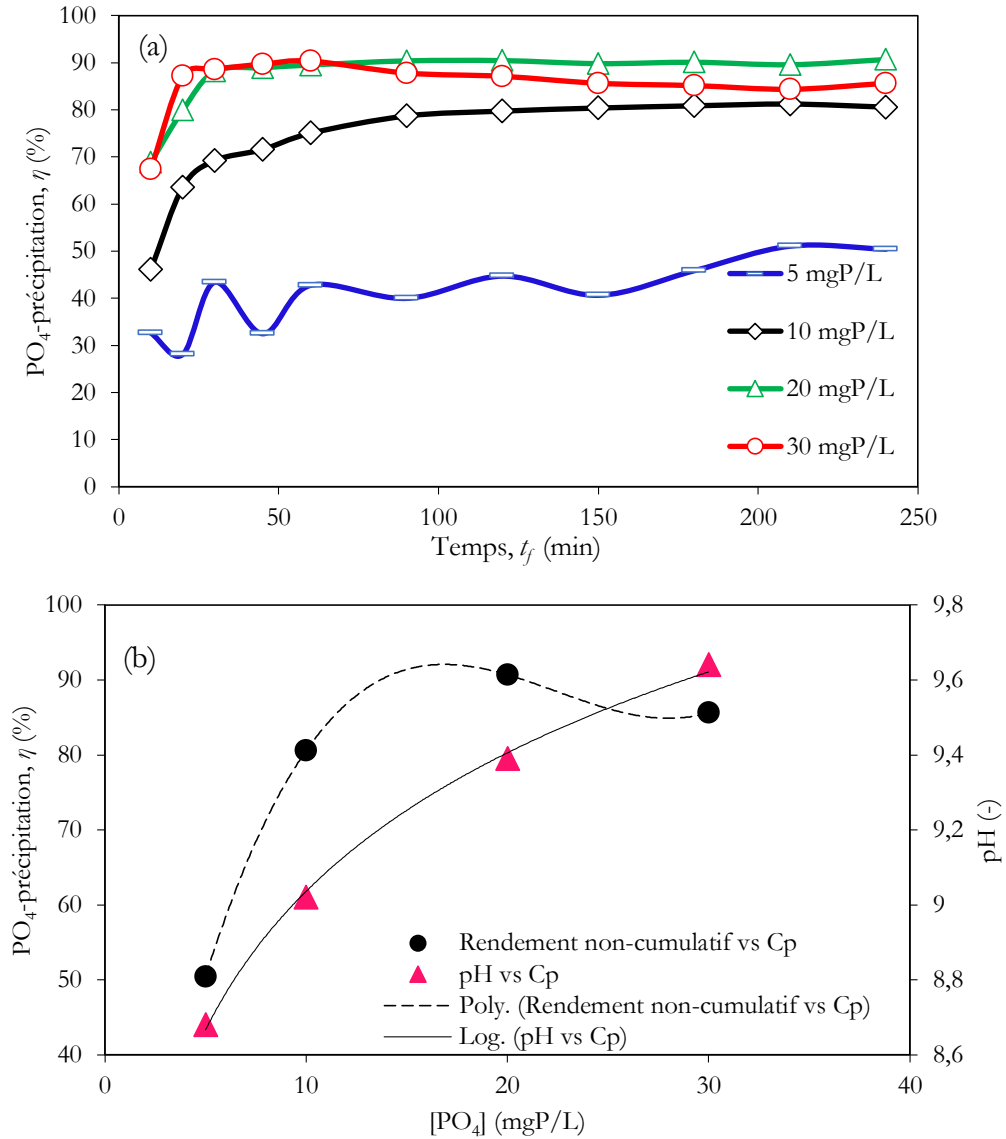


Figure III.40 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges fluidisés pendant 4 h, en fonction de: **a)** temps de précipitation, **b)** Concentration de PO_4^{3-} , en utilisant le sable comme graine et l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mgP/L ($T = 22^\circ C$, $Ca/P=3$, $Si=226$, $U = 0,58$ cm/s).

Nous notons également que, pour les concentrations: 10, 20 et 30 mgP/L, la même forme de changement est réalisée en fonction du temps (figure III.40(a)), avec une efficacité plus grande pour le second cas (20 mgP/L), et une efficacité d'élimination et une qualité de fluidisation de

91% et 0,98, respectivement. À partir de 20 mgP/L, la quantité de phosphate rejeté est inférieure à 2 mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le lit. Nos expériences actuelles indiquent que la chaux hydratée peut être appliquée pour la précipitation du phosphate avec un succès comparable, offrant une simplification supplémentaire pour l'élimination des phosphates. L'efficacité de la concentration de PO_4^{3-} mise en évidence est meilleure que celle précédemment rapportée par Seckler *et coll.*, (1996). Cette différence peut être attribuée aux conditions opératoires employées. Les ions de calcium dans cette étude jouent peut-être une double fonction pour élever le pH de la solution de 8,5 à 9,8 et pour assurer la précipitation du phosphate de calcium dans le mélange.

Ainsi, les concentrations élevées de Ca et PO_4 affectent significativement la qualité de la précipitation chimique des phosphates. Cet effet est représenté sur la figure III.40. La réduction de l'efficacité de la précipitation est provoquée par les valeurs élevées de pH. En plus, la présence d'ions carbonate retarde le processus de précipitation [Yigit *et coll.*, 2007]. De même, la présence d'ions de fluorure et de magnésium influence sur la nature de la phase du phosphate de calcium. Puisque l'efficacité et la conversion sont liées, les mêmes observations et tendances ont été observées avec la conversion des précipitations. En outre, température et pH sont presque constants pour la durée de chaque expérience, sauf pour les 20 premières minutes.

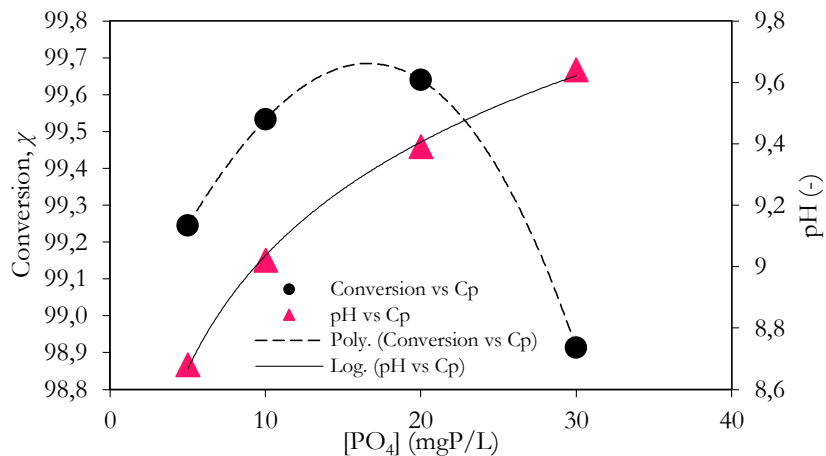


Figure III.41 – Changement de la conversion en fonction de la concentration en PO_4 , en utilisant du sable comme graine et de l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mgP/L ($T = 22^{\circ}\text{C}$, $\text{Ca}/\text{P}=3$, $\text{Si}=226$, $U = 0,58 \text{ cm/s}$ et $t_f = 4 \text{ h}$).

La précipitation du phosphate de calcium dépend fortement du pH de la solution et de la concentration des solutions de mélange [Yigit 2007] [Tran 2014]. La croissance de la concentration résiduelle de phosphate dans le FBR en fonction de la concentration initiale en calcium et en phosphate peut être expliquée par les points suivants:

- $[\text{PO}_4^{3-}] = 5 \text{ mgP/L}$ $\text{pH} = 8,7$

Pour de faibles concentrations de Ca(OH)_2 et PO_4 , on obtient un pH de 8,7 qui conduit généralement à la précipitation d'une petite quantité, dans un premier temps, de phosphate de calcium amorphe. D'autre part, pour les faibles concentrations en phosphates, et en présence de magnésium et de carbonate qui peuvent remplacer le manque de calcium et donner des rendements comparables à ceux du calcium issu de la précipitation Mg/PO_4 [Yeoman *et coll.*, 1988 ; Seckler *et coll.*, 1996].

- $[\text{PO}_4^{3-}] = 10$ et 20 mgP/L pH = 9 et 9,4

Ces conditions conduisent généralement à la formation de phosphate de calcium amorphe ACP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) à un optimum $\text{Ca/P}=1,5$ ou hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ à un optimum $\text{Ca/P}=1,33$ ou $\text{Ca/P}=1,67$.

- $[\text{PO}_4^{3-}] = 30 \text{ mgP/L}$ pH = 9,6

Pour un pH supérieur à 9,5 les conditions sont favorables à la précipitation du HAP avec un fort excès de calcium qui favorise la précipitation. Ceci explique l'augmentation de la précipitation des phosphates dans un FBR. Dans ces conditions, il y a une diminution de l'efficacité d'élimination du phosphate. Cela peut être dû aux faibles concentrations d'impuretés de magnésium Mg et de carbonate CO_3 dans le lit. À certaines teneurs en Mg et en CO_3 , l'efficacité d'élimination diminue lentement [Seckler *et coll.*, 1996]. Les ions de carbonate et de magnésium ont tendance à co-cristalliser sous forme de carbonate de calcium CaCO_3 et de phosphate de magnésium MgHPO_4 sur les grains de sable, et le phosphate de magnésium précipite à la place du phosphate de calcium. La co-cristallisation s'est avérée être associée à une réduction de l'efficacité d'élimination du phosphate de calcium [Seckler *et coll.*, 1996]. Mais à des valeurs de pH, la formation de phosphate de magnésium n'est pas complète et pratiquement complète à pH 11. Ceci explique la légère diminution de l'efficacité d'élimination du phosphate avec l'excès de Ca(OH)_2 .

De plus, afin d'éviter la formation de fines particules et d'augmenter l'efficacité du procédé, la concentration en phosphate au fond du réacteur doit être maintenue en dessous d'une valeur critique $[\text{PO}_4^{3-}] = 30 \text{ mgP/L}$. La précipitation du calcium et du phosphate doit être présente dans le milieu à une concentration minimale.

III.7.6.2. Effet de la concentration en PO_4^{3-} sur les différents paramètres hydrodynamiques

Les résultats représentés sur la figure III.42, montrent que cette expansion augmente avec la concentration initiale de la solution. En revanche celle-ci, en fonction du temps reste constante aux concentrations initiales égales à 5 et 10 mgP/L et augmentent pour les concentrations initiales égales à 20 et 30 mg P/L.

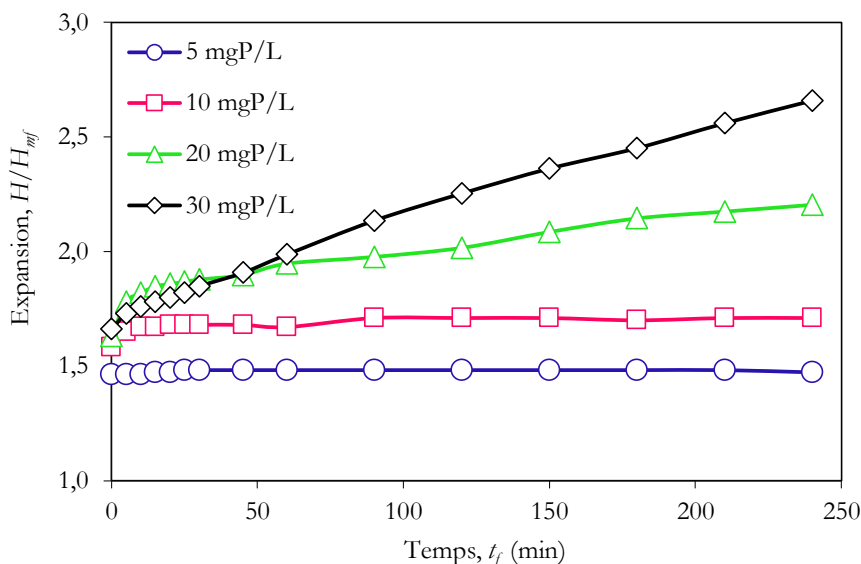


Figure III.42 – Évolution de l'expansion en fonction du temps, en utilisant du sable comme graine et de l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mgP/L.

Pour $[\text{PO}_4] = 5$ et 10 mgP/L : Pour la première partie (figure III.42), l'expansion augmente avec une augmentation du temps de fluidisation, il y a une légère augmentation dans les deux cas. Lorsque le temps de fluidisation est passé de 1 à 60 min, l'expansion a augmenté de 1,46 à 1,48 et de 1,58 à 1,68, respectivement. Pour la deuxième partie (figure III.42), l'expansion est progressivement plafonnée entre 90 et 240 min. $[\text{PO}_4] = 5$ mgP/L est classé comme une concentration qui réagit mal avec le phosphate $\eta = 41\%$.

Pour $[\text{PO}_4] = 20$ et 30 mgP/L: Comme la montre la figure III.42, nous remarquons une forte expansion. L'expansion est effectuée avec une tendance rapide à partir de la première minute de l'expérience de 1,63 à 2,2 et de 1,66 à 2,66, respectivement.

L'expansion du lit est un élément important pour la compréhension de l'élimination du phosphate de calcium. À une température de 22°C , nos expériences confirment l'influence de la concentration en PO_4 sur l'expansion du lit. À partir de 10 mgP/L et de $\text{Ca}/\text{P}=3$, la quantité de phosphate rejetée est inférieure à $2,1$ mgP/L, et le précipité est complètement retenu dans le réacteur.

La figure III.43 montre la vitesse de fluidisation lors des essais de précipitation en fonction du temps de fluidisation t_f . Cette vitesse augmente rapidement les premières minutes, ensuite elle stabilise jusqu'à la fin de l'expérience. La vitesse de fluidisation aux différentes concentrations initiales considérées atteint $0,574$, $0,574$, $0,579$ et $0,581$ cm/s, respectivement, après 4 h.

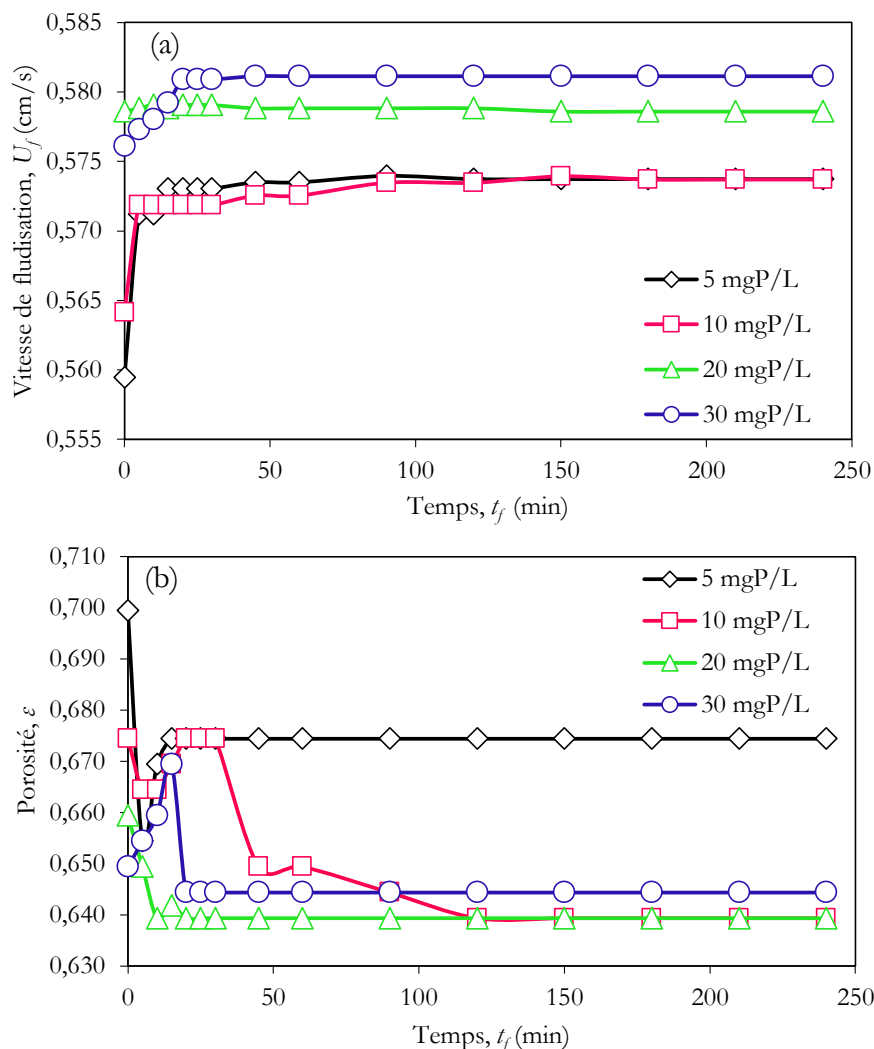


Figure III.43 – Évolution de la porosité du lit (a) et de la vitesse de fluidisation (b) en fonction du temps, en utilisant du sable comme graine et de l'eau phosphatée de 5 ~ 30 mgP/L.

La hauteur du lit fluidisé est dépassée de 10% du lit, avec une expansion de $H/H_{mf} = 2$. Pour une concentration en PO_4 de 30 mgP/L, on a une grande formation de fines particules qui s'échappent de la colonne, ce qui représente une légère diminution du rendement et la conversion de la précipitation. Ainsi, on peut conclure qu'une concentration en PO_4 de 20 mgP/L représente un optimum.

La figure III.43 montre l'évolution de U_f en fonction du temps pour une vitesse de fluidisation du mélange liquide variant de 0,554 à 0,581 cm/s, on voit clairement qu'il y a toujours une augmentation de la vitesse de fluidisation en fonction de la concentration en PO_4 pour les quatre cas étudiés, indiquant que le diamètre moyen des particules est légèrement augmenté.

Les valeurs de la porosité en fonction du temps (figure III.43(b)) montrent que la porosité du lit se stabilise après une vingtaine de minutes, autour de 0,675 et de 0,645 pour la

concentration de 5 mg P/L et les autres concentrations respectivement. Ces variations sur la courbe des porosités peuvent être attribuées à l'évolution de la structure du lit due à l'entraînement à la surface du lit des fines particules piégées par les grosses particules. Ces variations disparaissent à une concentration en PO_4 inférieure à 20 mgP/L du mélange correspondant à un diamètre moyen de particules inférieur à 295 μm .

III.7.6.3. Caractérisation des particules de sable après précipitation

Des analyses physico-chimiques sur les échantillons prélevés au niveau du lit fluidisé ont été réalisées. Les particules de sable ont été examinées avant et après la précipitation des phosphates par MEB (figure III.44).

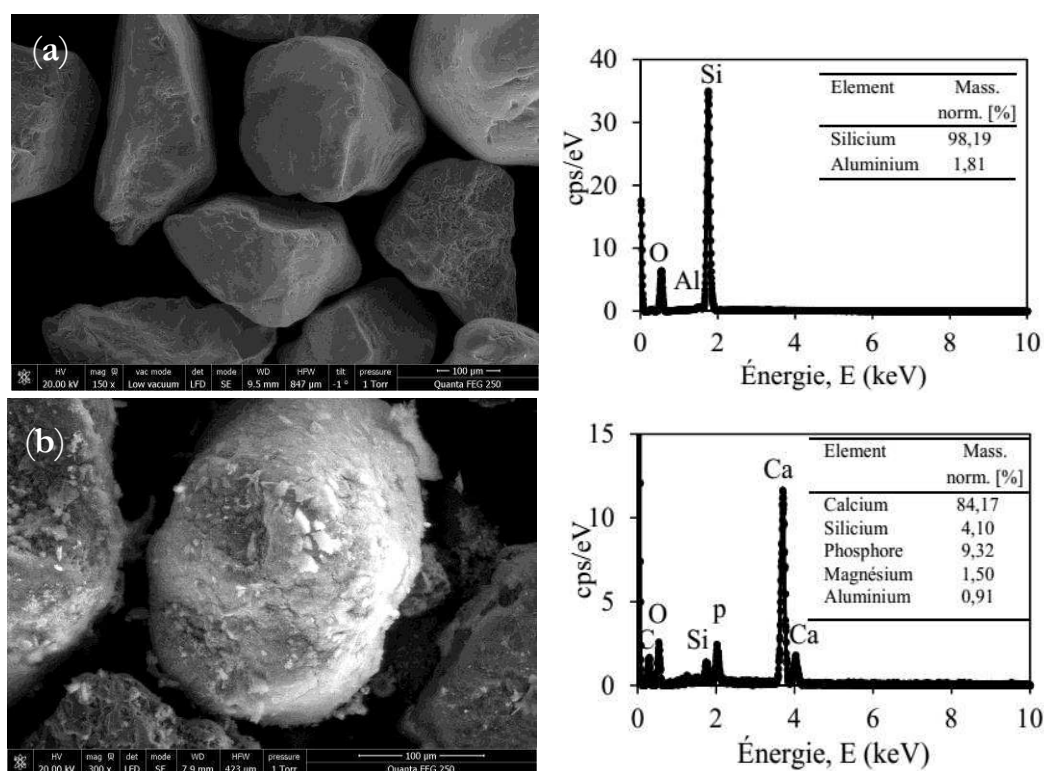


Figure III.44 – Images MEB des particules de sable (a) avant et (b) après la précipitation (20 mgP/L).

L'observation de ces images montre une augmentation du diamètre moyen des particules d_p après précipitation, ce qui confirme un enrobage des grains.

À partir des distributions granulométriques des particules de sable avant et après la précipitation montrées sur la figure III.45. On constate clairement que d_p est significativement augmenté de 226 μm à 300 μm .

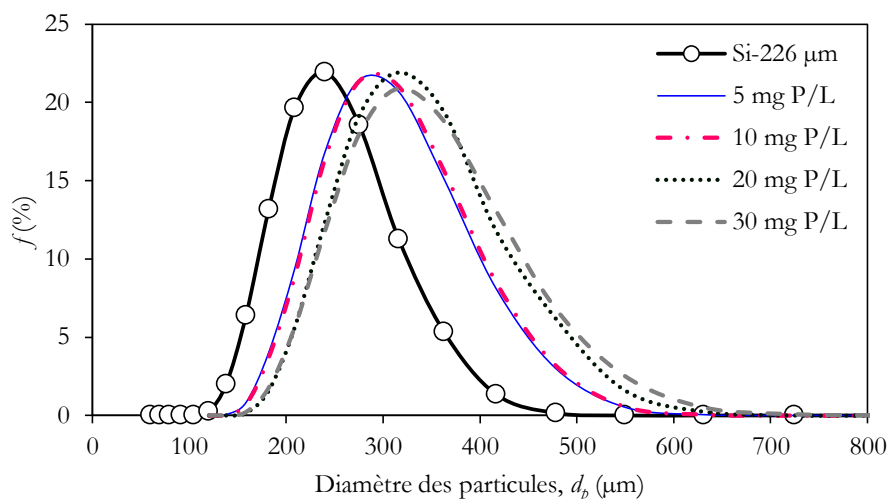


Figure III.45 – Distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation.

Ceci confirme une augmentation du diamètre moyen des particules pour les quatre cas étudiés 5, 10, 20 et 30 mgP/L correspondants à un diamètre moyen des particules d_p final de 271 ; 274 ; 295 et 300 μm , avec une augmentation de 19,9 – 21 – 30,7 et 32,7%, respectivement. Par ailleurs, la surface spécifique des particules après précipitation est augmentée de 184 cm^2/g pour Si-226 à 228 ; 226 ; 209 et 207 cm^2/g pour les différentes concentrations étudiées de 5 à 30 mgP/L, respectivement.

La diffraction des rayons X a permis de déterminer la nature des phases cristallines. Les précipités formés à pH 9,4 avec un rapport molaire (Ca/P) de 3 ont été analysés par DRX sur la figure III.46. De pics caractéristiques de β -TCP ont été trouvés dans un précipité.

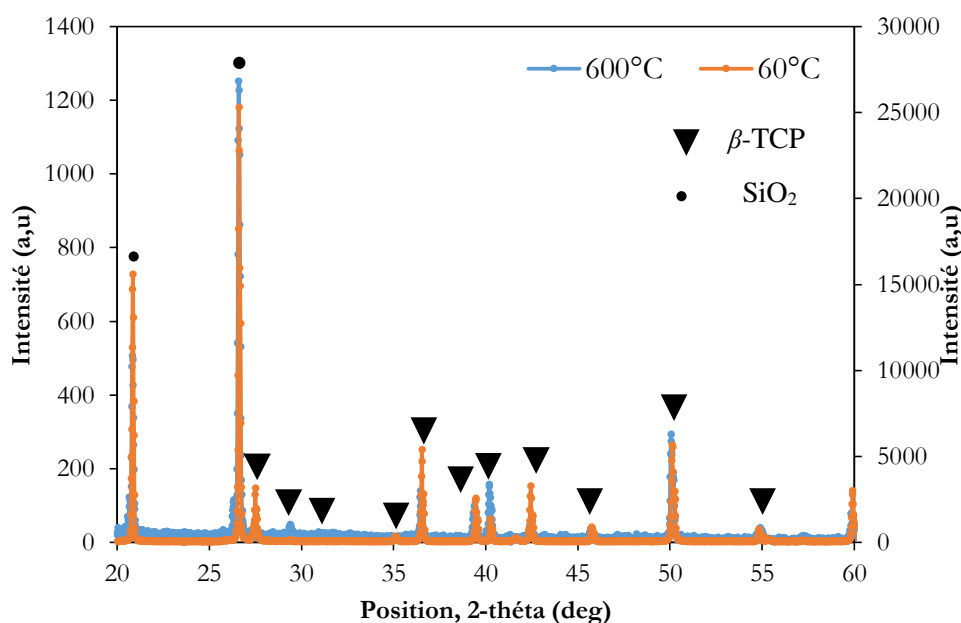


Figure III.46 – Diffractogramme de rayons X de particules de sable enrobées à une concentration de 20 mgP/L et un rapport molaire de Ca/P=3.

Le diagramme de diffraction des rayons X du précipité, présenté sur la figure III.46, ne montre pas de lignes de diffraction.

Également à partir de la présentation des résultats obtenus par la morphologie G3 et de l'analyse d'images 2D d'une particule en 3D et le calcul de divers paramètres de la taille et de la forme, à savoir : le volume équivalent de la sphère V_{ES} , la circularité et la solidité des particules.

Les différents paramètres précédents déterminés pour les quatre cas étudiés 5, 10, 20 et 30 mgP/L sont regroupés dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Les différents paramètres déterminés par la Morphologie G3.

[PO ₄] mgP/L	V_{ES} (μm^3)	Solidité	Circularité	HS Circularité
5	15.10 ⁶	0,9723	0,928	0,863
10	14.10 ⁶	0,9726	0,928	0,862
20	16,6.10 ⁶	0,9730	0,927	0,859
30	17,5.10 ⁶	0,9757	0,923	0,854

Il est généralement affirmé que pour les valeurs de concentration de phosphate de 5 et 10 mgP/L, la précipitation est mauvaise, et pour des valeurs de 20 et 30 mgP/L, la précipitation est modérément facile et efficace.

À partir des résultats du tableau III.9, nous pouvons proposer un classement de l'efficacité de la précipitation des concentrations testées :

- Le paramètre de volume équivalent : 30 mgP/L > 20 mgP/L > 5 mgP/L > 10 mgP/L.
- Le paramètre de circularité : 10 mgP/L > 5 mgP/L > 20 mgP/L > 30 mgP/L.
- Le paramètre de solidité : 20 mgP/L > 30 mgP/L > 10 mgP/L > 5 mgP/L.

Le classement de la précipitation de phosphates de calcium selon le paramètre de la concentration initiale de phosphate est analogue à celui établi par le rapport molaire Ca/P pour la solidité. La précipitation chimique de phosphate est proportionnelle aux concentrations initiales de phosphate à l'entrée de la colonne de fluidisation.

III.7.7. Évaluation cinétique de la récupération de phosphate

D'après la figure III.40(a), il a également été observé que la précipitation de phosphates de calcium est rapide pendant les 60 premières minutes et ensuite elle se déroule à une vitesse plus lente et atteint finalement une vitesse stable. Le taux de précipitation est plus élevé à la période initiale peut-être dû à un nombre accru de sites vacants disponibles au stade initial, de sorte qu'il existe des gradients de concentration accrus entre l'adsorbant en solution et l'adsorbant dans la surface de l'adsorbant. Cette augmentation du gradient de concentration tend à augmenter le taux de précipitation des phosphates aux stades initiaux. Au fur et à mesure que le temps

précède, cette concentration est réduite en raison de l'accumulation de phosphates dans les sites vacants, conduisant à une diminution du taux de sorption aux stades ultérieurs.

Plusieurs modèles basés sur la réaction et la diffusion ont été testés pour la prédiction des données expérimentales obtenues. Afin de déterminer quel modèle pourrait décrire correctement la cinétique de précipitation, trois équations cinétiques ont été utilisées pour ajuster les résultats expérimentaux (Eq.D.49 ; Eq.D.52 et Eq.D.56).

Les valeurs constantes de précipitation de chaque modèle (k_0 , k_1 et k_2), les coefficients de corrélation, R^2 , et les valeurs de q_e prédites et expérimentales pour les quatre cas testés sont donnés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Paramètres cinétiques des effets de la concentration de phosphates sur la précipitation des phosphates sur le sable.

C (mgP/L)	pH	$q_e \text{ exp}$ (mg/L)	0 Ordre			1 Ordre			2 Ordre		
			k_0 (mole.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$q_e \text{ mod}$ (mg/L)	R^2	k_1 (s ⁻¹)	$q_e \text{ mod}$ (mg/L)	R^2	k_2 (L.mole ⁻¹ .s ⁻¹)	$q_e \text{ mod}$ (mg/L)	R^2
5	8,68	4,28	0,0063	2,79	0,675	0,001	2,79	0,671	0,0009	2,78	0,677
10	9,02	11,76	0,0145	9,18	0,558	0,001	9,06	0,525	0,0001	8,92	0,684
20	9,39	21,30	0,0113	19,16	0,336	0,0006	19,06	0,325	0,00003	18,94	0,997
30	9,64	29,52	0,0038	28,11	0,022	0,0002	27,91	0,031	0,00003	27,70	0,228

Bien que les coefficients de corrélation, R^2 , pour l'application du modèle du deuxième ordre soient élevés dans certains cas, toutes les intersections des graphiques linéaires ne donnent pas des valeurs prédites de q_e . Mais, les valeurs de q_e prédites sont raisonnablement proches des celles expérimentales pour les deux concentrations étudiées 20 et 30 mgP/L (figure III.47). L'écart relatif n'accède pas les 18% pour l'ensemble des résultats prédits.

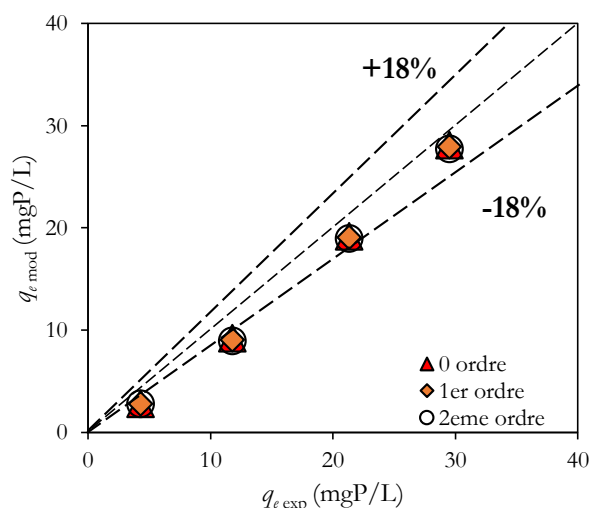


Figure III.47 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés avec les équations de calcul cinétique aux différentes concentrations de PO_4^{3-} de 5, 10, 20 et 30 mgP/L (Ca/P=3, Si-226, T = 22°C, $U_f=0,58$ cm/s et $t_f = 4$ h).

En observant globalement les coefficients de corrélation de chaque modèle utilisé et la comparaison entre les efficacités de précipitation prédites et expérimentales, le meilleur ajustement est obtenu en utilisant le modèle cinétique de deuxième ordre.

III.7.8. Influence de la nature des particules porteuses

L'effet de la nature des particules porteuses dans le lit fluidisé a été également examiné (figure III.48). Les phénomènes mis en jeu au cours de la croissance sont dépendants de la nature et des caractéristiques de surface des particules supports. Les résultats obtenus avec un lit de sable ou de charbon actif sont comparables dans ce cas.

En revanche les résultats obtenus à 20 mgP/L, 22°C et pH 9,4 semblent liés à la nature des particules supports. Les particules de blé dur sont introduites dans la colonne, avec un diamètre moyen de 3 mm, la concentration de phosphate après précipitation est supérieure de 12 mgP/L et l'efficacité de récupération de phosphate moyenne est de 27~45%.

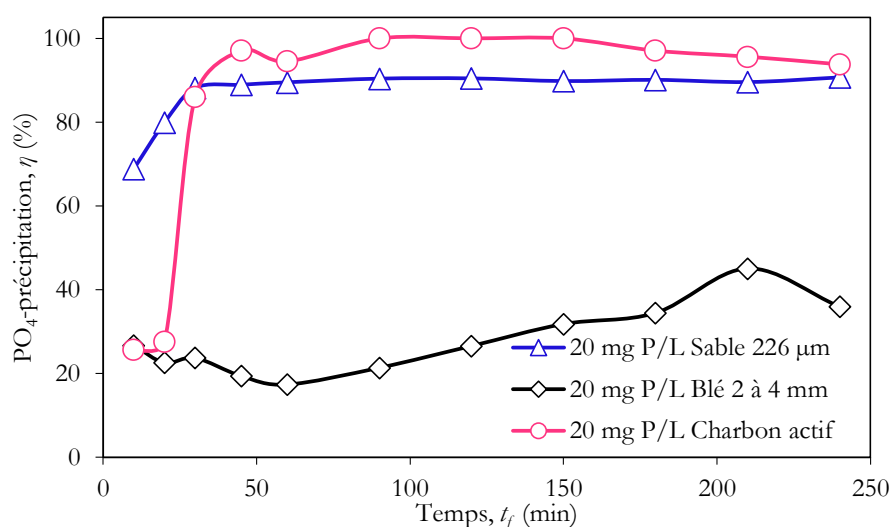


Figure III.48 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges fluidisés pendant 4 h, en fonction de temps de précipitation, en utilisant le sable, le charbon actif et le blé dur comme graine ($T = 22^\circ\text{C}$, $\text{Ca}/\text{P}=3$, $U_f = 0,58 \text{ cm/s}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 20 \text{ mgP/L}$).

Nos expériences confirment l'influence de la nature des particules supports sur le précipité : la quantité de phosphate rejetée est inférieure à 1 mgP/L et le précipité est entièrement retenu dans le lit fluidisé lorsque les particules supports introduites sont les particules de charbon actif, ce qui se traduit par un meilleur rendement de 100%. La précipitation du phosphate de calcium s'accompagne toujours de la formation de petites particules. Ce phénomène existe quelle que soit la nature du support et conduit à une concentration en phosphate maximale. Il est très important de noter aussi que Eggers (1991a,b) a montré que les résultats obtenus avec un lit

constitué de particules de sable sont meilleurs lorsqu'une couche de phosphate de calcium s'est déjà déposée. Cela rejoint nos observations concernant l'effet de la nature des particules support.

III.7.9. Influence de la vitesse de fluidisation

Cette partie souligne principalement l'influence du débit d'alimentation des solutions en phosphate et en calcium sur le processus de l'élimination de phosphates et les propriétés finales des particules de phosphates de calcium. La vitesse au minimum de fluidisation (U_{mf}) de Si-226 est de 0,09 cm/s. La vitesse de fluidisation est variée de $1,5U_{mf}$, $3U_{mf}$, $4U_{mf}$, $6U_{mf}$ et $7U_{mf}$ pour les cinq cas étudiés, respectivement.

Nous avons représenté sur la figure III.49 l'évolution du rendement de la précipitation chimique des phosphates dans le lit fluidisé η en fonction du temps de fluidisation t_f pour différentes vitesses de la fluidisation de $1,5U_{mf}$, $3U_{mf}$, $4U_{mf}$, $6U_{mf}$ et $7U_{mf}$.

L'influence de la vitesse de fluidisation sur le rendement de la précipitation existe en début de précipitation ensuite le rendement se stabilise autour de 90%.

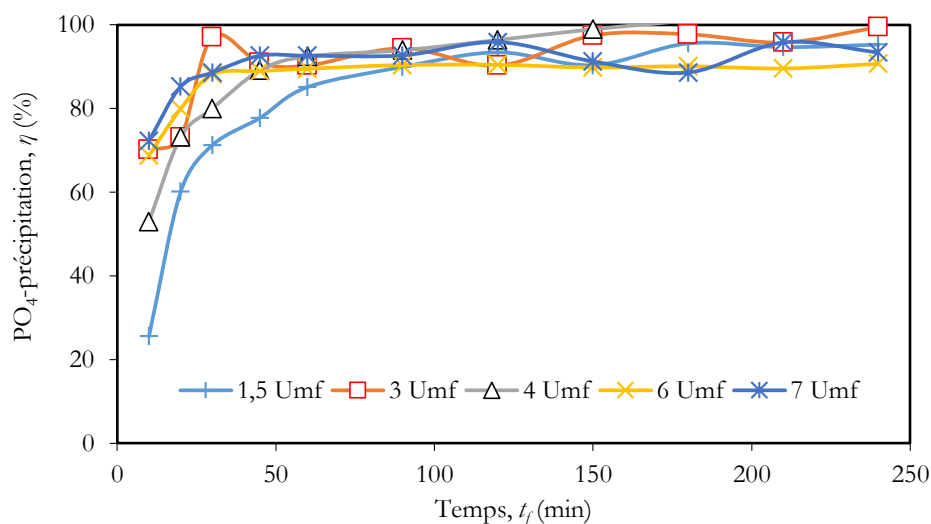


Figure III.49 – Évolution de rendement du lit en fonction du temps (Si-226, pH=9,5, Ca/P=3).

Avec l'avancement du temps jusqu'à la valeur finale de 240 min, il y a une augmentation faible de rendement de la précipitation de phosphates plus ou moins uniforme le long de l'expérience avec un rendement plus important pour la vitesse moyenne de $4U_{mf}$ (0,4 cm/s), qu'il arrivera jusqu'à 99,99%.

Sur la base des résultats qui ont été présentés, il est clair que pour la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé à l'aide de la chaux, la vitesse du fluide joue un rôle clé, provoquant la précipitation à des degrés divers de la fluidisation. Pour une vitesse de fluide élevé, de l'ordre de 0,7 cm/s ($7 U_{mf}$), la hauteur de la couche fluidisée est dépassée le 35% du lit, avec une hauteur de $H=35,5$ cm correspondre à une expansion de $H/H_{mf}=3,5$ (figure III.50).

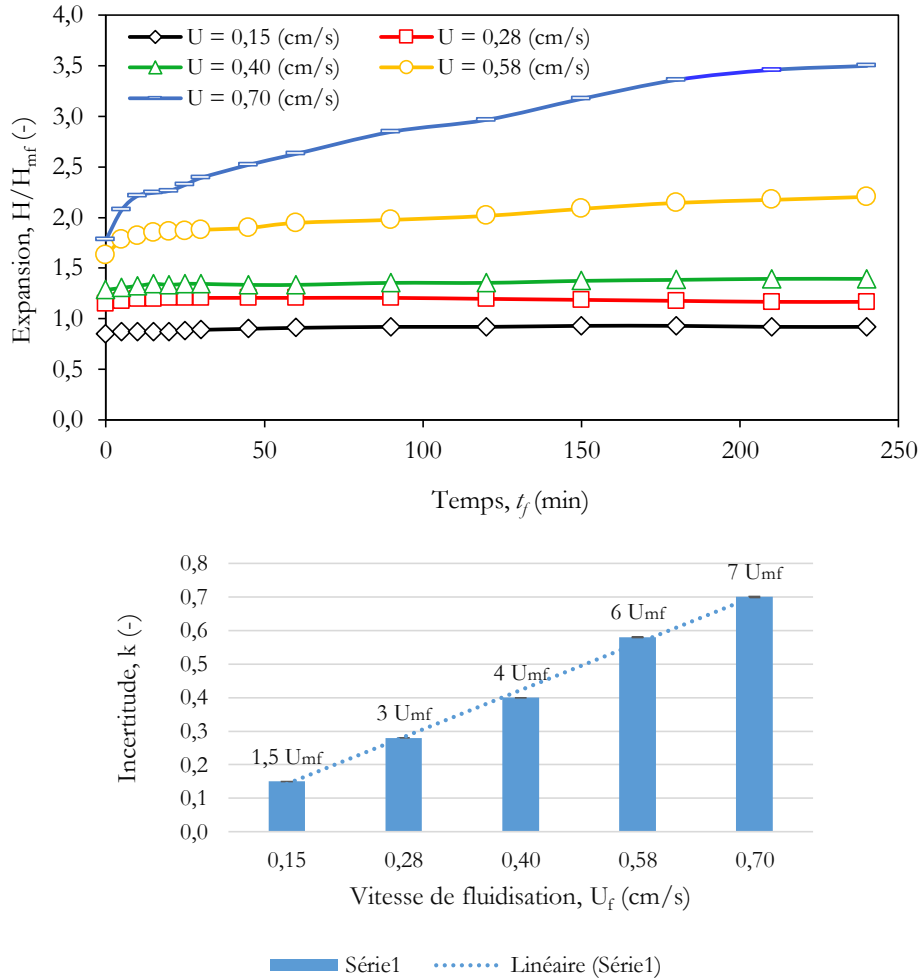


Figure III.50 – Évolution de l’expansion du lit en fonction du temps (Si-226, pH = 9,5, Ca/P=3).

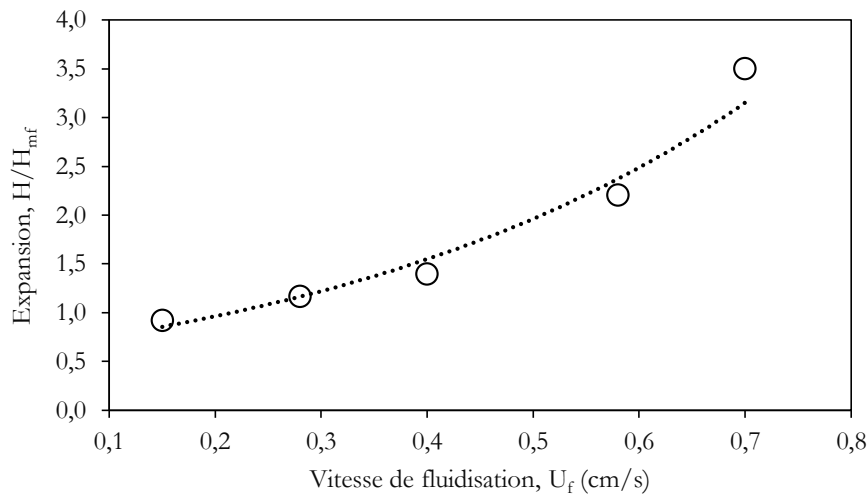


Figure III.51 – Évolution de l’expansion du lit en fonction de la vitesse du fluide (Si-226, Ca/P=3).

Par ailleurs, l’augmentation de la vitesse de fluidisation s’accompagne par une augmentation de la hauteur du lit et donc de l’expansion de lit pour une vitesse $3U_{mf}$ on a une

expansion de 1,1 et pour une vitesse de $7U_{mf}$ on a une expansion de 3,5 avec un écart type maximal de 0,011 une incertitude de 0,2, selon la relation suivante (figure III.51) :

$$H=60,65.e^{2,3711 U} \quad (III.10)$$

La précipitation du phosphate de calcium dépend fortement de la vitesse de la fluidisation et de la concentration des solutions de mélange.

III.7.10. Influence du *pH*

Nous avons réalisé des essais en dopant l'eau de robinet avec 10 mgP/L. La masse du sable utilisé est de 0,4 Kg, avec un diamètre moyen des particules 226 μm et la durée de l'essai a été maintenue à 4 heures pour chaque essai. Le *pH* de traitement a été varié de 9 à 10. Le *pH* de solution a été ajusté au *pH* voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par l'addition d'une solution tampon. On utilise l'hydroxyde de sodium sous forme d'une solution tampon avec le di-sodium hydrogénophosphate anhydre de sodium (*pH* de 10) ou le borax (*pH* de 9,5) ou le bicarbonate de sodium (*pH* de 9 et 9,25) (annexe A.6).

Les résultats représentés pour la figure III.52, montrent que le rendement en précipitation de PO_4 augmente rapidement, pour un *pH* compris entre 9 et 10, ensuite se stabilise pendant la durée de la réaction. Au-delà de 40 min de la réaction, l'influence du *pH* dans cet intervalle semble présenter un optimum pour un *pH* 9,25 environ. En effet le rendement dans ces conditions atteint 90%.

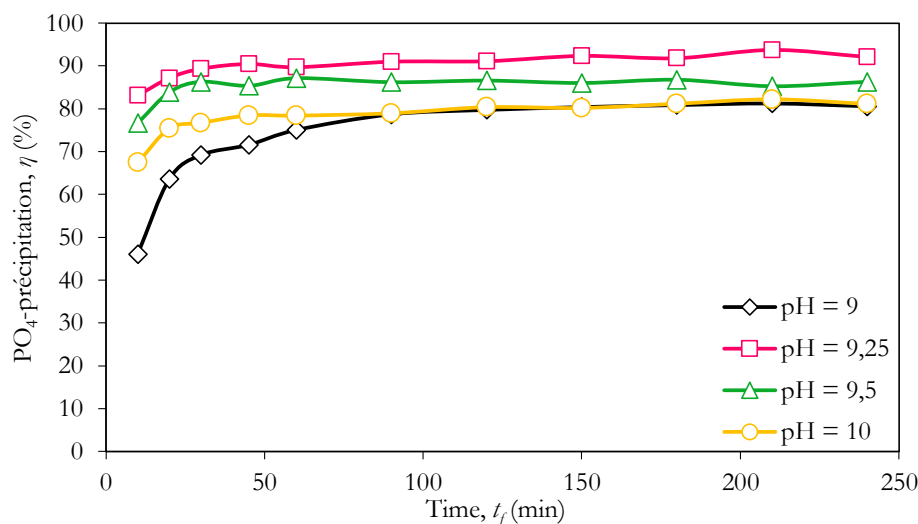


Figure III.52 – Évolution de rendement du lit en fonction du temps (Si-226, T=22 °C, Ca/P=3).

Pour un *pH* de 9,25 et $[\text{PO}_4] = 10 \text{ mgP/L}$, on a un rendement maximal de 90,17% avec un écart type maximal de 0,0591 et une incertitude de 0,1 (figure III.52).

Tableau III.11 : L'effet de « pH » sur les paramètres caractéristiques de l'eau à un rapport molaire Ca/P de 3, 22°C (concentration initiale en phosphate : 10 mgP/L).

pH	η (%)	H/H _{mf}	
		Initial	Final
9	73	1,58	1,71
9,25	90	1,58	1,68
9,5	85	1,58	1,65
10	78	1,66	2,01

L'augmentation de l'expansion du lit fluidisé est maximale pour un $pH = 10$, et le rapport de l'expansion est arrivera jusqu'à une valeur de 2 avec un écart type maximal de 0,0001 et une incertitude de 0,001.

Pour valider nos résultats expérimentaux, nous avons comparé les résultats mesurés du rendement avec celles obtenues par Seckler (1994) et Cabanes (2006) pour une concentration en phosphates de 50 mgP/L et une température de précipitation de 22 °C. Il y a peu de différence entre les résultats que nous avons obtenus et ceux déjà décrits dans la littérature [Seckler *et coll.*, 1994 ; Montastruc *et coll.*, 2003].

Tableau III.12 : Comparaison entre nos résultats de η (en %) et les résultats de Seckler (1996) et Cabanes (2006), pour un $pH=8$ à 10, 50 mgP/L et $T=22$ °C.

		pH					
		8	8,3	9	9,3	9,8	10,5
η (%)	Nos résultats	----	42	----	66	62	----
	Seckler (1996)	42	----	40	----	----	38
	Cabanes (2006)	60	----	60	----	----	40

L'augmentation du pH est évidente en ce qui concerne le rendement du lit, pour des pH égaux à 9,3, il y a une augmentation de 24%, mais cette valeur diminuée à 4% avec l'augmentation du pH (pH de 9,8).

L'augmentation de la valeur du pH de précipitation de 8,3 à 9,8 permet d'éliminer avec efficacité le phosphore contenu dans l'eau de robinet synthétisée. Toutefois, le rendement du lit augmente lorsque le pH augmente et une étape de filtration est nécessaire pour éliminer le solide en suspension qui s'est échappé de la colonne.

III.7.11. Influence de la température du lit sur la précipitation chimique

La température joue un rôle important dans les équilibres chimiques des phosphates de calcium ; des travaux menés par Cabanes (2006) ont montré que le travail avec des températures de précipitation supérieures à 20°C pour un pH donné favorisait la précipitation chimique de phosphate dans un réacteur à lit fluidisé. Les équilibres chimiques sont dépendants, entre autres, de la température comme un paramètre.

Afin d'étudier l'influence de la température sur le comportement de la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé, les conduites des trois solutions de mélange à l'entrée de la colonne de fluidisation sont placées dans un bain thermostaté dont la température est réglée à la valeur souhaitée. Nous avons donc choisi de réaliser des expériences avec une température variante de 20, 28, 34 et 38°C, pour un *pH* de 9 et un rapport molaire Ca/P égal à 3.

Les résultats reportés dans le tableau III.13 montrent que le rendement et le taux de conversion sont supérieurs à 91% pour les quatre températures de solution étudiées.

Tableau III.13 : L'effet de « T » sur les paramètres caractéristiques de l'eau à un rapport molaire Ca/P de 3, un *pH* de sortie égale à 9 (concentration initiale en phosphate : 20 mgP/L).

T (°C)	η (%)	χ (%)	H/H _{mf}	
			Initial	Final
20	91,0	99,64	1,63	2,25
28	94,6	99,63	1,45	1,63
34	94,3	99,22	1,43	1,70
38	94,0	98,33	1,56	1,69

Des expériences réalisées à 20 mgP/L ont montré que, la température de mélange des solutions a une influence sur le taux de conversion : plus qu'il est élevé, le taux de conversion est faible.

La diminution de la température de mélange a peu d'effet sur le taux d'expansion ; celui-ci est légèrement plus faible quand la température est égale à 28°C et la quantité de solide récupérée après 4 h est légèrement plus petite. Ceci correspond à un rendement du lit légèrement amélioré.

En résumé, nous pouvons dire qu'à 20 mgP/L, le doublement de la température des réactifs (de 20 à 38°C) améliore l'élimination du phosphate de 91% à 94%, et a peu d'effet sur les paramètres du procédé (taux de conversion, taux d'expansion...). Le précipité présente dans tous les cas un rapport molaire supérieur à 1,50.

Par ailleurs, il existe une différence dans le rapport molaire entre les valeurs estimées de Ca/P et les valeurs réelles expérimentales. Cette différence est liée à la cinétique d'évolution vers le composé le plus stable qui peut être relativement long. L'HAP est en général obtenue par l'évolution d'une phase intermédiaire amorphe dont la composition peut être variable et évoluée dans le temps.

Les résultats pour l'évolution du rendement de la précipitation chimique en fonction du temps à différentes températures sont montrés sur la figure III.53. Dans tous les cas, pour les

premières 30 minutes de chaque expérience est réalisée avec une tendance d'augmentation rapide par rapport au reste de l'expérience.

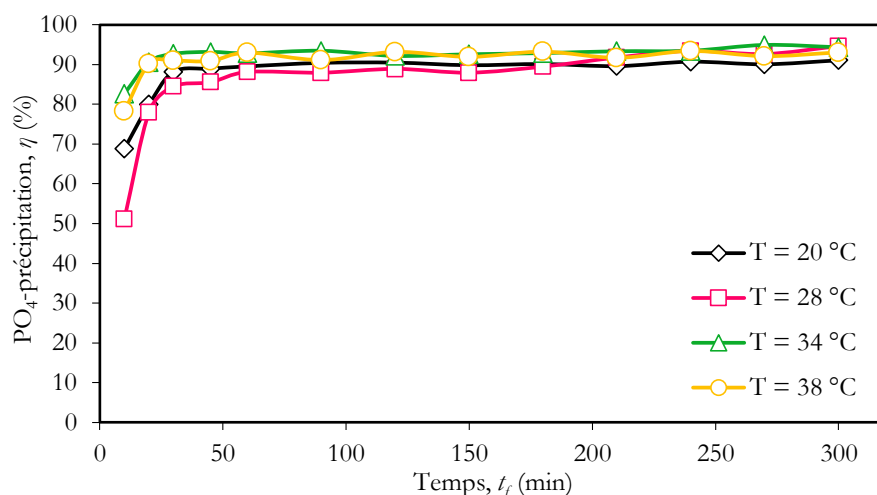


Figure III.53 – Évolution du rendement de la récupération de phosphates en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

Pour toutes les températures étudiées, les écarts relatifs sont satisfaisants ($E = 4,3\%$) et la valeur de l'incertitude est de 0,05.

L'augmentation de l'expansion du lit fluidisé est importante pour une température minimale de 20 °C , et le rapport de l'expansion est arrivera jusqu'à une valeur de 2,25 avec un écart maximal de 0,0003 et une incertitude de 0,002.

III.7.11.1. Caractérisation des particules de sable après précipitation

Afin d'observer l'effet de la température sur la composition du précipité sur la surface des particules au cours de la précipitation chimique. La taille des particules de sable, la distribution de taille des particules et la composition chimique ont été déterminées.

III.7.11.1.1. Analyses par MEB

Les analyses obtenues par le MEB sont représentées sur les images suivantes (figure III.54) :

L'observation au microscope électronique à balayage (figure III.54) confirme l'existence d'un dépôt à la surface des particules. L'augmentation de la température de la précipitation est favorable à l'enrobage des particules supports et conduite à la récupération acceptable du phosphate dans le lit.

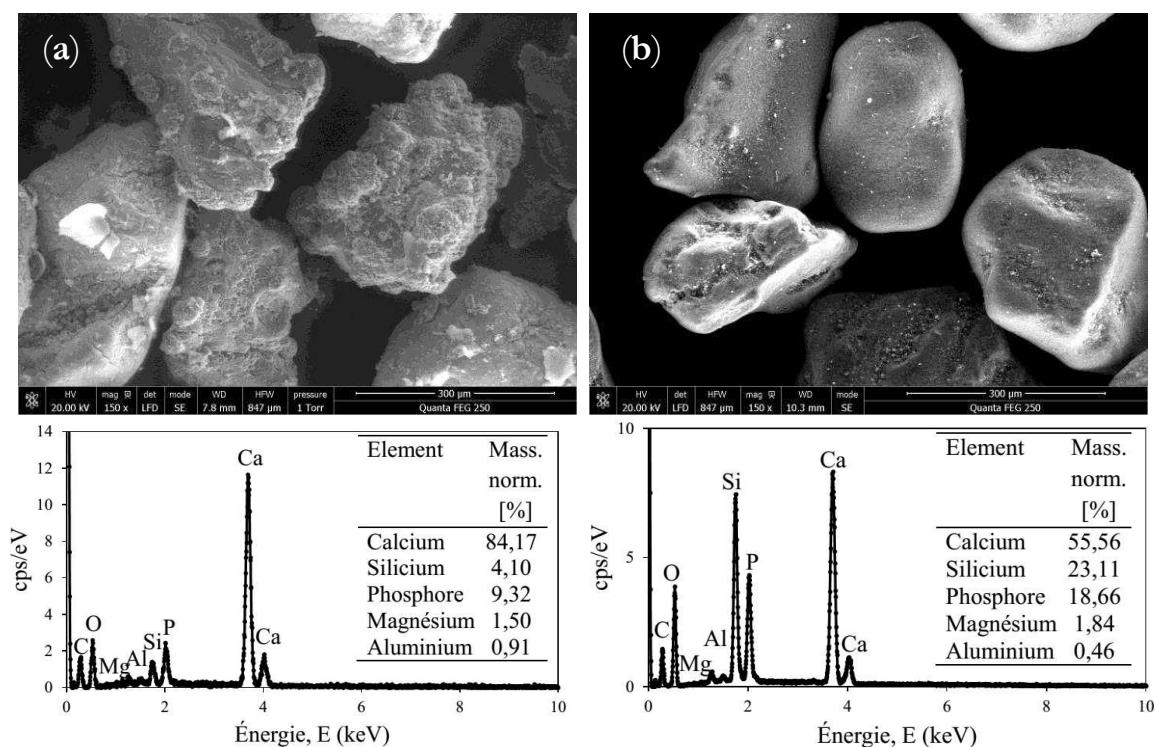


Figure III.54 – Images par MEB des particules de sable après précipitation (a) 20°C, (b) 38°C (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

Ces analyses ont montré que les concentrations du Ca, Mg et P augmentent, et la proportion de particules de taille comprise entre 10 et 100 μm ont également augmenté.

III.7.11.1.2. Analyses par FTIR

Les Spectres IR du solide précipité, pour les quatre températures, dégage les constatations suivantes :

- Une bande large et faible de 3500 à 3000 cm^{-1} est due peut-être à un groupement de la liaison O-H pour les différentes températures. Des carbonates sont présents dans le solide précipité à pH basique (bandes caractéristiques à 1420 et 1490 cm^{-1} sur le spectre IR). Leur présence peut conduire à une phase mal cristallisée (Rey, 1991).
- Un des pics caractéristiques du phosphate a été observé à 1407-1054 cm^{-1} .
- Un des pics d'absorption caractéristiques du HPO_4^{2-} [Gozalian *et coll.*, 2011] a été observé à 870-873 cm^{-1} .
- Les autres bandes ont été assimilées aux modes de vibrations par agitation des molécules d'eau (661 cm^{-1}).

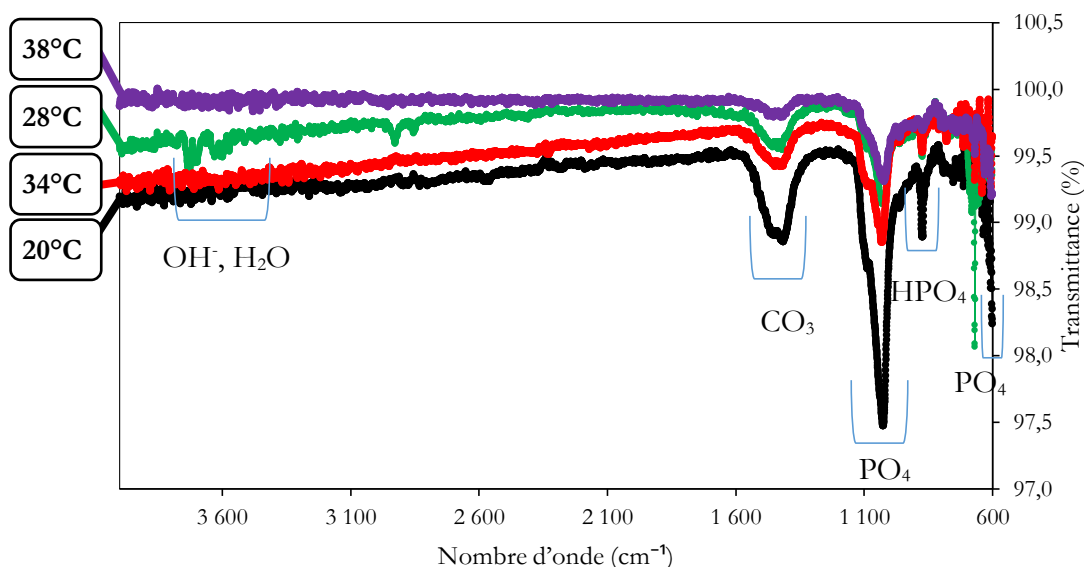


Figure III.55 – Spectre IR de solide précipité pour $T = 20, 28, 34$ et 38°C (20 mgP/L , Si-226 , $\text{Ca/P}=3$, $M=0,4 \text{ Kg}$).

Une augmentation de la température de 20 à 38°C s'accompagne d'une augmentation du rendement du lit, la quantité de fines particules qui s'échappe de la colonne décroît. En revanche, le taux de conversion démunie légèrement, ainsi que pour l'expansion du lit fluidisé. Pour une température de 38°C , la quantité de phosphate rejetée est inférieure à 1 mgP/L ce qui correspond à un taux de conversion supérieur à 98% .

- La composition chimique de la couche précipitée après séchage, à une température de 60°C , correspondant à un phosphate de calcium β -TCP conformé par IR. La liste complète des principaux modes de vibration du β -TCP observés sur la figure III.55 est présentée dans le tableau III.8.

III.7.12. Évaluation environnementale

L'objectif de cette évaluation est d'analyser l'efficacité de la précipitation chimique dans un réacteur à lit fluidisé sur l'environnement. Il s'agit de réaliser la précipitation chimique des phosphates en évitant de rejeter des composés capables de contaminer les eaux tels que le phosphate le calcium et le magnésium.

Pour cela dans un premier temps, nous nous sommes appuyés sur les résultats précédents de la précipitation chimique de ces substances en fonction du dernier paramètre examiné : la température. Les efficacités environnementales des trois substances (PO_4 , Ca et Mg) ont été déterminées, respectivement. Ainsi que le pH des solutions a été également défini pour les quatre cas étudiés (température de $20, 28, 34$ et 38°C). En deuxième temps, nous nous sommes appuyés sur les critères de la qualité de l'eau de l'Algérie et de l'Union européenne pour surveiller et évaluer la qualité des eaux.

Donc, le pH de solution, les concentrations de phosphate, de calcium et de magnésium à la sortie de la colonne de fluidisation et la température de précipitation sont les facteurs déterminants de l'efficacité environnementale de processus.

III.7.12.1. pH de solution

Le pH peut être un facteur important de corrosion des métaux dans les réseaux de distribution et la plomberie, mais il n'est pas directement préoccupant pour la santé. Vu la directive algérienne n° 11-219 du 12/06/2011 concernant les exigences de qualité des eaux destinées à l'alimentation en eau potable des populations, le pH d'eau est compris entre 6,5 à 9 pour traitement normal physique, chimique et désinfection. La figure III.56 montre la valeur moyenne de pH en fonction de la température des quatre cas étudiés.

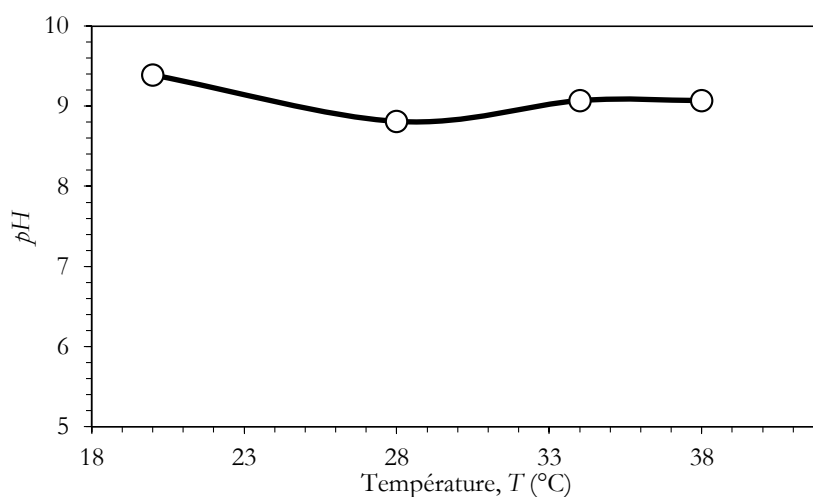


Figure III.56 – Évolution du pH en fonction du T de précipitation (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

Ainsi, l'augmentation de la température s'accompagne avec une légère diminution du pH .

Le pH est dominé par la concentration de la chaux. La valeur moyenne de pH dans les quatre solutions est de 9. La valeur est peu élevée, mais on peut la contrôler en gardant le même rapport molaire Ca/P de la solution et en diminuant la concentration de phosphate à traiter.

III.7.12.2. Influence de la température T

Nous avons décidé de suivre un changement d'échelle de température de la précipitation, afin que nous puissions avoir une image réelle de la façon dont l'efficacité de la précipitation chimique change à des températures proches de l'été et de l'hiver. Ainsi que, l'influence de la température de la précipitation sur la composition finale de la solution à la sortie de la colonne en fonction des concentrations de phosphate (PO_4), calcium (Ca) et magnésium (Mg). Sachant que, Ca et Mg ont été les principaux composants métalliques de différents types de polyphosphate. Le doublement de la température de la précipitation (de 20 à 38°C) améliore l'élimination du

phosphate de 91% à 94% et diminue le pH de 9,3 à 9. Une meilleure diminution de magnésium de 15 à 12 mgMg/L à la sortie de la colonne a été observée.

Vu la directive n° 11-219 du 12/06/2011, la température d'eau doit présenter à 25°C.

III.7.12.3. Taux de phosphate $[PO_4^{3-}]$

La figure III.57 montre la performance du lit en ce qui concerne l'élimination de $[PO_4^{3-}]$ pendant 5 heures de précipitation. Les concentrations de phosphates rejetées dans les quatre cas étudiés, T de 20, 28, 34 et 38°C, sont respectivement en moyenne de 2,1 ; 1,26 ; 1,33 et 1,47 mgP/L à la sortie de la colonne, avec un taux de récupération de 91,04 ; 94,61 ; 94,32 et 93,94 %.

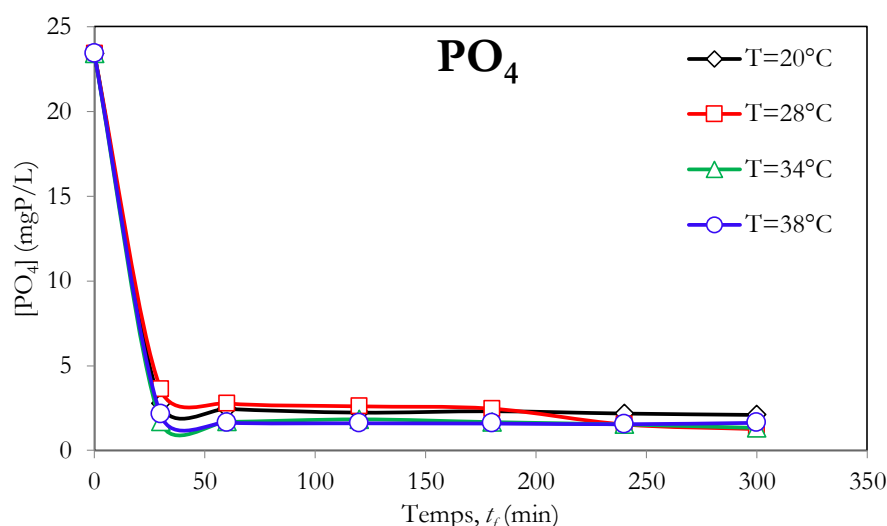


Figure III.57 – Évolution de la concentration de phosphates à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

Il est très important de mentionner que la concentration initiale de phosphate de l'eau de robinet mesurée est de : 2,46 mgP/L (tableau II.1).

Dans nos conditions d'exploitation, la quantité de phosphate rejetée est inférieure à 1,9 mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le lit fluidisé. Cette valeur est acceptable pour les normes algériennes. Pour les normes européennes, il nous faut un autre traitement pour les eaux destinées aux consommations humaines. Avec ce taux de réduction de 95%, on peut arriver à une concentration très satisfaisante inférieure au norme de phosphate dans l'eau potable de 0,1 mgP/L. Par ailleurs, pour éviter une deuxième opération de traitement, on peut travailler sur des concentrations de phosphate à l'entrée de la colonne inférieures à 5 mgP/L.

III.7.12.4. Taux de calcium $[Ca]$

En ce qui concerne le calcium, une réduction de 44% a été obtenue avec une T 38°C, et la précipitation est meilleure étant dans le lit avec T 20°C et T 28°C (45,8%).

La figure III.58 montre la performance du lit en ce qui concerne l'élimination de calcium à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps de précipitation. Une analyse

statistique a montré que l'élimination de calcium était plus efficace à une température de 28°C que dans une température de 20°C.

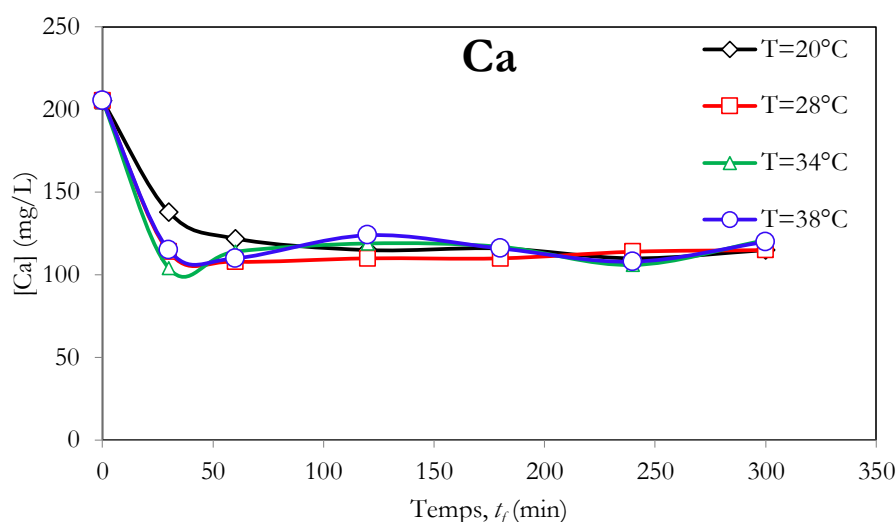


Figure III.58 – Évolution de la concentration de calcium à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

Les concentrations de calcium rejetées dans les quatre cas étudiés T de 20, 28, 34 et 38°C, sont respectivement en moyenne de 115 ; 115 ; 121 et 120 mgCa/L avec un taux de récupération de 44,01 ; 44,23 ; 41,29 et 41,78 %. Dans notre conditions d'exploitation, la quantité moyenne de calcium rejetée est inférieure à 118 mgCa/L. Vu la directive algérienne n° 11-125 du 22/03/2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine en Algérie, la limite de calcium est de 200 mg/L comme une valeur indicative de CaCO₃. D'après la directive de la communauté européenne n° 80-778 du 15/07/80, la limite de calcium rejeté est 100 mgCa/L. La concentration de calcium à la sortie du réacteur est plus élevée que dans les eaux potables. Dans ces conditions opératoire, la précipitation chimique ne permettrait pas de diminuer la concentration de calcium d'une manière significative, puisque la concentration initiale de calcium de l'eau de robinet représente 106 mgCa/L plus de 50% de calcium dans le lit fluidisé (tableau II.1).

III.7.12.5. Taux de magnésium [Mg]

En ce qui concerne le magnésium, une réduction de 47% a été obtenue avec une T 38°C, la précipitation est la plus médiocre étant dans le lit avec T 20°C et T 28°C (32,7%). Le magnésium présente une bonne élimination dans le lit. Une élimination de Mg supérieure à 24% a eu lieu dans tous les cas étudiés.

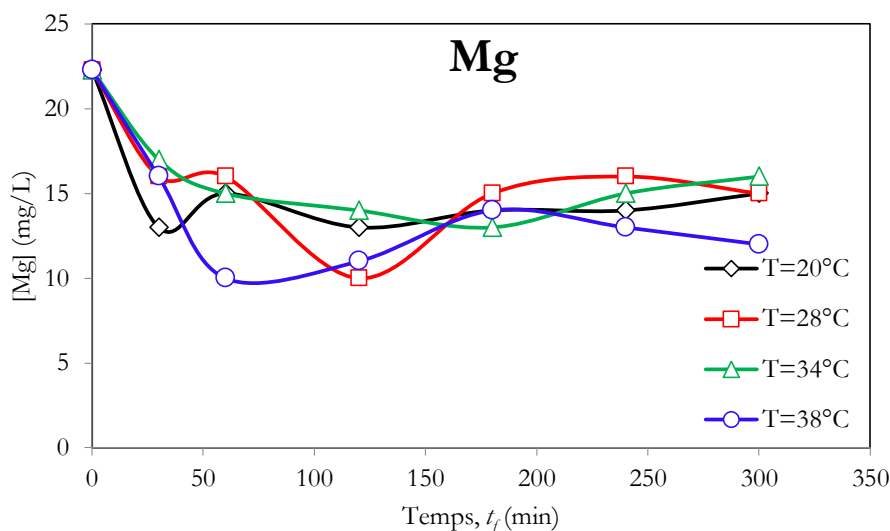


Figure III.59 – Évolution de la concentration de magnésium à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

La figure III.59 montre la performance du lit en ce qui concerne l'élimination de Mg en fonction du temps de précipitation. De même, une analyse statistique a montré que l'élimination de Mg est plus efficace à une température de 38°C qu'à une température de 20°C. Les concentrations de magnésium rejetées dans les quatre cas étudiés, T de 20, 28, 34 et 38°C, sont respectivement en moyenne de 15 ; 15 ; 16 et 12 mgMg/L avec un taux de récupération de 32,71 ; 32,71 ; 28,22 et 46,16 %.

Dans ces conditions d'exploitation, la quantité de magnésium rejetée est inférieure à 14 mgMg/L. Un indice plus positif aurait dû que la concentration de magnésium dans la sortie de FBR était plus faible que dans l'eau pure.

Il est très important de mentionner que la concentration initiale de magnésium de l'eau de robinet mesurée est de : 21 mgMg/L (tableau II.1). D'après la directive n° 80-778 du 15/07/80, le magnésium est limité par une concentration de 50 mgMg/L.

III.7.12.6. Traitement de l'effluent

La figure III.60 représente l'évolution de la récupération de phosphate en fonction du temps à partir de l'effluent à une température de 34°C.

Après le traitement de l'effluent dans les mêmes conditions opératoires (T34°C), on peut dire qu'on a un bilan positif pour tous les paramètres étudiés. Les concentrations de magnésium, de calcium et de phosphate rejetées, sont respectivement de 13 mgMg/L ; 100 mgCa/L ; 0,08 mgP/L.

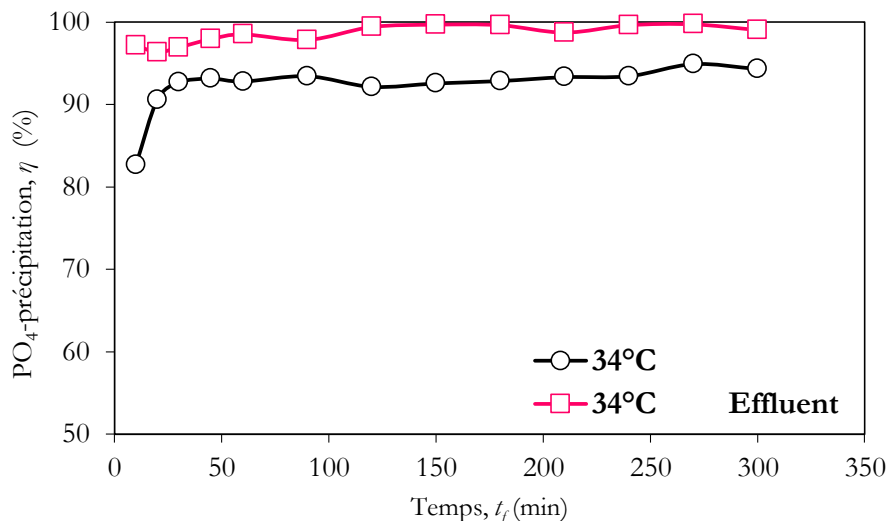


Figure III.60 – Évolution du rendement de la récupération de phosphates pour le premier et le deuxième traitement sur l'eau à traiter en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

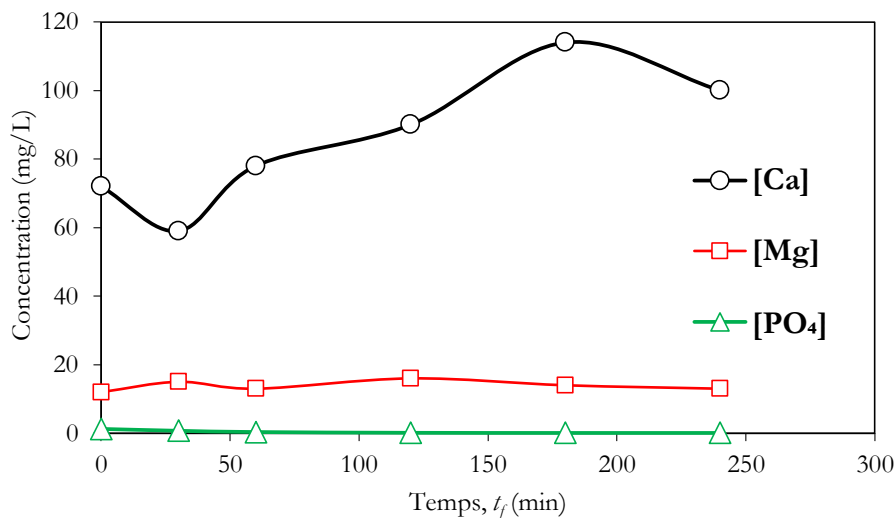


Figure III.61 – Évolution de la concentration de calcium, magnésium et phosphate de l'effluent à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps (20 mgP/L, Si-226, Ca/P=3, M=0,4 Kg).

Par l'utilisation du deuxième traitement, l'efficacité de la précipitation de PO_4 par la chaux est augmentée d'une manière significative de 94,3 à 99,6%, dès les premières minutes et jusqu'à 5 heures de précipitation. La concentration de 0,08 mg/L est très acceptable.

L'eau est dans les normes algériennes et européennes de la qualité des eaux potables, et il n'a aucun impact sur la santé et l'environnement.

III.8. LA PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES DANS UN RÉACTEUR À DOUBLE ENVELOPPE

Cette partie présente l'utilisation d'un réacteur à double enveloppe (RDE) avec le même principe et les mêmes conditions opératoires d'un réacteur à lit fluidisé. Différents points sont abordés : l'intérêt du procédé, la description de l'appareillage, l'étude de différents paramètres opératoires. Puis, le procédé en RDE sera mis en parallèle avec le procédé en lit fluidisé en ce qui concerne la précipitation de phosphates de calcium.

III.8.1. Technique expérimentale

La précipitation intervient lors du mélange de deux solutions aqueuses, l'une contenant le phosphate, l'autre contenant le calcium. Le calcium est apporté par la chaux Ca(OH)_2 pour ajuster à la fois la quantité de calcium disponible pour la précipitation et le pH. L'agitation à l'aide d'une hélice à l'intérieur du réacteur permet une bonne homogénéisation des solutions. Nous devons noter qu'elle peut cependant, selon la vitesse d'agitation, causer des risques d'attrition des particules.

III.8.1.1. Choix des paramètres opératoires

Le choix des paramètres expérimentaux a été effectué à partir des expériences qui ont été réalisées sur le réacteur en lit fluidisé décrit dans ce chapitre. Nous avons réalisé la précipitation chimique de phosphates sur des particules porteuses de sable à l'aide de la chaux « Ca(OH)_2 » dans un réacteur à double enveloppe avec les conditions opératoires suivantes :

- une solution synthétique avec une concentration de phosphate de 5, 10 et 20 mgP/L pour les deux régimes en continu et discontinu,
- $\text{pH} = 9,5$ ajustée par la solution tampon,
- un rapport molaire à l'entrée du RDE de $\text{Ca/P} = 3$,
- une masse de sable de 0,974 Kg,
- un diamètre moyen des particules de 226 μm ,
- une température ambiante de précipitation de 22°C (température de la salle).

La chaux est utilisée dans la précipitation dans le RDE. L'utilisation seule de Ca(OH)_2 permet d'obtenir des pH de précipitation comprise entre 7,5 et 11. Selon la quantité de calcium totale nécessaire (Ca/P de mélange) pour la précipitation de phosphates présents dans l'effluent et le pH de précipitation désiré, la solution est préparée en ajoutant la quantité nécessaire de la chaux. Dans le tableau III.14 sont reportées les valeurs de pH mesurées pour différents mélanges.

Tableau III.14 : Valeurs du pH de précipitation à l'intérieur du réacteur selon les différentes proportions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et pour 10 mgP/L.

[Ca] (g/L)	Ca/P	pH de solution de Ca	pH du mélange
0,120	0,5	11,5	7,9
0,478	2	11,94	8,7
0,718	3	12,1	9,06
0,956	4	12,2	9,26
1,434	6	12,32	9,62
1,912	8	12,45	9,8
2,390	10	12,57	9,92
2,868	12	12,62	10,10

Les autres paramètres expérimentaux ont été variés aussi : la concentration initiale de phosphate dans le mélange utilisé (5 mgP/L, 10 mgP/L et 20 mgP/L), la vitesse de l'agitation dans le réacteur (150 tr/min, 200 tr/min et 250 tr/min).

III.8.1.2. Description du réacteur à double enveloppe

Le réacteur est d'une forme cylindrique. Le volume du réacteur est de 10 L avec un diamètre intérieur de 19 cm. La solution contenue dans le réacteur est agitée au moyen d'une hélice dont le diamètre est égal à 1/5 du diamètre du cylindre, excentrée par rapport à l'axe vertical du réacteur et positionnée presque à la même hauteur que le lieu d'injection des réactifs.

La solution de calcium et de phosphate est amenée à la base du réacteur par l'intermédiaire des pompes péristaltiques utilisées avec le réacteur à lit fluidisé à partir de deux entrées dans le RDE (avec les mêmes débits), pour favoriser un bon mélange des solutions (figure III.62).



Figure III.62 – Photographie de l'ensemble de l'appareillage du procédé à double enveloppe.

La mise en marche du RDE s'effectue selon le protocole suivant :

- Placer le sable dans le RDE avec le même pourcentage en volume entre le solide et le liquide utilisé dans le FBR.
- La mise en marche des pompes péristaltiques selon l'ordre suivie dans les expériences précédentes avec le FBR.
- Lors de l'expérimentation, le pH et la température sont contrôlés en permanence. Un prélèvement à la sortie du réacteur est effectué dans un intervalle de 5 min pour la première demi-heure, de 10 min pour la deuxième demi-heure et de 20 min pour la dernière heure.
- L'expérimentation est arrêtée après 2 h de manipulation.
- La phase liquide est analysée à l'aide d'un spectrophotomètre.

III.8.2. Étude de l'influence des paramètres opératoires

Dans ce paragraphe, nous avons décrit l'influence de la concentration initiale du phosphate à l'entrée du réacteur à double enveloppe, ainsi que la vitesse de l'agitation dans le réacteur, et pour finir, nous avons comparé l'efficacité de la précipitation dans les deux réacteurs à lit fluidisé à double enveloppe.

III.8.2.1. Influence de la concentration en PO_4^{3-} sur le RDE

Afin de connaître l'influence de la concentration en PO_4^{3-} sur l'efficacité de la récupération de phosphates et le taux de conversion, il a été procédé à la variation de 5 mgP/L et 20 mgP/L.

Les expériences ont été réalisées à une température de 22°C pour un pH de précipitation égal à 9,4. Les résultats sont reportés dans le tableau III.15.

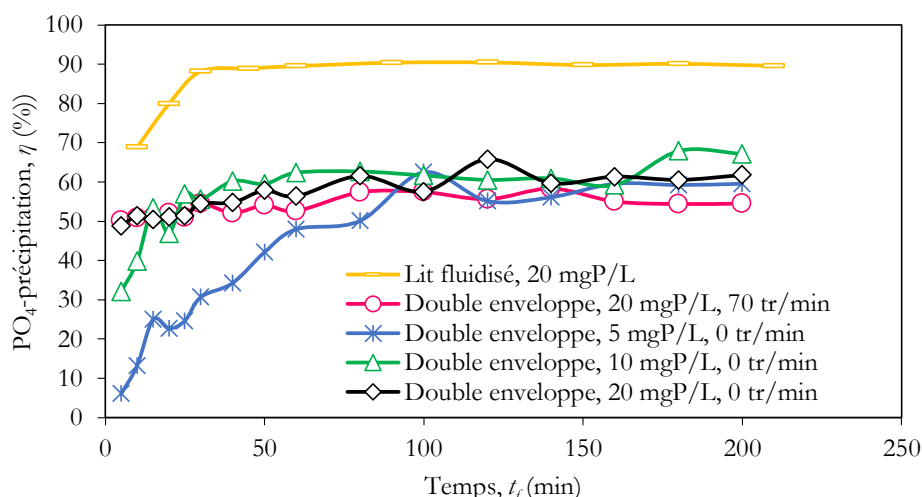


Figure III.63 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges fluidisés pendant 200 min, en fonction de: a) temps de précipitation, pour les différentes concentrations en PO_4^{3-} de 5 ~ 20 mgP/L, en utilisant le sable en grains ($T = 22^\circ\text{C}$, $\text{Ca}/\text{P}=3$, $\text{Si}-226$).

Tableau III.15 : Résultats concernant les paramètres de la phase liquide à la sortie de RDE pour un pH de 9,4, à 22°C, un rapport molaire de Ca/P égal à 3 et [PO₄] de 5 à 20 mgP/L.

[PO ₄] ₀ (mgP/L)	[PO ₄] _{rejeté} (mgP/L)	Rendement η (%)	Taux de conversion χ (%)
5	3,4	59	98,7
10	4,4	67	98,8
20	8,9	62	98,7

Ce tableau fait apparaître deux points importants :

- Quelle que soit la concentration initiale de phosphate à l'entrée du RDE, les paramètres concernant la phase liquide ou la phase solide restent inchangés. Par ailleurs, pour des concentrations en phosphate faibles (5 et 10 mgP/L) la quantité de phosphate rejetée après précipitation est de 4 mgP/L.
- Pour une concentration de 20 mgP/L, la concentration du phosphate à la sortie de RDE est égale à 8,9 mgP/L, l'efficacité de la précipitation est faible.

En tenant compte de l'ensemble de ces résultats, nous avons fait le choix pour toutes les expériences suivantes, d'utiliser le sel Na₂HPO₄ pour doper de l'eau en phosphates. Le pH de l'eau synthétique égal à 9,4.

III.8.2.2. Influence de la vitesse d'agitation dans le RDE

Nous avons étudié l'influence de la vitesse d'agitation pour une gamme de 150 à 250 tr/min. La concentration en phosphate dans le réacteur est égale à 10 mgP/L. La solution de calcium est préparée de telle façon que le rapport molaire Ca/P de mélange soit égal à 3. La température est fixée à 22°C (température de la salle). Le pH-mètre est étalonné pour chaque manipulation. La vitesse de l'agitation dans le RDE est variée de 0 ; 70 ; 150 ; 200 et 250 tr/min.

Les résultats obtenus et concernant l'effet de la vitesse de l'agitation sont reportés dans le tableau III.16.

Tableau III.16 : Résultats concernant les paramètres de la phase liquide à la sortie de RDE pour un pH de 9,4, à 22°C et Ca/P égal à 3 et une vitesse d'agitation de 0 à 250 tr/min.

Vitesse de l'agitation (tr/min)	Régime	[PO ₄] ₀ (mgP/L)	[PO ₄] _{rejeté} (mgP/L)	Rendement η (%)	Taux de conversion χ (%)
0	Continu	20	9,7	62	98,7
70	Continu	20	10,8	54,5	98,48
150	Discontinu	10	3,2	43,4	99,26
200	Discontinu	10	2	38,5	99,53
250	Discontinu	10	2,4	46,9	99,44

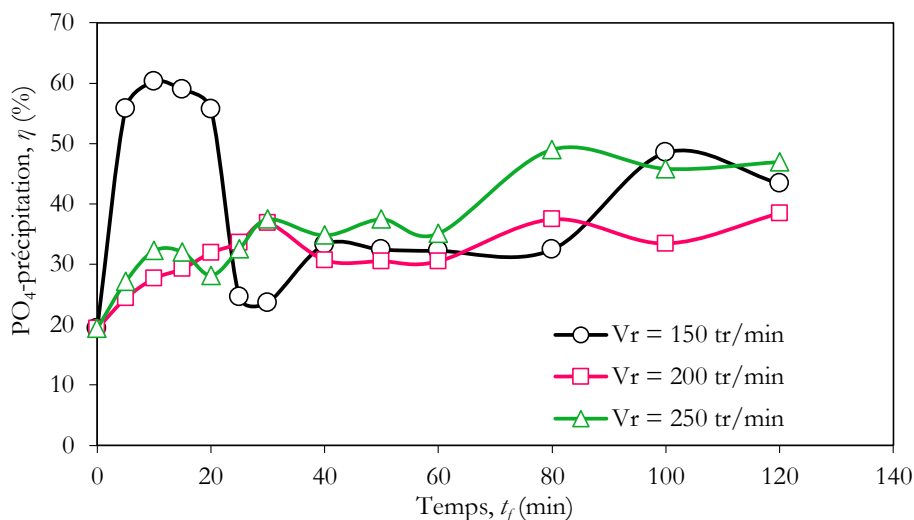


Figure III.64 – Efficacité d'élimination des phosphates dans les mélanges pendant 120 min, en fonction du temps de précipitation, pour les différentes vitesses d'agitation de 150 ~ 250 tr/min ($T = 22^{\circ}\text{C}$, $\text{Ca}/\text{P}=3$, $\text{Si}-226$ et $[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ mgP/L}$).

Nous avons représenté sur la figure III.64 l'évolution du rendement η de la précipitation chimique de phosphates dans le RDE en fonction du temps de fluidisation t_f , pour différentes vitesses d'agitation de 150, 200 et 250 tr/min.

Nous remarquons que pour les trois vitesses, il y a une augmentation légère du rendement de la précipitation dans 120 minutes de la manipulation, qu'il atteint jusqu'à 43,4% ; 38,5% et 46,9% respectivement.

III.9. LA PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES DANS UN RÉACTEUR À LIT FIXE

Pour une température de 22°C et un pH de 9,4, l'influence de la concentration de PO_4^{3-} dans un réacteur à lit fixe et à lit fluidisé a été étudiée.

La figure III.65 donne une indication de l'échange de la concentration de phosphates dans les mélanges en fonction du temps de précipitation, pour les deux lits de fluidisation fixe et fluidisé, en utilisant les particules de sable comme des particules porteuses.

Après le processus de la précipitation, la concentration de phosphates est augmentée de (68,86%) et (91,04%) jusqu'à (89,52%) et (99,94%), respectivement pour un lit fixe et un lit fluidisé après 30 minutes de manipulation.

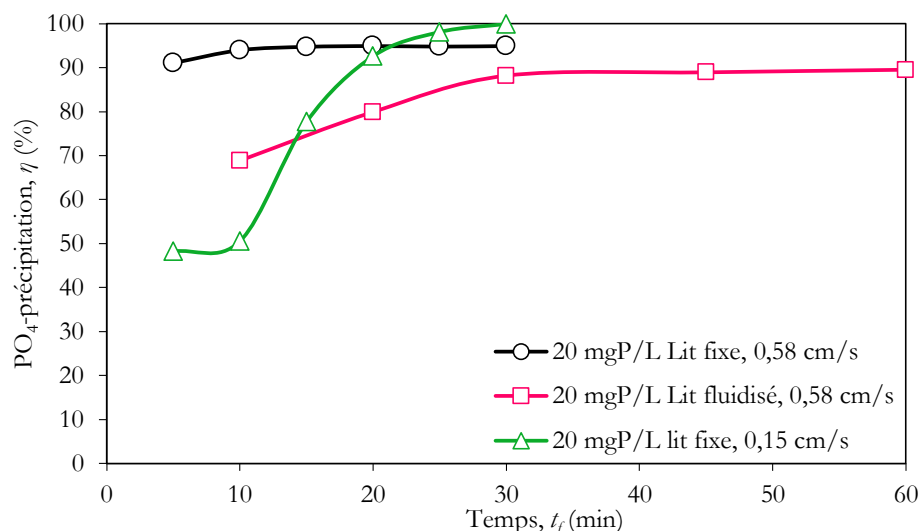


Figure III.65 – Efficacité de la récupération de phosphates dans les mélanges pendant 200 min, en fonction du temps de précipitation, pour les deux lits de fluidisation fixe et fluidisé, en utilisant le sable comme particules supports ($T = 22^\circ\text{C}$, $\text{Ca}/\text{P}=3$ et Si-226).

À la 30^{ème} minute de précipitation, 99,94% de phosphate a été récupéré dans le lit fixe à partir d'une concentration initiale de 20 mgP/L et une vitesse de 0,15 cm/s. Par ailleurs, dans les mêmes conditions opératoires pour un lit fluidisé la récupération de phosphates est arrivée à 91%.

III.10. CONCLUSION

Une évaluation hydrodynamique, cinétique, thermodynamique et environnementale de la précipitation chimique des phosphates dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été faite. Nos expériences ont montré que l'efficacité de la récupération de phosphate avec du sable et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fournit une alternative moins coûteuse avec une efficacité d'élimination plus élevée.

Ce travail nous a permis de valider et d'optimiser le procédé de la précipitation chimique des phosphates à travers l'étude de l'influence de différents paramètres opératoires, à savoir : la masse des particules porteuses (M), le diamètre des particules (d_p), le rapport molaire (Ca/P), la concentration de PO_4^{3-} , le pH de la solution, la vitesse de fluidisation (U_f) et la température (T).

L'efficacité d'élimination des phosphates de calcium dépend fortement de la masse et de la taille initiale des particules porteuses. L'augmentation de la masse des particules de support entraîne une augmentation de la surface totale disponible offerte, ce qui favorise l'augmentation de la précipitation chimique des phosphates. À une masse de 0,2 Kg et une concentration de phosphate de 10 mgP/L et un diamètre des particules de 267 μm (Si-267), l'efficacité de récupération de phosphate est de 31~58% et un rendement de 71~84% pour une masse de sable $M > 0,4$ Kg. Dans ce travail, la précipitation est limitée par une masse de sable égale à 0,4 Kg.

La diminution du diamètre moyen des particules entraîne une augmentation de la surface spécifique, ce qui favorise l'augmentation de la précipitation chimique des phosphates. Cela était dû à une écoprécipitation du phosphate sous forme de calcium de phosphates. À un diamètre moyen de particules de 407 μm ($[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ mgP/L}$, $\text{Ca/P} = 3$ et $M = 0,4 \text{ Kg}$), le rendement de la précipitation de phosphates est de 75 %. À un diamètre moyen de particules de 110 μm , dans les mêmes conditions opératoires optimales précédentes, le rendement de la précipitation de phosphates est de 90% et la concentration de phosphate à la sortie de la colonne est inférieure de 1 mgP/L.

Une corrélation (III.2) a été proposée pour la prédiction de la vitesse minimale de fluidisation des particules de sable, à partir de l'influence du diamètre des particules porteuses « d_p ». Comme suit :

$$U_{mf} = 0,0193e^{0,0066d_p} \quad R^2=0,9757 \quad E=9\%$$

Avec un rapport molaire d'entrée $\text{Ca/P} \leq 4$ et une concentration en phosphate de 10 mgP/L, l'efficacité d'élimination du phosphate de récupération est de 35~74%. Pour un rapport molaire d'entrée $\text{Ca/P} > 4$ le rendement est de 85~92%. Nos expériences ont montré que l'efficacité de la récupération de phosphate avec du sable et Ca(OH)_2 fournit une alternative moins coûteuse avec une efficacité d'élimination plus élevée. L'augmentation de l'efficacité d'élimination du phosphate a été accompagnée par une augmentation remarquable de 26% de diamètre moyen des particules de sable.

Une nouvelle corrélation (III.6) de la détermination de l'expansion à partir de la porosité du lit fluidisé peut être proposée pour le processus de précipitation, comme suit :

$$\frac{H}{H_{mf}} = 2,62 - 0,08 \left[2 \varepsilon^{-0,5} + 0,66 \varepsilon^{-1,5} + 0,4 \varepsilon^{-2,5} + 0,28 \varepsilon^{-3,5} + \varepsilon^{-4,5} - \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\varepsilon}}{1 - \sqrt{\varepsilon}} \right) \right] \quad E=10\%$$

Une évaluation hydrodynamique de la précipitation chimique des phosphates dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant Ca(OH)_2 a été faite. On trouve que la concentration de calcium affecte significativement la vitesse de fluidisation et la porosité du lit fluidisé.

Un excès de concentration de calcium est nécessaire pour atteindre une efficacité d'élimination élevée du phosphate. Basé sur un modèle thermodynamique utilisant PHREEQC v2.8, l'hydroxyapatite était le précipité dominant en phase solide dans $\text{pH} \geq 9$. SI par rapport à HAP augmente avec l'augmentation de Ca/P , suivant une relation logarithmique.

Avec une concentration en phosphate de 5 mgP/L et un rapport molaire d'entrée $\text{Ca/P} = 3$, l'efficacité d'élimination du phosphate de récupération est de 33~50% et un rendement de 69~91% pour une concentration en phosphate à l'entrée de 20 mgP/L à 22°C pendant 4 h.

On a observé que les distributions granulométriques pour les quatre cas étudiés : 5 ; 10 ; 20 et 30 mgP/L, confirment clairement qu'on a une augmentation du diamètre moyen des particules d_p finale à 25%. On trouve que la concentration en PO_4^{3-} affecte significativement la vitesse de fluidisation et la porosité du lit fluidisé.

Pour les données **cinétiques** sur le changement de la concentration de phosphates de 5 à 30 mgP/L, on peut constater que trois modèles cinétiques présentent un bon ajustement aux données expérimentales, mais le modèle de deuxième ordre est globalement meilleur.

Le pH et la vitesse de la fluidisation jouent un rôle important dans la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé provoquant la précipitation à des degrés différents.

Les résultats obtenus dans le cadre de l'**évaluation environnementale** ont montré une hausse assez généralisée de la qualité des eaux des quatre cas étudiés. L'étude de pH, la variation de température et l'application aux exigences de qualité des eaux ont permis d'appréhender la qualité des eaux. Le premier et le deuxième traitement, de mêmes solutions, par précipitation chimique a montré une grande efficacité à l'aspect environnementale et sanitaire (**100%**), et peut apporter par la suite des avantages au secteur de traitement des eaux.

Jouant sur la nature des particules porteuses utilisant le charbon actif. Le rendement de la précipitation chimique est arrivé à une valeur maximale de **100%**.

Le rendement de la précipitation chimique est arrivé à une valeur maximale de **100%** dans le lit fluidisé pour une vitesse de fluidisation $U_f = 0,4$ cm/s (20 mgP/L ; $T = 22^\circ\text{C}$; Si-226 ; pH=9,5 et Ca/P=3).

Une comparaison a été effectuée entre le procédé en FBR et le procédé en RDE et le lit fixe, qui a permis entre autres de mettre en évidence le rôle joué par la concentration du phosphate à la fois dans le lit fluidisé et dans le RDE sur le phénomène de précipitation. Le rendement de la précipitation chimique est arrivé à une valeur maximale de **100%** dans le lit fixe pour les conditions suivantes : 20 mgP/L ; $T = 22^\circ\text{C}$; Si-226 ; $U_f = 0,15$ cm/s ; pH=9,4 et Ca/P=3.

Les analyses MEB et FTIR ont montré que le précipité a un rapport molaire supérieur à 1,5 et une composition chimique proche de celle du TCP.

Le chapitre prochain sera consacré à l'utilisation du réacteur à lit fluidisé combiné avec un ultrason pour deux concentrations différentes de phosphates 10 et 80 mgP/L.

Chapitre IV

Effets de l'ultrason sur la précipitation chimique de phosphates de calcium en lit fluidisé

Chapitre IV

EFFETS DE L'ULTRASON SUR LA PRÉCIPITATION CHIMIQUE DE PHOSPHATES DE CALCIUM EN LIT FLUIDISÉ

IV.1. INTRODUCTION

La propagation de l'onde ultrasonore dans un milieu liquide donne lieu à des effets induits, mécaniques et chimiques, dont peuvent tirer avantage de nombreuses applications : nettoyage, activation de réactions chimiques, mais également dispersion en milieu hétérogène. Néanmoins peu de travaux fondamentaux ont été menés dans les milieux hétérogènes pour apporter une compréhension des phénomènes mis en jeu.

L'idée centrale de ce chapitre est d'évaluer l'effet des ondes ultrasonores sur la production de phosphates de calcium par précipitation chimique à l'aide de la chaux dans un système liquide solide. D'une part, à partir de l'étude de l'influence de la puissance ultrasonore sur l'efficacité de la récupération de phosphates de calcium, à savoir le rendement et la conversion, et d'autre part, l'évaluation du comportement hydrodynamique de la précipitation chimique de phosphates à travers la détermination des différents paramètres hydrodynamiques. Ainsi que, les caractéristiques physicochimiques des particules de phosphates de calcium, notamment : la taille et la sphéricité, la densité et la distribution granulométrique.

Pour ce faire, il a été utilisé des ondes ultrasonores de 20 kHz de fréquence et une puissance variant de 0 à 130 Watts avec le même réacteur à lit fluidisé utilisé précédemment.

La précipitation a été effectuée toujours avec un mélange liquide de dihydrogénophosphate de sodium anhydre (Na_2HPO_4) et de la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Le sable est utilisé avec un diamètre moyen de 226 μm et une surface spécifique de 100 cm^2/g . Une méthodologie de mesures par prélèvements est employée pour permettre de faire le lien entre les

propriétés physico-chimiques des particules précipitées et les différentes caractéristiques de l'ultrason.

L'objectif de cette partie consiste en l'optimisation du procédé de récupération des phosphates à l'aide de la chaux dans un lit fluidisé sanies à une radiation ultrasonore. Cette étude se positionne donc clairement dans l'objectif de maîtriser et d'optimiser le procédé de précipitation chimique de phosphates, et de développer un procédé ultrasonore à l'échelle du pilote de laboratoire permettant de coupler les effets physiques et chimiques, induits par la cavitation, afin d'y réaliser des modifications chimiques des produits induits dans le réacteur sous irradiation ultrasonore.

IV.2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

IV.2.1. Produits et réactifs

Dans ce travail, l'influence de l'ultrason de basses fréquences sur l'efficacité de la précipitation chimique de phosphate en lit fluidisé a été étudiée. Différents paramètres ont été optimisés à des conditions relatives à la précipitation chimique de phosphates de calcium dans le chapitre III ($pH=9$; $Ca/P=3$; Si-226 ; $U_f=0,58$ cm/s ; $T=22^\circ\text{C}$; $M_p=0,4$ Kg ; $t_f=240$ min).

Dans le procédé, on a suivi la même procédure utilisée dans le chapitre précédent avec l'allumage de l'ultrason au commencement de la précipitation.

Des solutions expérimentales ont été préparées à partir des produits chimiques suivants : NaH_2PO_4 (Verbièse - France) pour fournir des ions phosphate, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Verbièse - France) pour fournir des ions calcium, et NaOH (Verbièse - France) pour ajustement du pH. La solution de phosphate utilisée est synthétisée avec une teneur totale de 10 et de 80 mgP/L d'eau de robinet.

IV.2.2. Matériaux utilisés

Un réacteur à lit fluidisé (FBR) de 5 cm de diamètre et de volume de 3 L a été utilisé (figure IV.1). Le débit adopté est de 36 L/h. Un ultrason d'une puissance maximale de 130 W et une fréquence 20 kHz a été combiné avec le FBR (figure IV.1).

Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit continu et une température ambiante de 22°C . La colonne est remplie de particules de sable en tant que support de substances précipitées pour chaque essai. Le diamètre moyen du sable est de 226 μm , dénoté : Si-226. La densité moyenne du sable est de 2,65.

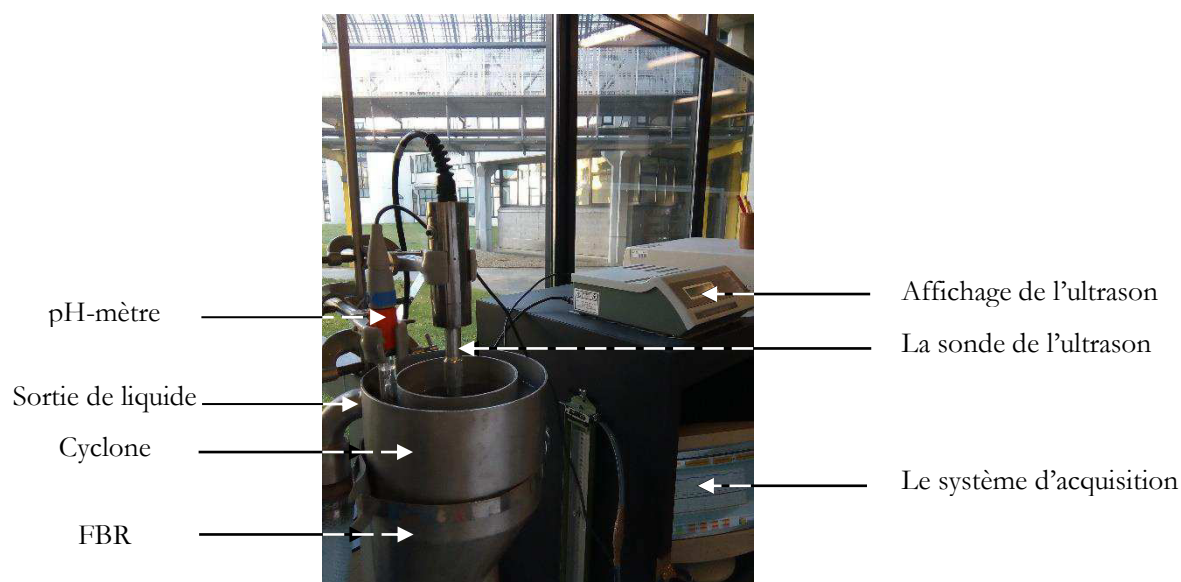


Figure IV.1 – La sortie du réacteur combiné avec l'ultrason.

La durée d'une expérimentation a été fixée à 4 h. À la fin de l'expérience, la couche des particules du sable a été traitée à 600°C. La concentration de phosphate à la sortie de la colonne est effectuée par la mesure de l'absorbance à 882 nm par spectrophotométrie UV-Visible. Le tableau suivant regroupe les paramètres opératoires utilisés.

Tableau IV.1 – Les paramètres opératoires utilisés.

Concentration de l'eau en phosphore	10 et 80 mgP/L
Concentration de l'eau en phosphate	0,00032 et 0,0026 mol/L
Concentration en Ca(OH) ₂	0,0097 et 0,0775 mol/L
Concentration en NaOH	0,005 mol/L
Débit de l'eau dosée par le phosphate	30 L/h
Débit de Ca(OH) ₂	3 L/h
Débit de NaOH	3 L/h
Masse de particules porteuses	400 g
Température	22°C
<i>pH</i>	9,5

IV.2.3. Méthode expérimentale

Selon la nature et la complexité des phénomènes envisagés, nous avons développé deux démarches différentes. Dans le premier cas, nous avons adopté une démarche expérimentale pour optimiser l'efficacité de la précipitation chimique des phosphates de calcium à travers la variation de la puissance ultrasonore de 3 à 60 W et deux concentrations 10 et 80 mgP/L, ainsi que le temps de précipitation, la vitesse de fluidisation. Par ailleurs, la variation de la puissance ultrasonore dans la même manipulation, l'allumage de l'ultrason dans des intervalles précis. Dans le deuxième cas, concernant l'influence des ondes ultrasonores sur les différentes couches des particules porteuses. La distribution granulométrique dans le lit des particules de sable enrobées a

été déterminée de la manière suivante : à partir d'un état de précipitation finale, l'arrivée des liquides est coupée et après 10 min la couche précipitée est divisée en trois sous-couches ayant chacune une hauteur de 5 cm. À partir de la couche supérieure, chaque masse est soutirée et analysée par granulomètre laser *MASTERSIZER 2000* après le séchage à une température de 600°C pendant 24 heures. Ainsi, nous avons déterminé la taille et les caractéristiques morphologiques de chacune de ces sous-couches ont été examinées par morpho-granulométrie.

IV.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.3.1. L'effet de la puissance de l'ultrason sur l'efficacité de la récupération du phosphate

La figure IV.2 représente l'évolution du rendement final de la récupération du phosphate en fonction de puissance de l'ultrason utilisée pour les deux concentrations initiales de phosphate 10 et 80 mgP/L. En distinguant deux régimes, le premier (I) correspondant aux faibles puissances de l'ultrason de 2 à 11 W. Il y'a une augmentation assez bien du rendement avec une valeur maximale finale de 84% avec 11 W et 10 mgP/L et un rendement de 88% pour la deuxième concentration de 80 mgP/L avec une puissance de 3 W. Le deuxième régime (II) représente une diminution légère de l'efficacité pour 10 mgP/L et la valeur minimale est tirée à P=22 W, avec un rendement de 79,8% (figure IV.2). Pour la deuxième configuration de 80 mgP/L, avec l'augmentation de la puissance ultrasonore résulte par une diminution remarquable du rendement de la récupération de phosphate et la valeur finale est de 58%.

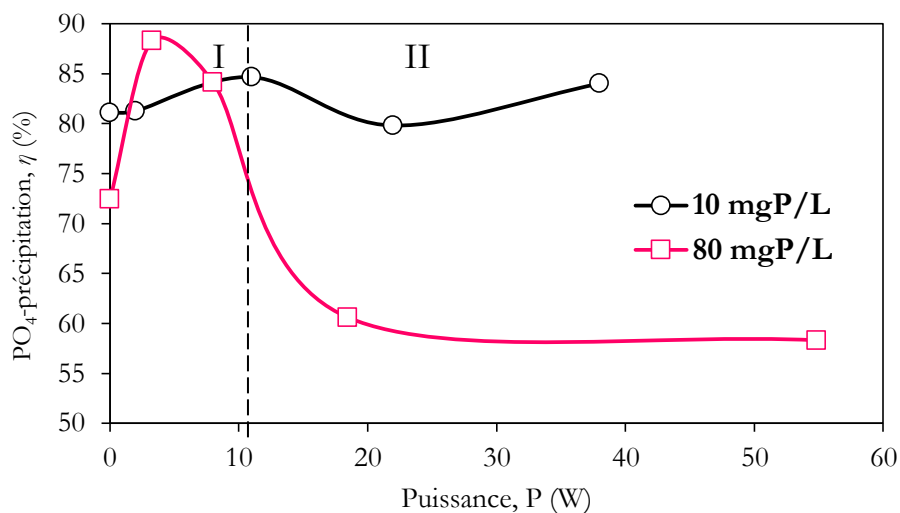


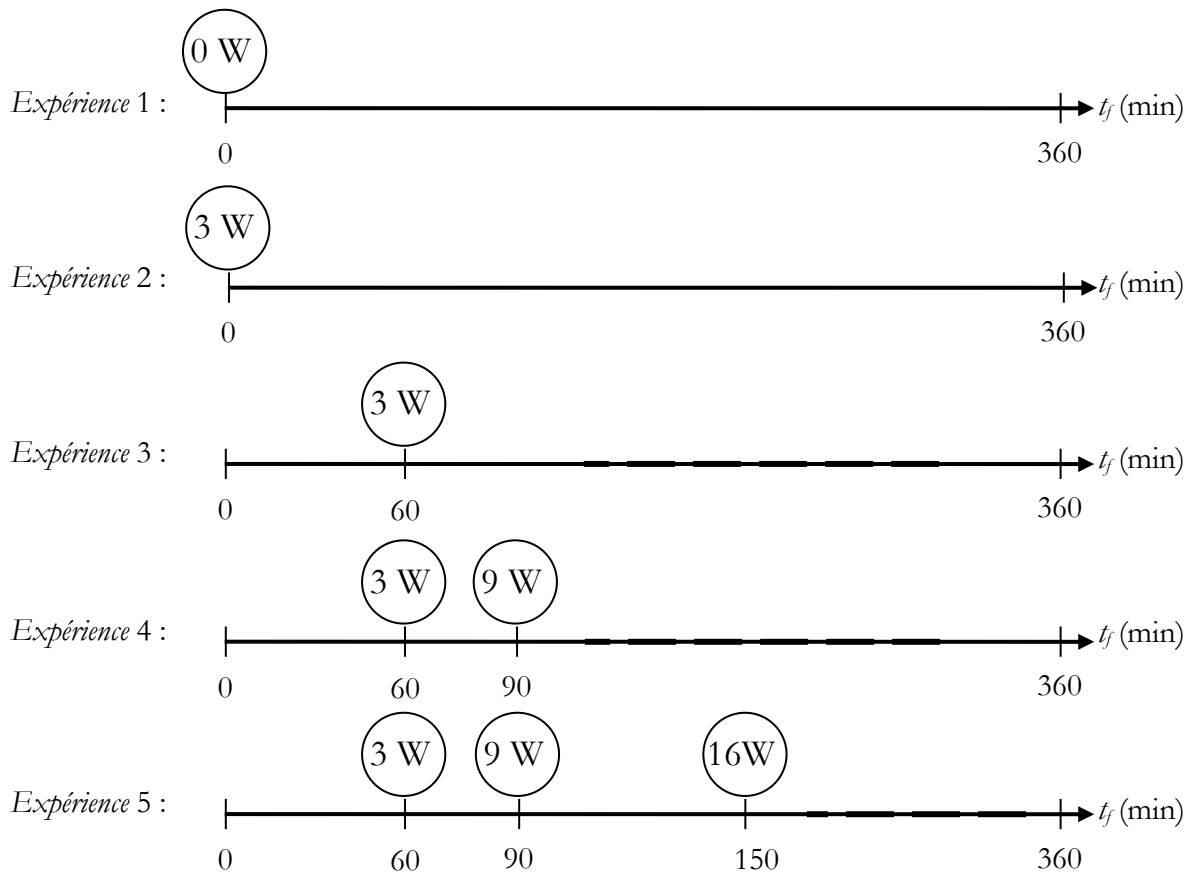
Figure IV.2 – Évolution de rendement du lit fluidisé en fonction de la puissance ultrasonore pour les différentes concentrations de phosphate 10 mgP/L et 80 mgP/L (pH = 9,5, Si-226, M = 0,4 Kg).

Pour une concentration de phosphate de 80 mgP/L, on a un rendement instantané instable avec l'augmentation du temps. La précipitation de phosphate est sensible à la variance de la puissance ultrasonore. Par ailleurs, l'utilisation de l'ultrason avec des valeurs faibles de la

puissance de 0 à 11 W est plus bénéfique pour la récupération de phosphates. Il a été montré que l'augmentation de la puissance ultrasonore favorise l'efficacité de la récupération de phosphates de calcium jusqu'à une valeur critique au-delà de laquelle l'augmentation de la puissance ultrasonore produit l'effet inverse (figure IV.2). Ainsi, l'augmentation de l'efficacité résulterait d'un équilibre entre les deux effets opposés de la puissance et le diamètre moyens des particules de sable enrobées et le taux de rendement maximum serait déterminé par une valeur critique de puissance de l'ultrason. La précipitation chimique de phosphates de calcium en lit fluidisé combiné avec l'ultrason pour une concentration de 80 mgP/L a permis de relever une valeur critique de puissance de 3 W. Par contre, elle est de 11 W lors de la précipitation à une concentration de 10 mgP/L.

IV.3.2. L'effet de changement de la puissance de l'ultrason au cours de la manipulation sur l'efficacité de la récupération du phosphate

Afin d'examiner l'influence du moment de démarrage de l'ultrason et de la puissance ultrasonore sur l'efficacité de la récupération de phosphates de calcium et l'expansion du lit fluidisé. Nous avons réalisé cinq expériences pour une concentration de 80 mgP/L, et on a changé la puissance de l'ultrason pour chaque manipulation selon le plan suivant.



La figure IV.3 représente l'efficacité de la récupération de phosphates en lit fluidisé (η) en fonction du temps de précipitation avec et sans ultrason aux puissances ultrasonores : 0 W à 0 min, 3 W à 60 min, 3 W à 0 min, 9 W à 90 min et 16 W à 150 min).

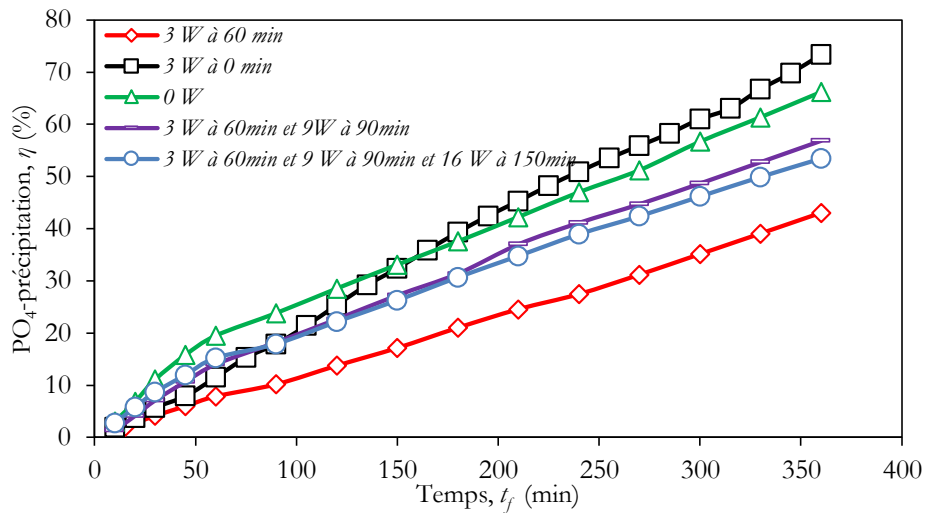


Figure IV.3 – Évolution de l'efficacité de la récupération de phosphates en lit fluidisé en fonction du temps avec et sans ultrason à différentes puissances ultrasonores ($d_p=226 \mu\text{m}$, $\text{pH}=9,5$, $\text{Ca}/\text{P}=1$, $T=22^\circ\text{C}$, $M=0,4 \text{ Kg}$).

Les résultats obtenus pour cette série ont ainsi montré que :

- Le processus de la précipitation est plus efficace en absence de l'ultrason pendant les 60 premières minutes avec un rendement cumulé de 20%.
- Nos expériences confirment aussi que l'augmentation de la puissance ultrasonore faite à mesure de temps de précipitation accompagnée par une augmentation du phosphate à la sortie de la colonne c'est-à-dire de diminuer l'efficacité de la récupération de phosphate en lit fluidisé.
- L'efficacité du procédé de précipitation peut être améliorée de manière optimale lorsque l'ultrason est conduit dans les solutions avant l'étape de nucléation.

IV.3.3. L'effet de la puissance de l'ultrason sur le comportement hydrodynamique de la précipitation chimique de phosphates de calcium

Avec une valeur variante de la puissance de 0 à 60 W, nos expériences confirment l'influence des ondes ultrasonores sur le comportement hydrodynamique de la précipitation chimique de phosphates.

10 mgP/L

La figure IV.4 (a) représente le tracé H/H_{mf} en fonction de la puissance ultrasonore (P) pour une concentration de 10 mgP/L. On observe clairement qu'on a toujours une augmentation

de l'expansion du lit pour les cinq cas considérés indiquant que la précipitation a lieu, à l'exception du dernier cas (38 W). Pour une puissance de 38 W l'ultrason a un effet négatif sur la précipitation chimique de phosphates, elle augmente l'échappement des fines particules et empêché le calcium de phosphates de se développer sur les particules de sable.

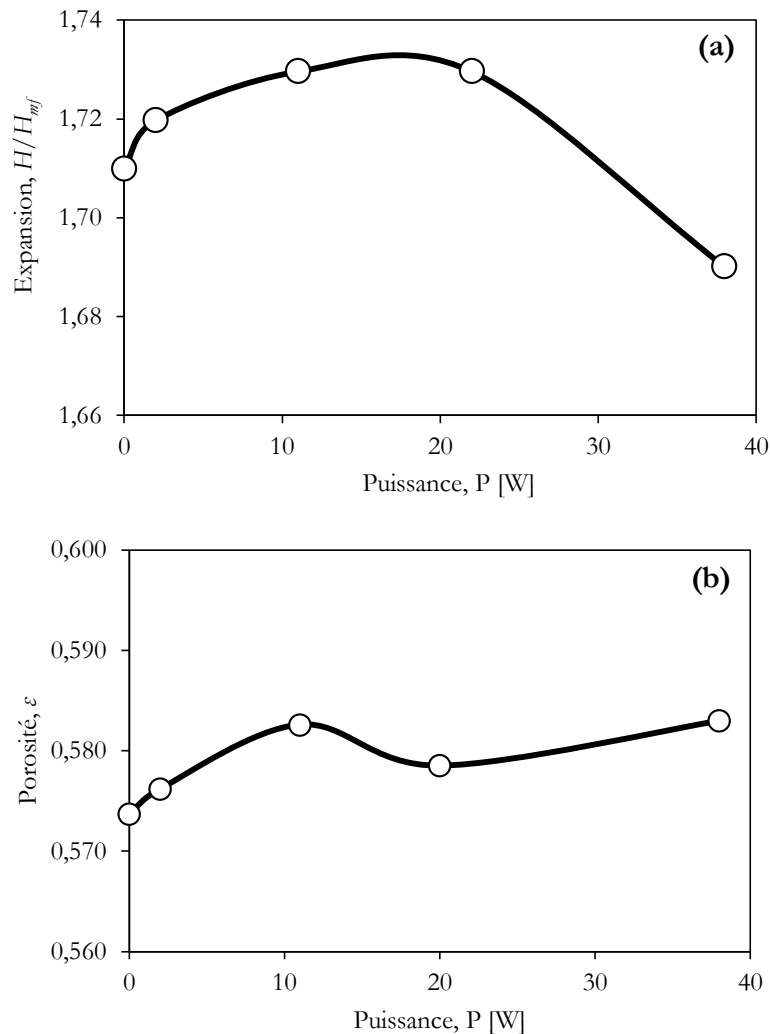


Figure IV.4 – Évolution de l'expansion du lit (a) et la porosité (b) en fonction de la puissance ultrasonore ($d_p = 226 \mu\text{m}$, $\text{pH} = 9,5$, $\text{Ca}/\text{P} = 3$, $T = 22^\circ\text{C}$, $M = 0,4 \text{ Kg}$, 10 mgP/L).

La figure IV.4 (b) représente l'augmentation légère de la porosité en fonction de la puissance ultrasonore avec l'augmentation de diamètre moyen de mélanges des particules fines et grosses. La porosité augmente légèrement dans cet intervalle de puissance (0 – 38 W).

80 mgP/L

Pour une concentration de phosphate de 80 mgP/L (3 W) : la quantité de phosphate rejetée est 9 mgP/L et le précipité est entièrement retenu dans le lit fluidisé. Le phénomène de la précipitation s'accompagne d'une expansion de la couche du lit et donc d'une augmentation de la

hauteur du lit. Une expansion plus élevée de 6 a été observée avec les solutions traitées par ultrasons à une puissance faible de 3 W, ceci est confirmé sur la figure IV.5.

La figure IV.5 représente l'évolution du tracé H/H_{mf} en fonction de la puissance ultrasonore pour une vitesse du liquide constante à 0,58 cm/s. On observe clairement qu'on a toujours une augmentation de l'expansion du lit en fonction du temps pour les cinq états considérés, indiquant que la précipitation a lieu.

Pour la valeur finale de l'expansion pour les cinq valeurs de la puissance 0 ; 3 ; 8, 20 et 60 W sont de : 6,37 ; 5,97 ; 5,68 ; 4,77 et 4,97, respectivement. Avec une incertitude moyenne de 0,2 et un écart type de $0,42 \cdot 10^{-2}$.

Il apparaît donc que l'approche fondamentale et globale de la relation entre l'hydrodynamique et la formulation est un travail extrêmement complexe.

Par ailleurs, pour avoir l'influence de temps de l'allumage de l'ultrason et de la puissance ultrasonore sur l'efficacité de la récupération de phosphates de calcium et l'expansion du lit fluidisé, cinq expériences ont été réalisées.

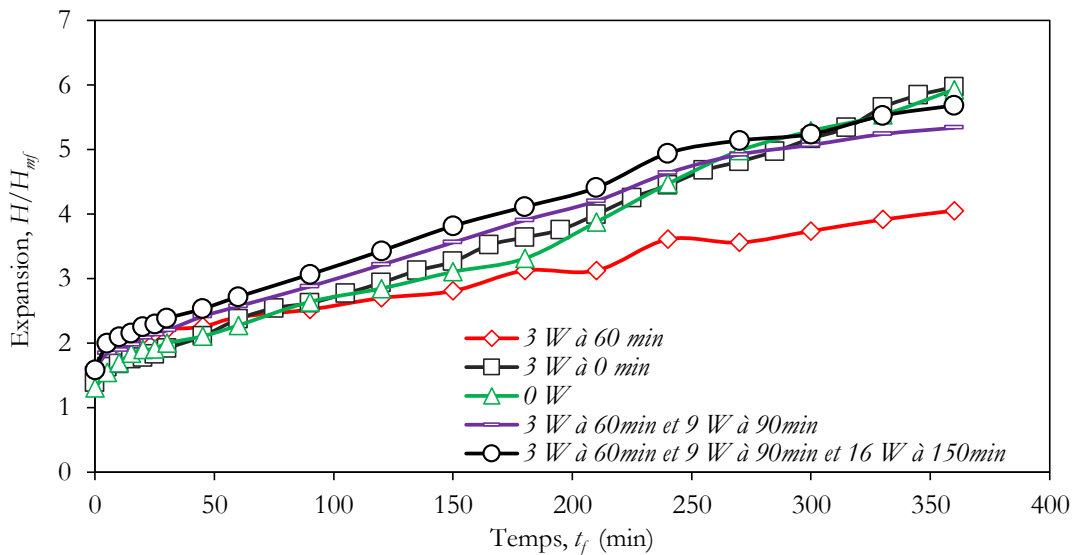


Figure IV.5 – Évolution de l'expansion du lit en fonction du temps avec et sans ultrason à différentes puissances ultrasonores (Si-226, pH=9,5, Ca/P=1, T=20°C, M=0,4 Kg).

- Une augmentation de la puissance à 9 W s'accompagne d'une diminution du rendement du lit, la quantité de fines qui s'échappe s'accroît.
- Pour une puissance égale à 3 W le phosphore rejeté est inférieure à 9 mg P/L.
- Pour l'expansion du lit est resté très élevé, autour de 4 à 6.

IV.3.4. L'effet de la puissance de l'ultrason sur les caractéristiques physicochimiques des particules porteuses en lit fluidisé

Pour une concentration de 80 mgP/L et à une température ambiante (22°C), la distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation confirme que le diamètre moyen des particules d_p est augmenté avec 23%, pour le deuxième cas étudié : 3 W. L'augmentation de diamètre moyen des particules signifie une surface d'adsorption et d'affinité en plus pour les ions de phosphate.

La figure IV.6 montre la distribution granulométrique de particules précipitées avec et sans ultrason pour 3 W déterminée par la granulométrie laser.

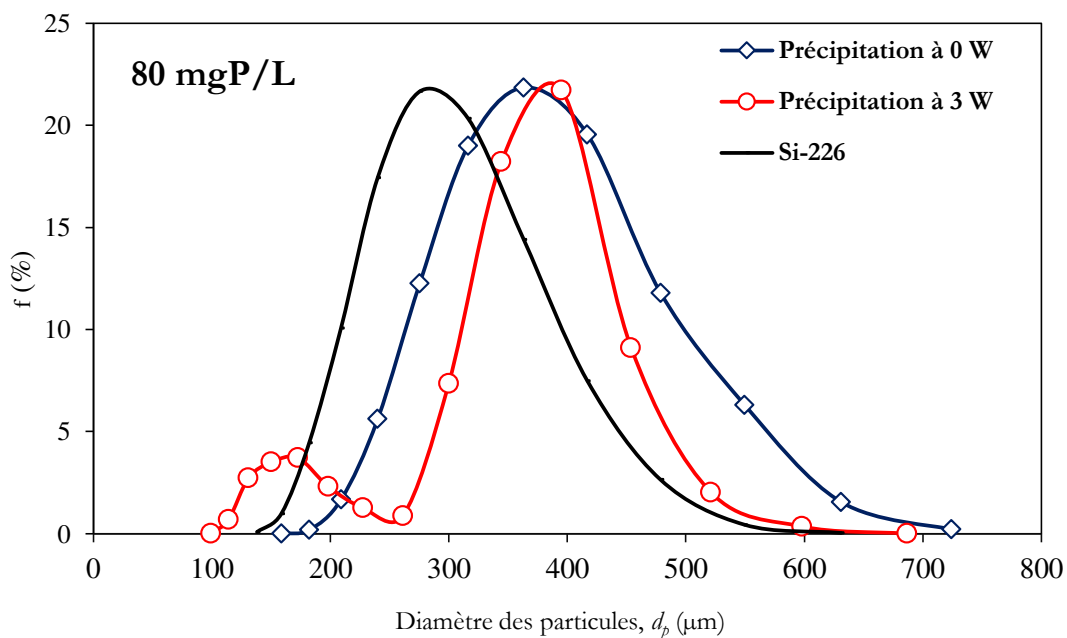


Figure IV.6 – La distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation en présence d’ultrason à 3 W.

On a constaté que l’ultrason a un effet sur la précipitation en déplaçant la distribution de taille vers de petites particules et en modifiant la morphologie. Pour un lit de 80 mg P/L et traité à 3 W on a une circularité qui varie de 0,8 à 0,9. On observe clairement d’après la distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation que le diamètre moyen des particules d_p est augmenté de 226 μm à 400 μm (figure IV.6).

IV.3.5. Influence de la température

Dans un second temps, nous nous intéressons aux résultats des analyses physico-chimiques que nous avons réalisées sur les échantillons prélevés au niveau du lit fluidisé. Afin de quantifier l’état de précipitation au niveau de différentes sous-couches du lit fluidisé, nous avons réalisé une série d’essais consistant à mesurer le profil axial de la concentration des fines et des

grosses particules dans le lit fluidisé. Les expériences ont été effectuées à une température de 34°C dans le même réacteur. Pour cette série d'essais, la concentration de phosphates est fixée à 20 mg P/L et le diamètre moyen des particules porteuses est toujours à 226 µm et la durée de fluidisation à 4 heures. L'effet des ondes ultrasonores a été mesuré de la manière suivante : à partir d'un état final de la précipitation de fluidisation souhaité (arrêt des pompes d'alimentation), nous avons divisé la couche des particules en trois sous-couches ayant chacune une hauteur de 5 cm. À partir de la couche supérieure, chaque masse est soutirée, séchée et analysée par MEB et par morpho-granulomètre.

IV.3.5.1. Effet de la température sur l'efficacité de la récupération du phosphate en présence et en absence d'ultrason

Les changements dans l'efficacité d'élimination du phosphate pour les deux températures 20 et 34°C avec la présence de l'ultrason avec le temps de fluidisation sont montrés sur la figure IV.7.

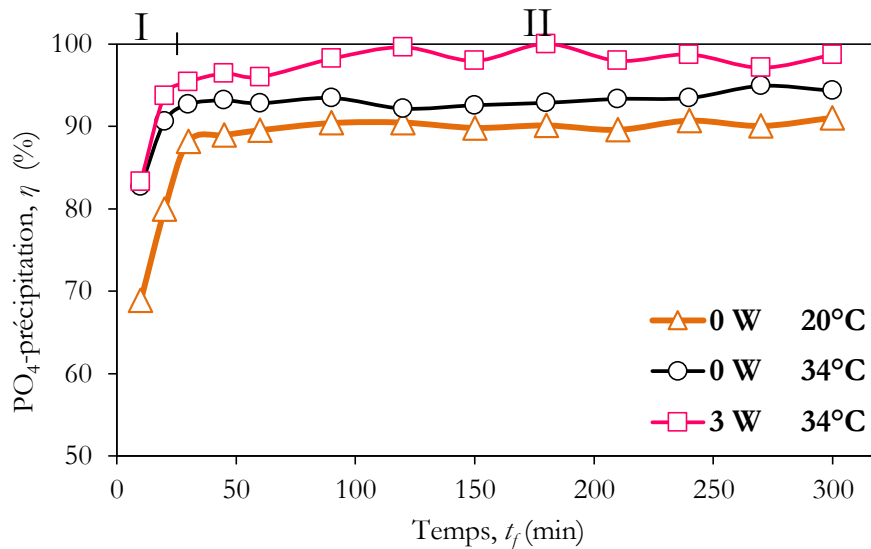


Figure IV.7 – Évolution de l'efficacité de la récupération de phosphates en lit fluidisé en fonction du temps à une température de 20°C (P = 0 W) et 34 °C (P= 0 et 3 W) ($U_f = 0,58$ cm/s ; Si-226 ; pH=9 ; Ca/P = 3 ; M=0,4 Kg ; 20 mgP/L).

Ces résultats montrent que les phosphates de récupération dans les trois solutions testées augmentent avec l'augmentation du temps de fluidisation. Dans tous les cas, la précipitation de chaque expérience est réalisée avec une tendance rapide à la précipitation chimique pendant la première demi-heure par rapport à l'expérience entière (figure IV.7). Par exemple pour une température de 20°C et 34°C et une puissance de 0 W, l'efficacité d'élimination des phosphates augmente rapidement de 67% à 88% et de 83% à 93%, respectivement, lorsque le temps de fluidisation passe de 1 min à 30 min (Partie I, figure IV.7). Pour la partie II (figure IV.7),

l'efficacité de la précipitation des phosphates est progressivement plafonnée entre 30 min et 240 min à 91% et 94% respectivement. Par ailleurs, une bonne précipitation due aux premières minutes avec une efficacité de récupération de 99% avec température de 34°C et une puissance de 3W. Néanmoins, il est intéressant de noter que, au-delà d'un temps optimal de 30 min, la précipitation des phosphates semble rester inchangée.

Dans cet ordre, l'expansion du lit a été déterminée. La figure IV.8 montre la valeur moyenne de l'expansion du lit en fonction du temps pour les trois cas étudiés. L'augmentation de la température suite par une diminution importante de l'expansion du lit fluidisé (de 2,25 à 1,7). Avec l'utilisation de l'ultrason (3 W) gardant la même température de 34°C, l'expansion du lit est atteinte 1,48. Cela peut signifier par la condensation de la couche précipitée sur la surface des particules par l'effet de la température et par la condensation de la couche des particules de sable par l'effet de l'ultrason.

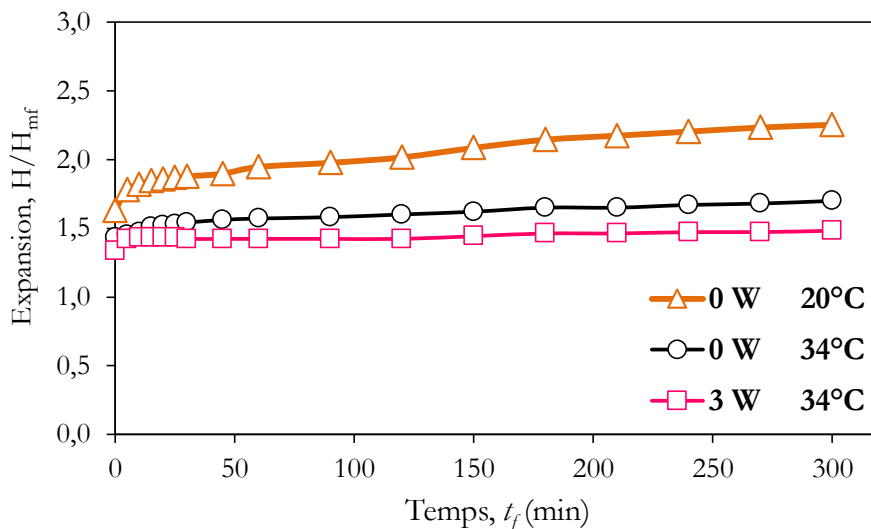


Figure IV.8 – Évolution de l'expansion du lit en fonction du temps à une température de 20°C ($P = 0$ W) et 34 °C ($P = 0$ et 3 W) ($U_f = 0,58$ cm/s ; $d_p = 226$ μ m ; pH=9 ; Ca/P = 3 ; M=0,4 Kg ; 20 mgP/L).

À une température de 22°C, pH=9 et $[\text{PO}_4^{3-}] = 20$ mgP/L, nos expériences confirment l'influence de l'ultrason sur l'expansion du lit fluidisé (figure IV.8). À une température de 34°C et $P=3$ W, la quantité de phosphate rejetée est inférieure à 0,5 mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le lit fluidisé. En outre, en comparant l'effet de la température et des ondes ultrasonores sur l'expansion du lit fluidisé, nous concluons que la température a un effet de diminution de 24% par rapport l'ultrason de 13%.

En ce qui concerne l'élimination de calcium, une réduction de 46% a été obtenue avec et sans ultrasons (figure IV.9). Une analyse statistique a montré que l'élimination de calcium était semblable dans les deux cas étudiés.

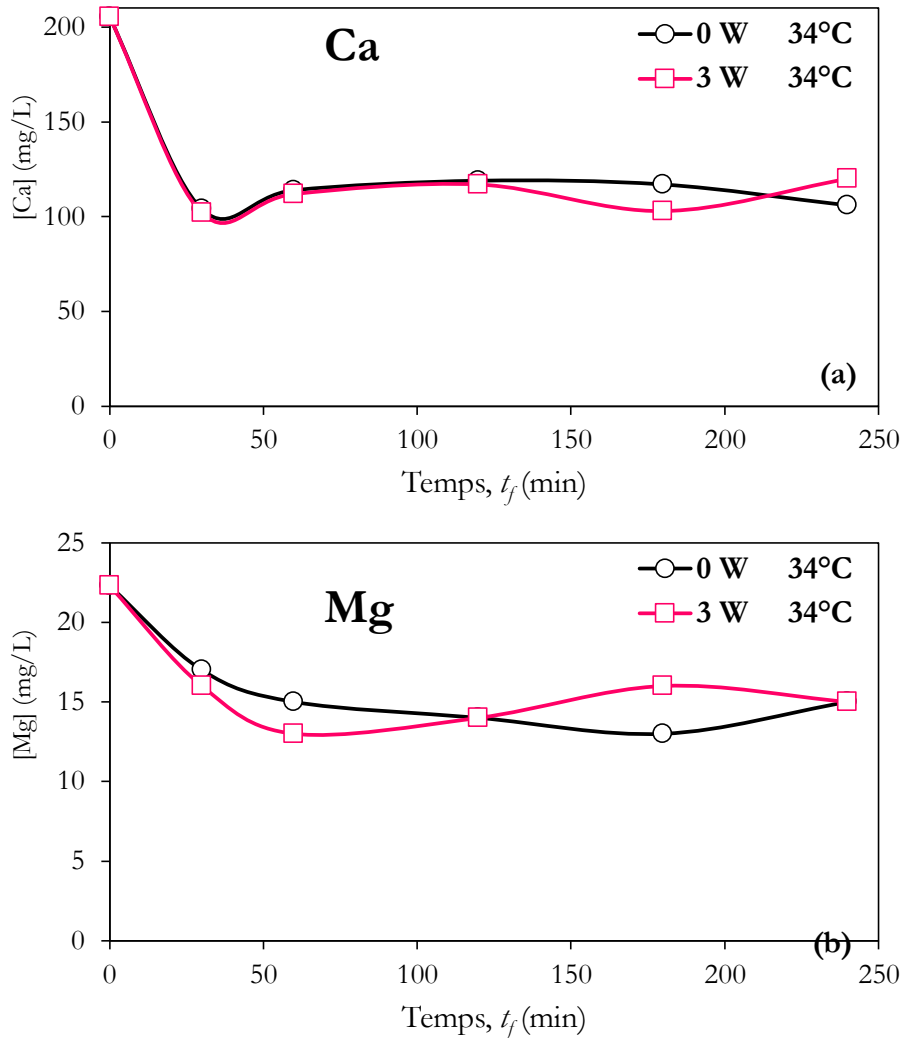


Figure IV.9 – Évolution de la concentration de calcium (a) et magnésium (b) à la sortie de la colonne de fluidisation en fonction du temps à $T=34$ °C et $P= 3$ W (20 mgP/L ; $d_p=226$ μ m ; Ca/P=3 ; M=0,4 Kg).

En ce qui concerne le magnésium, une réduction de 23% a été obtenue dans tous les cas étudiés. Le magnésium présente une bonne élimination dans le lit (figure IV.9(b)).

IV.3.5.2. Analyses

IV.3.5.2.1. Analyses par morpho-granulomètre

Pour une analyse précise et quantitative de la morphologie et de la taille des particules de notre distribution, une observation à l'aide d'un morpho-granulomètre a été réalisée. L'appareil utilisé pour cette observation est un morpho-granulomètre G3-S. L'observation a été effectuée sur les particules dispersées selon le protocole de préparation.

À partir aussi de la présentation des résultats obtenus par le morpho-granulomètre et l'analyse des images bidimensionnelles 2D d'une particule en 3D et le calcul de divers paramètres de taille et de forme, à savoir : le volume équivalent de sphère V_{ES} , le cercle équivalent CE, la circularité et la solidité des particules (figure IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13).

Dans le cadre de cette étude, la couche fluidisée est séparée en trois sous-couches de la partie supérieure à la partie inférieure du lit, chaque sous-couche a une épaisseur de 5 à 6 cm. Ces sous-couches ont été élaborées par la morphogranulométrie et le MEB.

Les différents paramètres précédents déterminés pour les six sous-couches étudiées de 0 et 3 W à une température de 34°C sont regroupés dans le tableau V.2 suivant.

Tableau IV.2 – Les différents paramètres déterminés par la Morphologie G3.

P (W)	Sous-couche	V _{ES} (μm ³)	CE (μm)	Solidité	HS Circularité	S _p (μm ²)
0	1	8600000	249,16	0,948	0,792	47500
	2	12900000	290,38	0,973	0,864	69500
	3	12750000	288,6	0,974	0,865	69400
3	1	7800000	237,69	0,958	0,798	46000
	2	12650000	285,68	0,978	0,874	67500
	3	12750000	286,76	0,974	0,867	68000

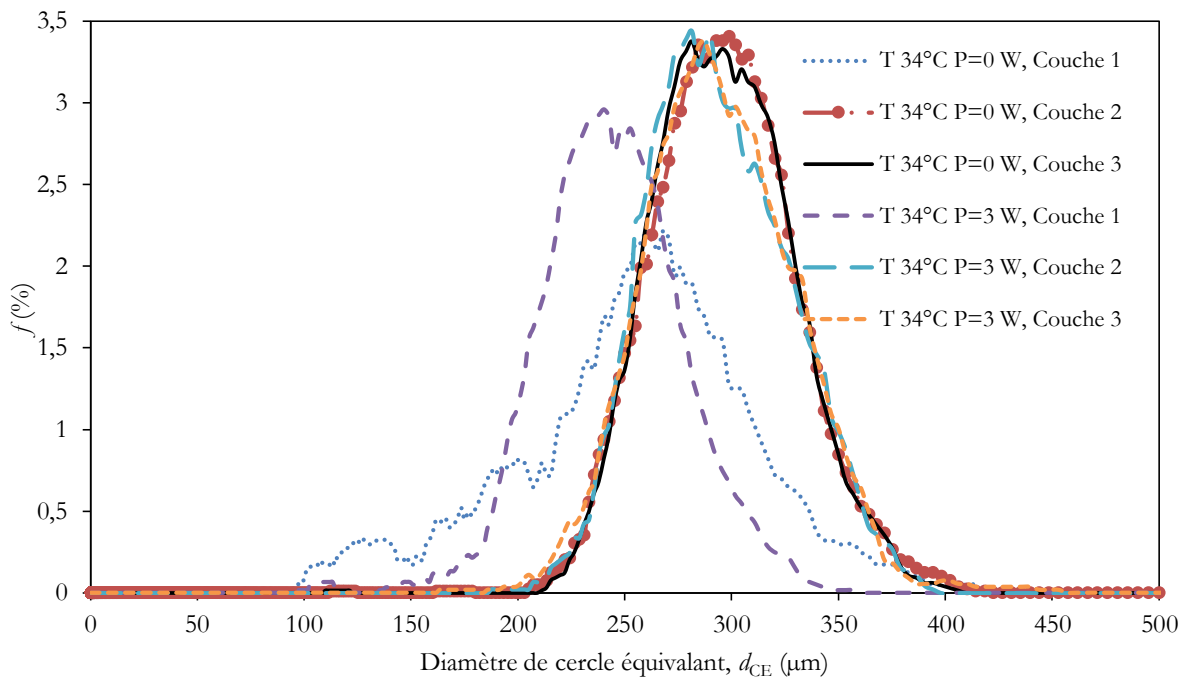


Figure IV.10 – Le diamètre équivalent des particules de sable après précipitation ($\geq 100 \mu\text{m}$) à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.

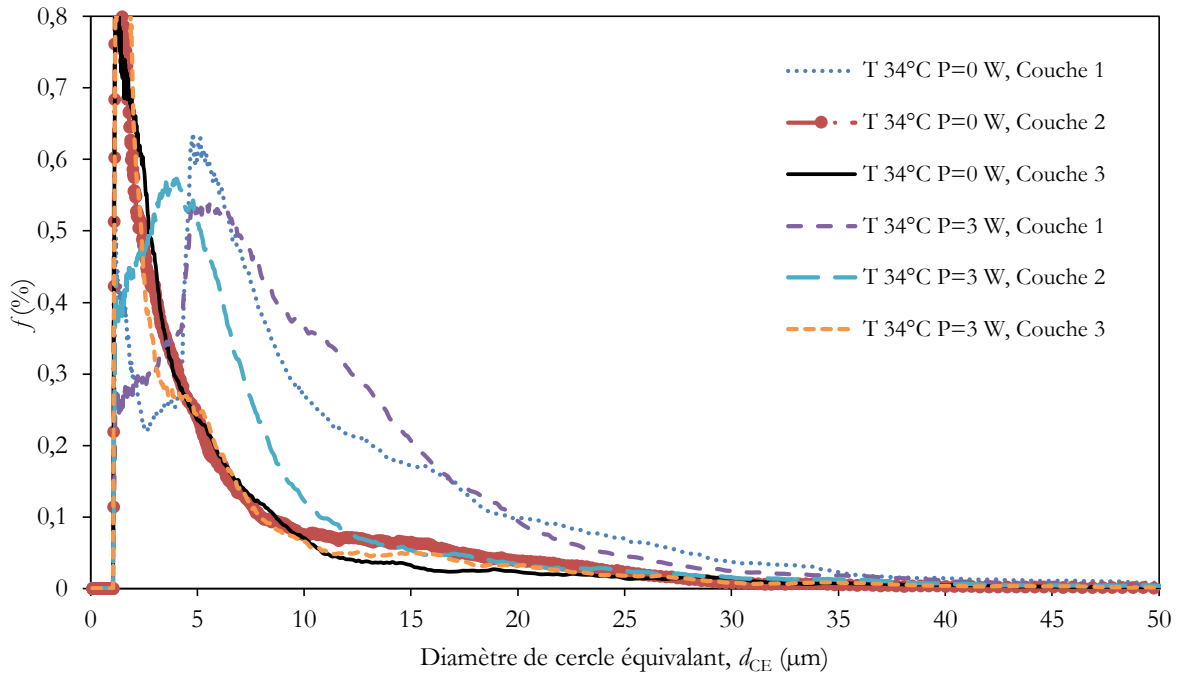


Figure IV.11 – Le diamètre équivalent des particules de sable après précipitation ($\leq 100 \mu\text{m}$) à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.

D'après les résultats obtenus de diamètre équivalent des particules de sable après précipitation à 0 et 3 W de la puissance, on remarque que la taille maximale d'une distribution de particules de sable enrobée est de l'ordre de $300 \mu\text{m}$ à l'exception de la sous-couche supérieure (figure IV.10).

Par contre, les fines particules sont typiquement ultrafines avec une taille inférieure à $3 \mu\text{m}$ et une surface spécifique de l'ordre de $7547 \text{ cm}^2/\text{g}$ (figure IV.11). Les particules sont sphériques avec une sphéricité de 0,792 à 0,862.

Les observations au microscope et au morfo-granulomètre ont été réalisées sur les trois sous-couches de chaque lit fluidisé (figure IV.10 - IV.13). Il apparaît que les particules de la sous-couche supérieure pour chaque lit présentent une structure plus aérée que ceux inférieurs, ce qui confirme une bonne porosité à la surface de particules de la couche supérieure.

De plus, les deux sous-couches inférieures prennent une apparence plus compacte acquérant une forme plus homogène en toute fin d'opération. Ceci concorde avec l'augmentation de la solidité et la circularité des particules au cours du temps (tableau IV.3).

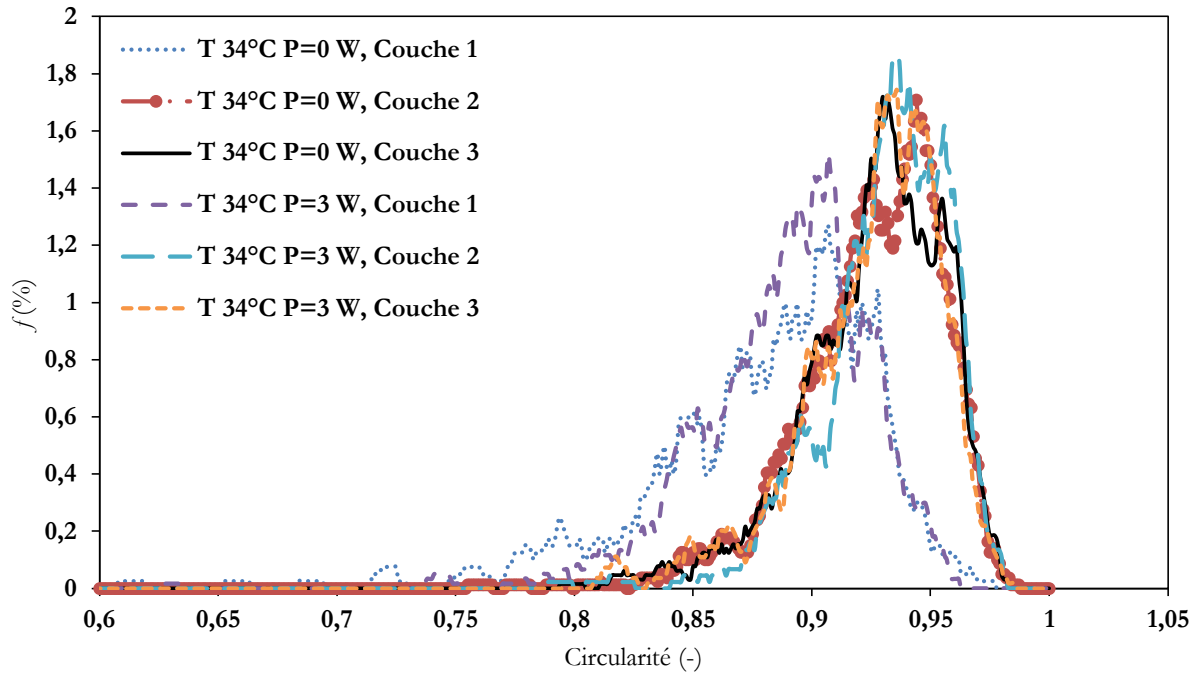


Figure IV.12 – La circularité des particules de sable après précipitation à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.

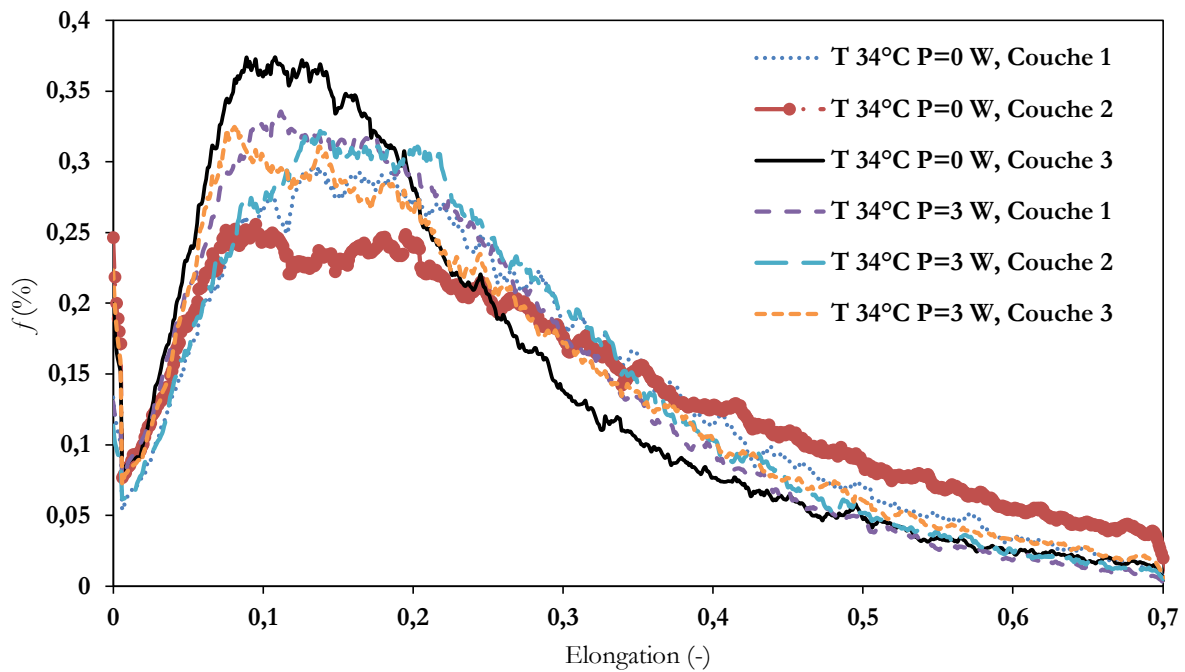


Figure IV.13 – L'élongation des particules de sable après précipitation à 0 et 3 W de la puissance pour différentes sous-couches du lit fluidisé.

Il est généralement affirmé que pour les sous-couches supérieures (sous-couche 1) de 5 cm, la précipitation est mauvaise, et pour le reste de chaque lit fluidisé de 10 à 15 cm, la précipitation est modérément efficace. L'une des raisons qui peut expliquer cette différence peut être liée au couple particule-liquide de la précipitation et en particulier à la propriété de la surface des particules porteuses face au mélange liquide et la distance entre la sous-couche 1 à l'entrée du

lit fluidisé, en particulier, le déplacement de mélange liquide à l'intérieur du réseau poreux formé par l'agglomération des particules ne semble pas pertinente pour décrire le comportement de mélange liquide au sein des particules porteuses ; les notions de « géométrie de lit fluidisé » ou de « concentration de constituants de mélange liquide au sein des particules » devraient être plus déterminantes dans la formation de la couche précipitée.

À partir des résultats du tableau IV.3, nous pouvons proposer un classement de l'efficacité de la précipitation de phosphates moyennant la chaux des sous-couches (©) testées comme suit:

Le paramètre de volume équivalent : ©2 à 0 W > ©3 à 0 W > ©3 à 3 W > ©2 à 3 W > ©1 à 0 W > ©1 à 3 W.

Le paramètre de solidité : ©2 à 3 W > ©3 à 3 W > ©3 à 0 W > ©2 à 0 W > ©1 à 3 W > ©1 à 0 W.

Le paramètre de circularité : ©2 à 3 W > ©3 à 3 W > ©2 à 0 W > ©3 à 0 W > ©1 à 3 W > 1 à 0 W.

Le classement de la précipitation de phosphates de calcium selon le paramètre de la puissance ultrasonore est analogue à celui établi par le rapport molaire Ca/P pour la solidité. La précipitation chimique de phosphate est proportionnelle au point de prélèvement de l'inférieur à l'extérieur vers la sortie de la colonne de fluidisation.

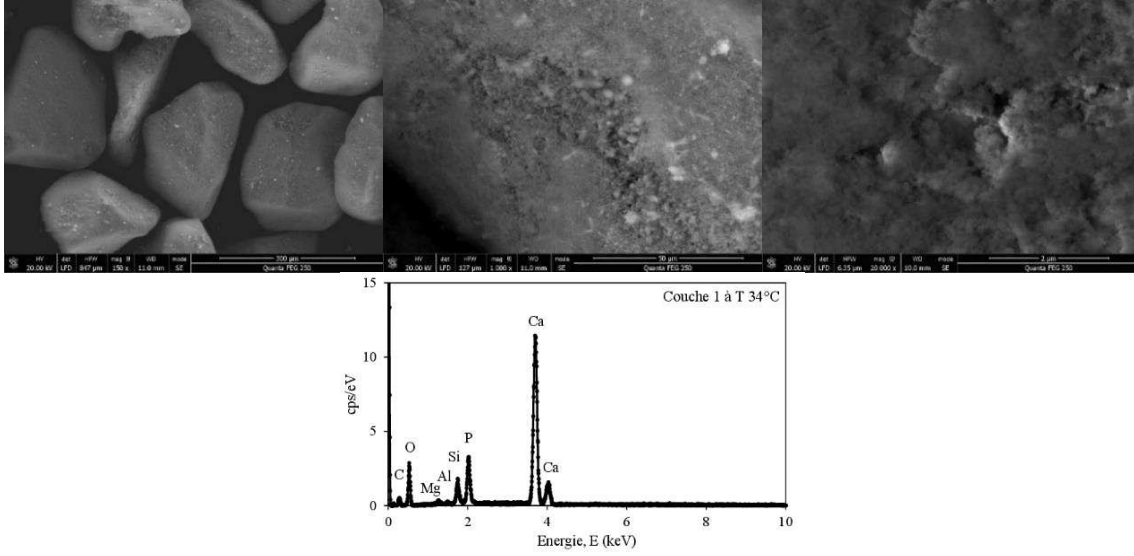
IV.3.5.2.2. Analyses par MEB

L'observation des images réalisées sur un microscope HP 3600 de FEI des échantillons de trois sous-couches du lit fluidisé a permis de préciser la morphologie de la distribution des particules. L'observation des images suivantes (figure IV.14 et IV.15) montre que les échantillons sont constitués de particules sphériques allant de la centaine de micromètres à plus de 240 µm, et une augmentation du diamètre moyen des particules au cours de la manipulation ce qui confirme par un bon enrobage et une affinité qui existe entre les particules primaires et le mélange des solutions.

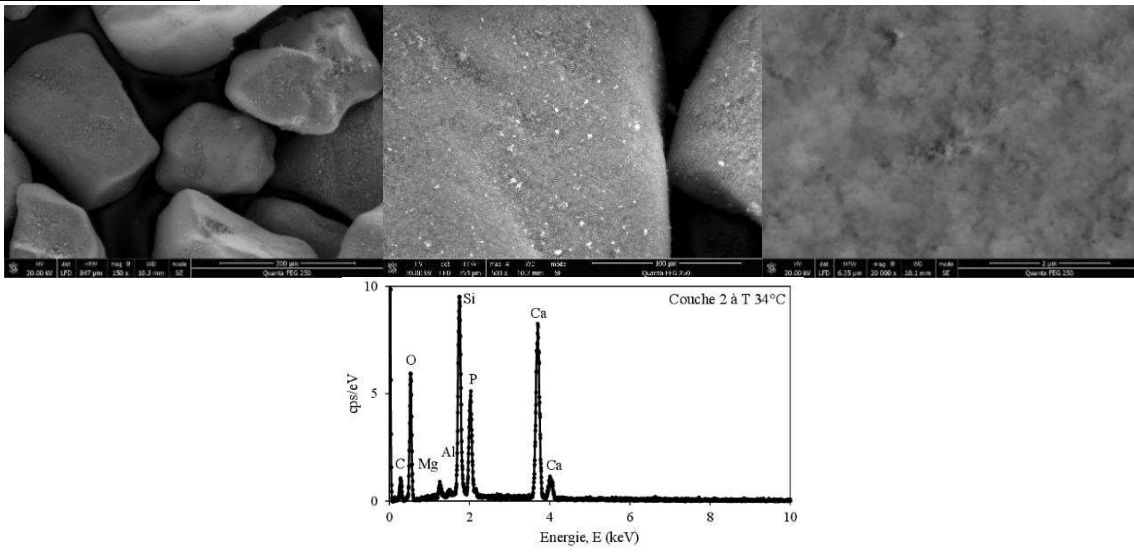
L'observation au MEB confirme l'existence d'un dépôt à la surface des particules. Selon ces expériences, a ainsi montré qu'il n'existe pas une taille critique des particules. Ces conditions opératoires sont favorables à l'enrobage du précipité à la surface des particules supports et conduisent à la rétention totale du solide formé dans le lit.

Les analyses obtenues par le MEB sont représentées sur les images suivantes :

Couche 1 à T 34°C



Couche 2 à T 34°C



Couche 3 à T 34°C

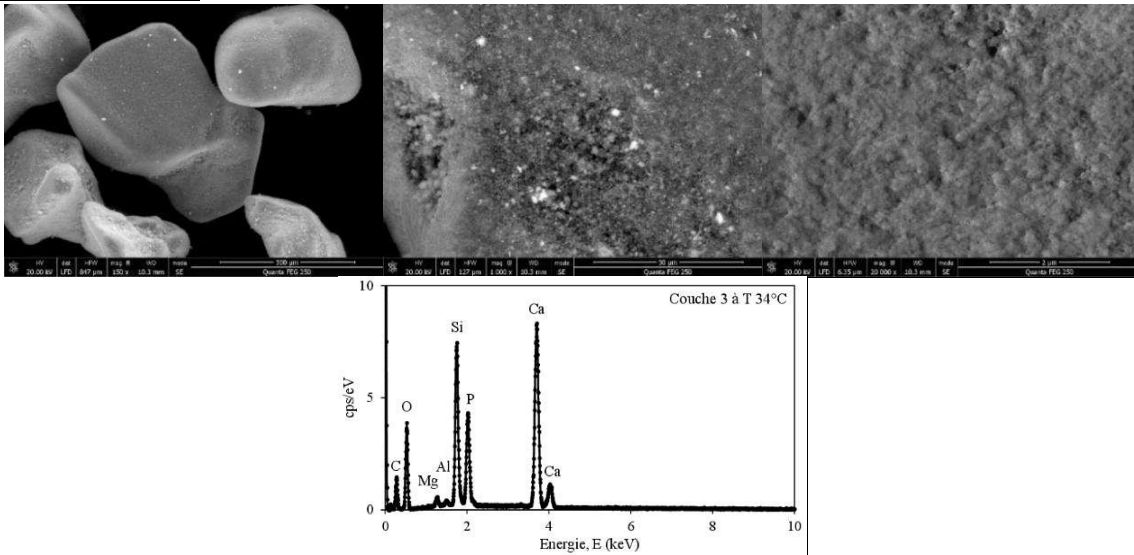
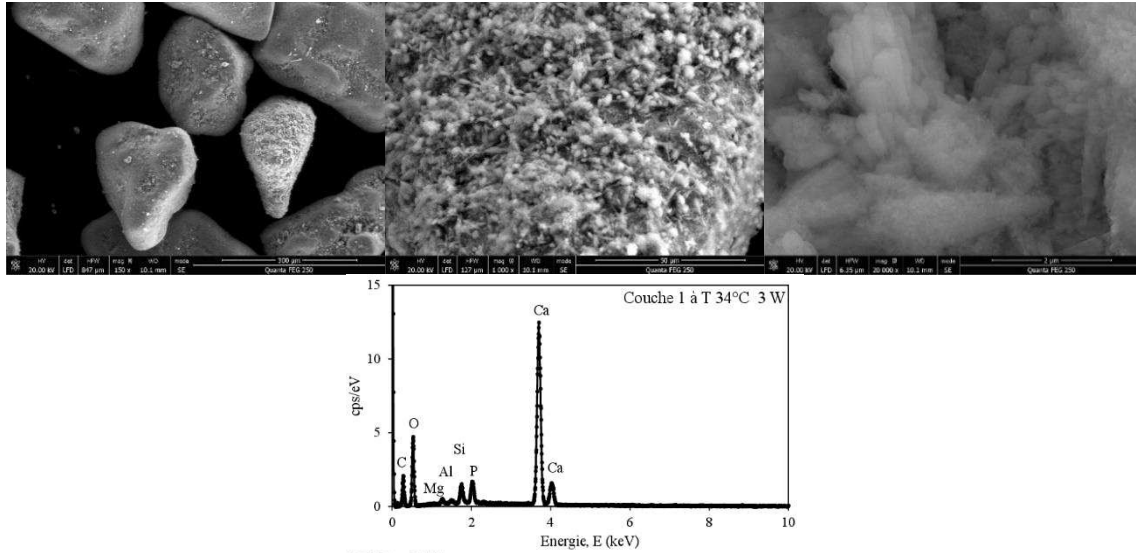
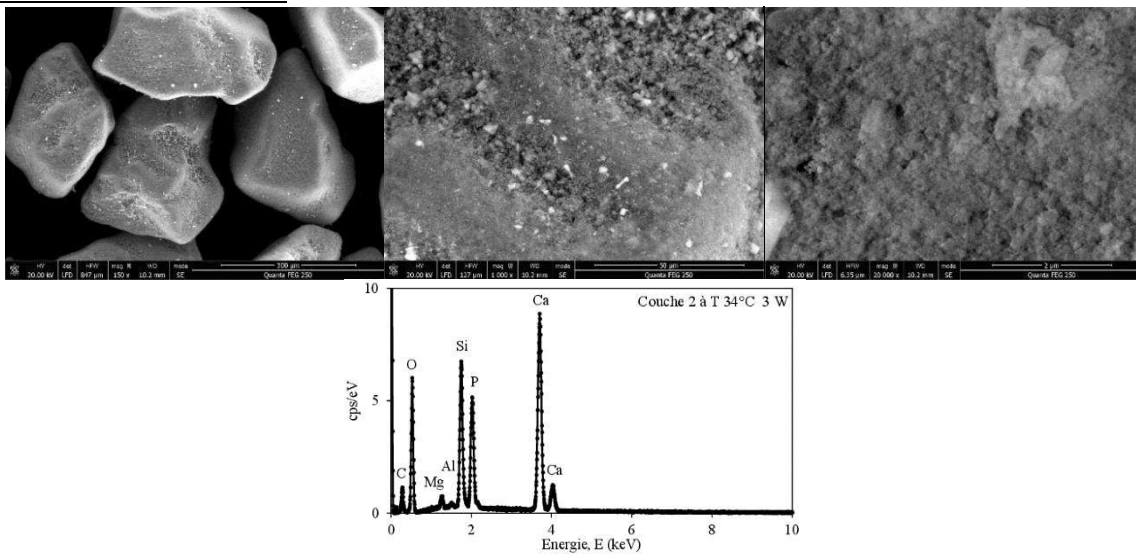


Figure IV.14 – Observation au MEB des trois sous-couches du lit pour T=34°C et P = 0 W.

Couche 1 à T 34°C et 3 W



Couche 2 à T 34°C et 3 W



Couche 3 à T 34°C et 3 W

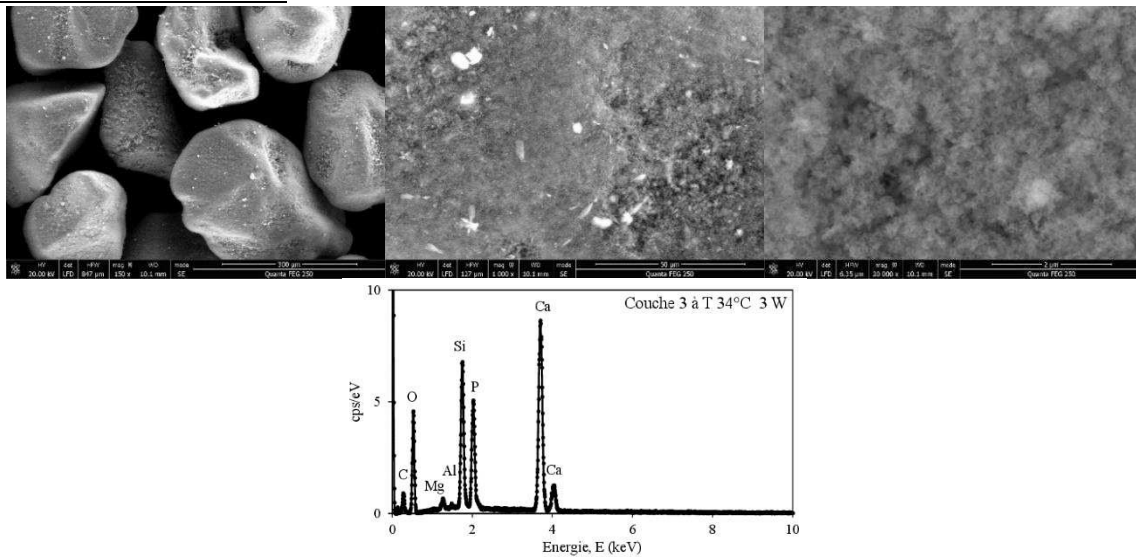


Figure IV.15 – Observation au MEB des trois sous-couches du lit pour T=34°C et P = 3 W.

Les observations au MEB (figure IV.13) montrent que les particules porteuses présentent une granulométrie à faible polydispersité et des faces à surface lisse. Par ailleurs, avec l'utilisation de l'ultrason à 3 W, on observe la présence de fines particules fixées à la surface des plus grosses (figure IV.14) se présentent sous forme régulière sphérique, à surface à forte porosité.

Enfin, selon la composition chimique de la surface des particules enrobées on remarque que pour les deux cas, avec et sans ultrasons, que la couche inférieure et toujours plus importante des deux autres couches puisqu'en a toujours une simple concentration du sable (Si) sur la composition globale de **3,89** et **6,35** %.

L'ensemble des résultats de granulométrie, de l'expansion et de morphologie conduit donc à poser l'hypothèse que, dans les conditions étudiées, la formation de phosphates de calcium suit deux modes :

- Mode positif pour la précipitation chimique de phosphates pour les faibles puissances de l'ultrason de 3 W (récupération de phosphates en lit fluidisé).
- Mode négatif pour la précipitation chimique de phosphates avec l'augmentation de puissance ultrasonore, plus de 11 W (récupération de la couche enrobée de phosphates de calcium sur les particules de sable à la sortie du lit).

IV.3.6. Influence de la vitesse de fluidisation

Cette dernière partie souligne principalement l'influence du débit d'alimentation de solution en phosphate et en calcium sur le processus de l'élimination de phosphates en présence d'ultrasons.

La vitesse de fluidisation est changée de $1,5U_{mf}$ à $7U_{mf}$ et le débit d'alimentation de 0,16 à 0,76 L/min, respectivement.

Nous avons représenté sur la figure V.15 l'évolution du rendement de la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé η en fonction du temps de fluidisation t_f , pour différentes vitesses caractéristiques de la fluidisation de $1,5U_{mf}$, $4U_{mf}$ et $7U_{mf}$.

Nous remarquons que pour les trois vitesses, il y a une augmentation rapide du rendement de la récupération de phosphates dans les premiers 60 min, qu'il arrivera jusqu'à 46,08% ; 98,88% et 95,64% respectivement pour les trois vitesses.

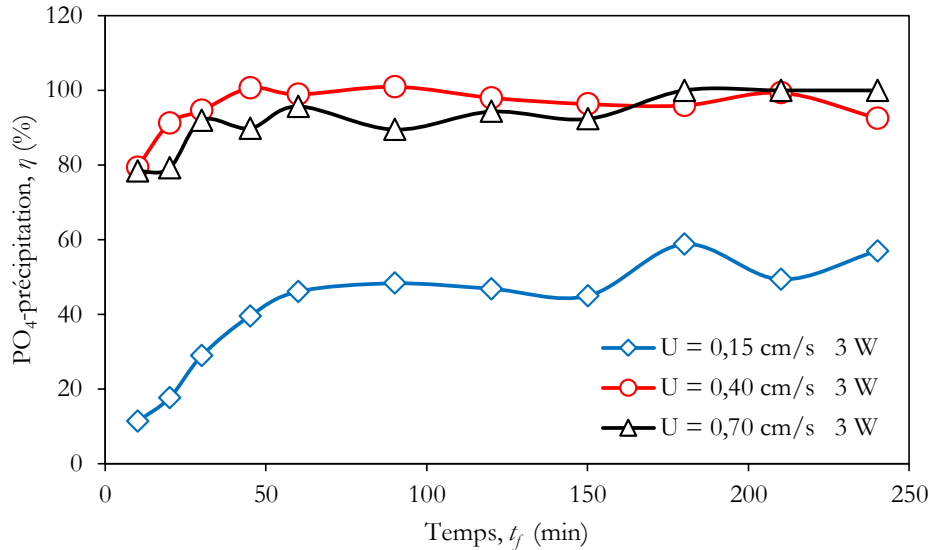


Figure IV.16 – Évolution de l'efficacité de la récupération de phosphates en lit fluidisé en fonction du temps à une puissance de 3 W pour les vitesses de fluidisation suivantes : 0,15 ; 0,4 et 0,7 cm/s (Si-226, pH=9, Ca/P = 3, T=34°C, M=0,4 Kg).

Alors, avec l'avancement du temps jusqu'à la valeur finale de 240 min, une augmentation acceptable de rendement de la précipitation de phosphates plus ou moins uniforme le long de l'expérience avec un rendement plus important pour la vitesse maximale de $7 U_{mf}$, qu'il arrivera jusqu'à 99,99%.

De plus, pour apprécier l'uniformité de la précipitation, nous avons eu recours à l'expansion du lit. Les présentations graphiques de l'expansion du lit en fonction du temps pour les trois vitesses de fluidisation étudiées sont présentées sur la figure IV.17.

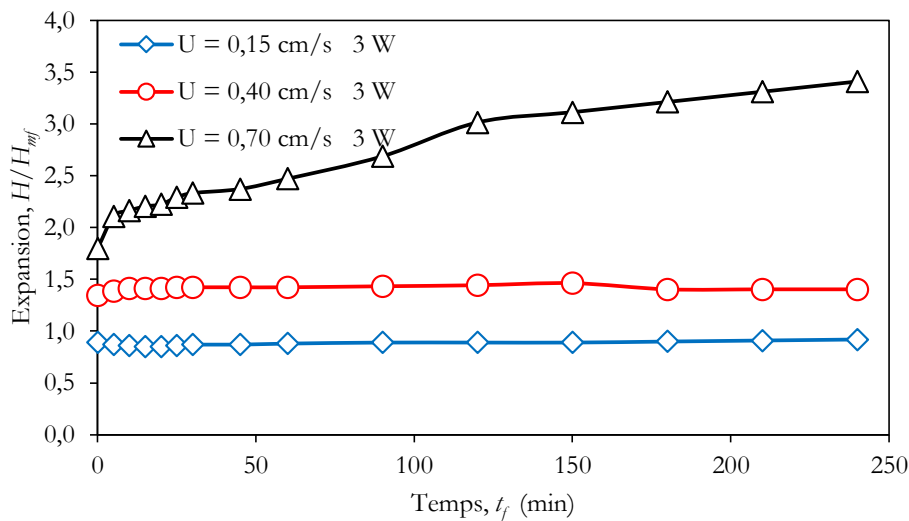


Figure IV.17 – Évolution de l'expansion du lit en fonction du temps à une puissance de 3 W pour les vitesses suivantes : 0,15 ; 0,4 et 0,7 cm/s ($d_p=226 \mu\text{m}$, pH=9, Ca/P = 3, T=34°C, M=0,4 Kg).

Nous remarquons que l'expansion est augmentée de 0,92 à 3,41 lorsque la vitesse du fluide passe de 0,15 à 0,70 cm/s. Par ailleurs, cette augmentation est plus importante dans la plage de vitesse comprise de 0,40 à 0,70 cm/s.

IV.4. CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'acquérir des données dans un nouveau champ de traitement des eaux. Cette étude a montré que la précipitation chimique dans un recteur à lit fluidisé combiné avec un ultrason est tributaire de nombreux facteurs, tels que la concentration de phosphates, la puissance ultrasonore, la température et la vitesse de fluidisation.

Les résultats qui découlent de cette partie ont montré que :

- Le rendement de précipitation le plus élevé a été observé avec les solutions traitées par ultrason, et pour les faibles puissances de 3 et 11 W et $[\text{PO}_4^{3-}]$ de 10 et 80 mgP/L, le rendement maximal est de 84% et 88%, respectivement.
- L'efficacité du procédé de précipitation peut être améliorée de manière optimale lorsque l'ultrason est conduit dans les solutions avant l'étape de nucléation.
- Des sphériques et fines particules ont été observées avec les plus basses puissances de l'ultrason.
- La distribution granulométrique et la surface spécifique des produits en poudre ont varié avec la puissance ultrasonore et le temps de traitement par ultrason.
- D'après la distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation, le diamètre moyen des particules d_p est augmenté jusqu'à 55,5% pour une puissance de 3 W et $[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ mgP/L}$.
- Le diamètre moyen des particules d_p est augmenté jusqu'à 23% pour une puissance de 3 W et $[\text{PO}_4^{3-}] = 80 \text{ mgP/L}$.
- On a toujours une augmentation de l'expansion du lit en fonction du temps pour les cas étudiés avec une valeur maximale de $H/H_{mf}=6$, indiquant que la précipitation a lieu.
- À une température de 34°C et $P=3W$, la quantité de phosphate rejetée est inférieure à 0,5 mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le lit fluidisé.
- La température a un effet de diminution double par rapport aux ondes ultrasonores.
- En ce qui concerne l'élimination de calcium, et de magnésium était semblable en présence et en l'absence d'ultrason.
- Tout ce travail montre que l'ultrason a un effet sur la précipitation en déplaçant la distribution de taille vers de fines particules et en modifiant la morphologie de particules.

Chapitre V

Enrobage de graines de culture agricole avec les phosphates de calcium en lit fluidisé

Chapitre V

ENROBAGE DE GRAINES DE CULTURE AGRICOLE AVEC LES PHOSPHATES DE CALCIUM EN LIT FLUIDISÉ

V.1. INTRODUCTION

Le manque des éléments minéraux limite considérablement les rendements en céréales même avec une abondance en eau. L'application judicieuse des engrais minéraux est le moyen le plus efficace pour améliorer les rendements. Toutefois, le cout et la charge que provoque l'usage de ces derniers nécessite leur utilisation de manière rationnelle.

Mais, l'amélioration de la production agricole doit nécessairement passer par une amélioration de la fertilité des sols. A cet effet, les problèmes qui se posent sont multiples dont, entre autres, la faible accessibilité aux intrants agricoles en général et en particulier aux fertilisants. L'enrobage est une méthode qui consiste à recouvrir des semences avec de l'engrais chimique. L'enrobage a été aussi utilisé dans bon nombre de cultures vivrières pour améliorer leur développement dans les sols pauvres en phosphore. L'enrobage des graines de céréales avec de l'engrais phosphaté a montré son importance pour les sols sahéliens.

La présente étude a évalué les effets de l'enrobage des graines avec du phosphate sur la performance des variétés des céréales. Le dispositif est un réacteur à lit fluidisé avec 5 cm de diamètre et une hauteur maximale de 145 cm. Mis à part les opérations culturales, des observations et prélèvements des données ont été effectués sur chaque manipulation.

L'idée centrale de ces expérimentations est d'évaluer l'effet de l'enrobage des graines de céréales sur la production en paille. Cette évaluation se fait, d'une part, à partir de l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche enrobée sur la production culturale, à savoir le taux de germination, la vigueur des plants à la levée, le rendement en paille, et d'autre part, à partir de l'influence du séchage de graines après enrobage.

La précipitation chimique de phosphate de calcium a été effectuée toujours avec un mélange liquide de dihydrogénophosphate de sodium anhydre (Na_2HPO_4) et de la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Une méthodologie de mesure par prélèvements de graines de blé dur est employée

pour la relation entre le temps de précipitation ou fluidisation et les performances de germination des graines de blé dur.

V.2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

V.2.1. Matériel végétal

Les graines de culture étudiées sont deux (le blé dur et le maïs) et une légumineuse (le pois chiche). Des solutions expérimentales ont été préparées de la même manière et les mêmes quantités suivies dans le chapitre précédent. La solution de phosphate utilisée est synthétisée avec une teneur totale de 20 mgP/L.

V.2.2. Méthodes

V.2.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est un réacteur à lit fluidisé de 5 cm de diamètre et de volume de 3 L (figure V.1). Le débit adopté est de 36 L/h. Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit continu et une température ambiante de 22°C. La colonne est remplie de graines en tant que particules support pour fixer les phosphates précipités.



Figure V.1 – Le dispositif expérimental rempli avec les graines de blé-3.

Le diamètre moyen de graine de blé dur, de maïs et pois chiche sont de 3 mm (dénomé : Blé-3), 5 mm (dénomé : Maïs-5) et 10 mm (dénomé : PChiche-10), respectivement. La densité

moyenne est de 1,4. La durée d'une expérimentation a été fixée à 4 h. À la fin de l'expérience, la couche des graines a été séchée à 40 °C. Une température de séchage n'est pas assez élevée pour éviter de brûler les matières organiques des graines.

La concentration de phosphate à la sortie de la colonne est effectuée par la mesure de l'absorbance à 882 nm par un spectromètre *Perkin Elmer Lambda 25 UV/Visible*. Ainsi que pour la concentration de calcium et magnésium à l'aide d'un photomètre portatif *HI 96752*. Différents paramètres ont été optimisés à des conditions relatives à la précipitation chimique de phosphates de calcium dans les deux chapitres précédents ($pH=9$; $Ca/P=3$; 20 mgP/L ; $U_f=0,58$ cm/s ; $T=22^\circ\text{C}$; $M_p=0,4$ Kg ; $t_f=240$ min).

Le tableau suivant regroupe les paramètres opératoires utilisés dans les manipulations.

Tableau V.1 – Les paramètres opératoires utilisés.

Concentration de l'eau en phosphore	20 mgP/L
Concentration de l'eau en phosphate	0,00064 mol/L
Concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,0194 mol/L
Concentration en NaOH	0,005 mol/L
Débit de l'eau dopée par le phosphate	30 L/h
Débit de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	3 L/h
Débit de NaOH	3 L/h
Masse de graines de céréales	400 g
Température	22°C
pH	9
Durée de fluidisation	4 h

V.2.2.2. Procédure d'enrobage des graines de céréales

Selon la nature et la complexité des phénomènes envisagés, nous avons suivi la démarche suivante. Dans un premier temps, nous avons optimisé l'efficacité de la précipitation chimique de phosphates de calcium à travers la variation de la concentration des constituants du mélange liquide, la masse des particules porteuses, la température, le pH, le temps de précipitation et la vitesse de fluidisation. Par ailleurs, l'influence de l'épaisseur de la couche précipitée selon le temps de précipitation est mise en évidence dans des intervalles précis.

La couche de grains de blé dur a été placée dans un support fermé en acier inoxydable avant de mettre l'ensemble au fond du réacteur (figure V.2).



Figure V.2 – Image de support utilisé pour les graines de céréales et leur placement dans le lit fluidisé.

Dans un intervalle de temps de 0, 30, 60, 120, 180, 240 min, nous avons prendre une quantité des graines bien déterminée de la partie inférieure du support et remplacée par d'autre à partir de la partie supérieure du support. La quantité prélevée est séparée en deux, la première est cultivée directement et l'autre après séchage à une température de 40°C pendant 12 heures. À la fin de la manipulation en prend une quantité de graines de céréales après le séchage à une température de 40°C pendant 24 heures pour analyser par MEB.

V.2.2.3. Paramètres étudiés

Les observations concernent : le taux de germination, la vigueur des plants à la levée, le nombre d'épis récolté par parcelle utile et le rendement en graines.

V.3. RÉSULTATS

V.3.1. L'efficacité de l'enrobage en Ca-P

L'efficacité de la précipitation chimique de Ca-P par les graines de blé-3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a considérablement augmenté de 26 à 45%. En outre, les changements dans l'efficacité d'élimination du Ca-P pour les deux configurations étudiées : le Si-226 et le blé-3 avec le temps de précipitation sont montrés sur la figure V.3. Qui a révélé que l'efficacité finale de la précipitation chimique de Ca-P avec les graines de blé-3 est faible par rapport aux particules de sable (Si-226). Ce dernier est dû probablement à la surface spécifique importante de sable par rapport les graines de blé.

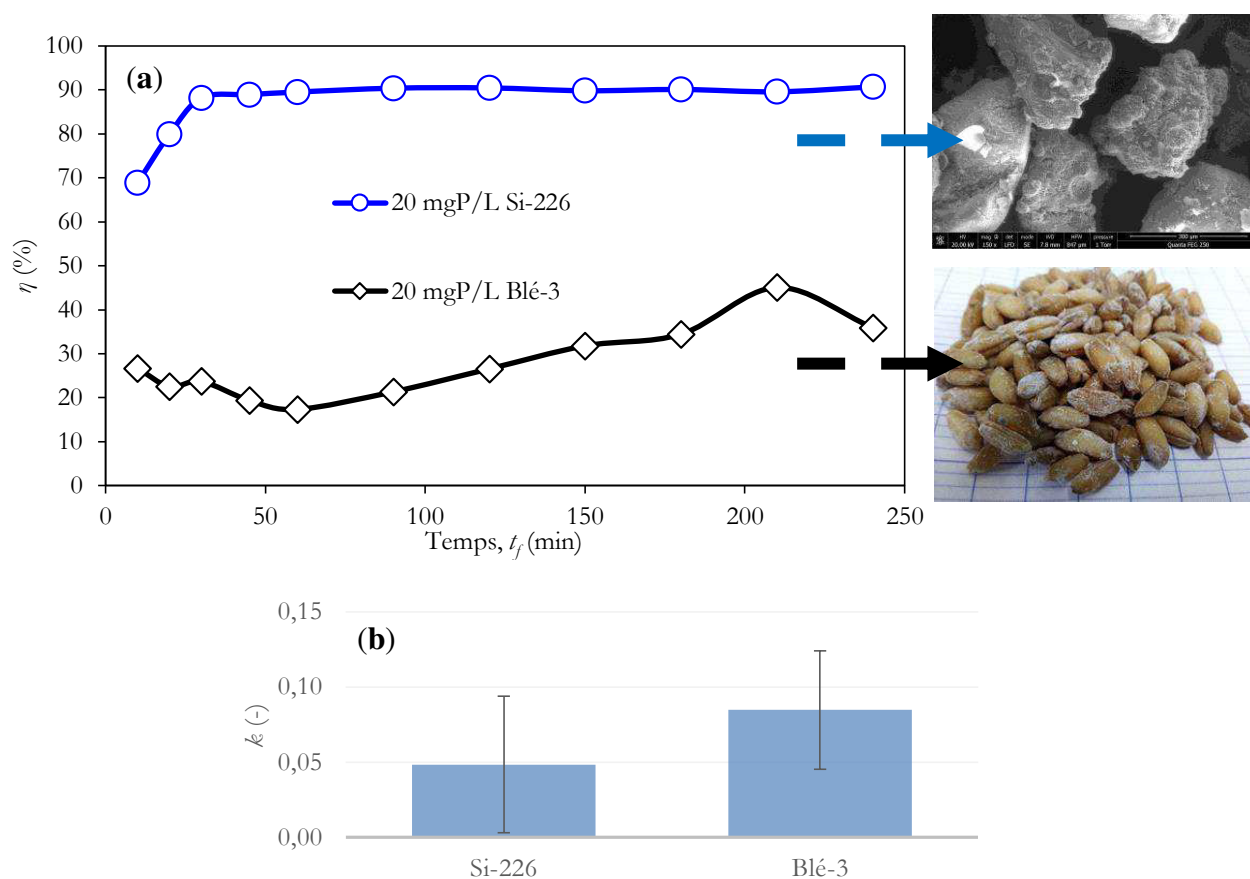


Figure V.3 – a) Évolution de l'efficacité d'élimination du phosphate en fonction du temps pour le sable Si-226 et le blé-3, b) L'incertitude et l'écart type de différents échantillons (débit de 36 L/h, $[\text{PO}_4^{3-}] = 20$ mgP/L, $M = 0,4$ Kg).

À partir des résultats obtenus, nous pouvons voir que l'augmentation de temps de précipitation s'accompagne d'une augmentation de l'efficacité de la récupération des phosphates et atteint 45% pour un temps de 210 min pour les graines de blé-3, avec un écart type de 0,04 et une incertitude de 0,08.

V.3.2. Les taux de germination en fonction de temps de précipitation

Il s'agit de tester la germination de graines enrobées dans des boîtes avec le coton et de l'eau de robinet avant le semis en milieu réel pour toutes de graines. Pour chaque cas les données ont été prises chaque jour à partir du 6^{ème} jour de germination de graines jusqu'au 10^{ème} jour. Les deux photos suivantes illustrent les résultats de germination des graines de blé-3 enrobés et prélevés à différents intervalles de temps signalées précédemment avec et sans séchage.

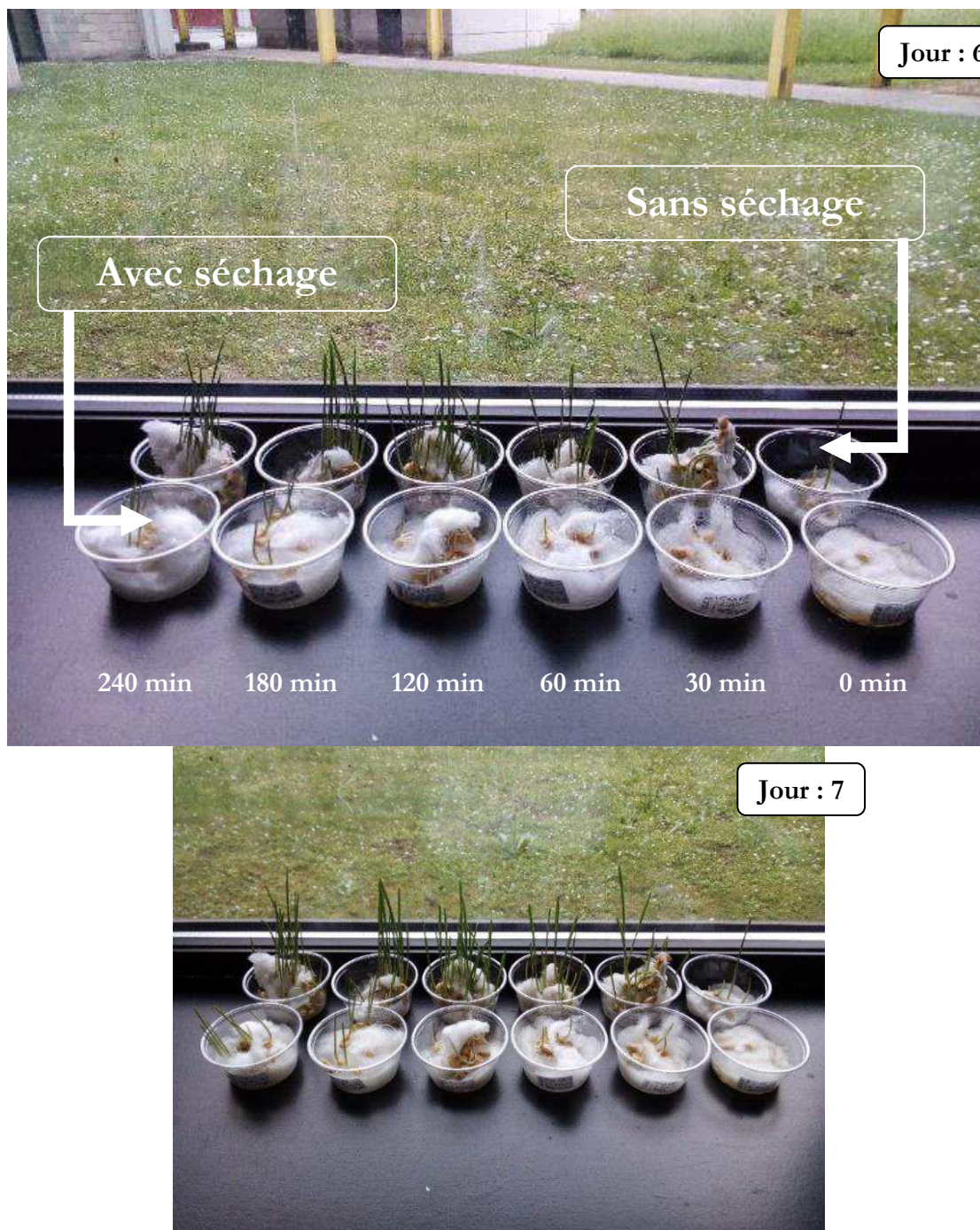


Figure V.4 – État de germinations des semences enrobées en fonction de temps de précipitation et le processus de séchage des graines après précipitation.

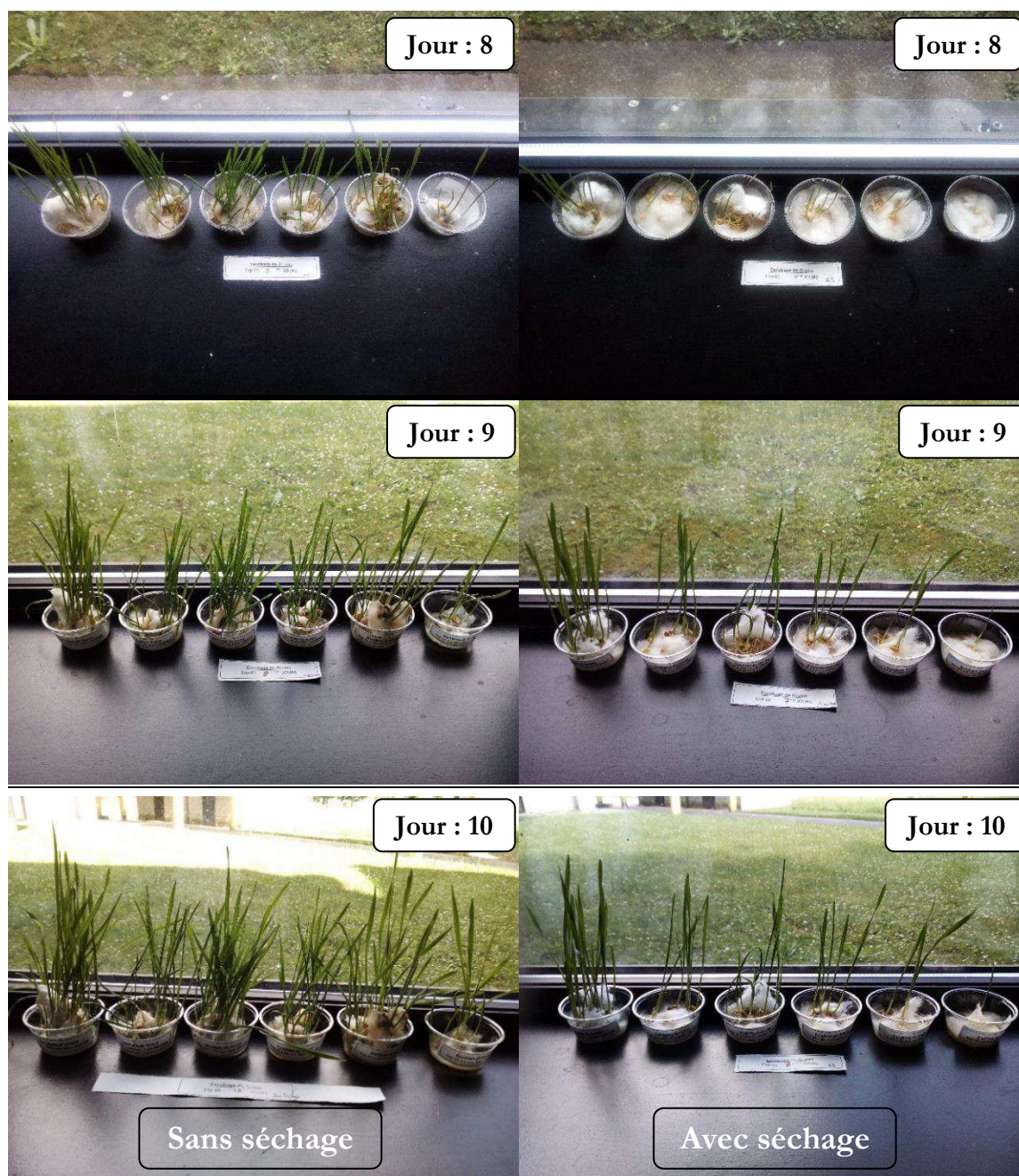


Figure V.5 – État de germinations des semences enrobées en fonction du temps de précipitation.

Pour les deux séries de germination de graine de blé-3, la germination est proportionnelle à l'épaisseur de la couche précipitée, lorsqu'on a un temps d'enrobage plus important, la germination est meilleure pour les deux cas étudiés avec et sans séchage des graines de blé-3. Pour la première série des images des graines sans séchage, à chaque observation, le taux de germination des semences enrobées avec le Ca-P est supérieur à celui obtenu avec le séchage. Ainsi, l'opération de séchage est moins efficace en termes de germination puisque le taux de germination avec le séchage des graines reste inférieur de 60% par rapport à 99% sans séchage.

Dès le 5^{ème} jour, les semences non enrobées (témoins) ont germé à 30%, elles sont suivies par les semences enrobées avec le Ca-P avec le séchage qui ont donné un taux de germination de 45% resté constant les jours suivants. Ces résultats montrent que le faible taux de germination obtenu globalement au niveau de l'enrobage avec le séchage. En effet, cela peut être un problème de température de séchage, et qui reste à vérifier.

Deux hypothèses ont été posées pour expliquer le faible taux de germination des graines de blé avec séchage :

- Dans la manipulation sur le lit fluidisé, le temps de contact entre la surface des graines de blé et la solution dans le réacteur favorise l'adsorption des phosphates et de calcium par les graines et la germination des graines de blé.
- Le séchage des graines de blé après l'enrobage en réacteur empêche la bonne germination de graines de blé.

Suite à cela, d'autres tests de germination ont été réalisés. Le premier test a été effectué avec des semences du maïs enrobées et pois chiche dans les mêmes conditions opératoires.

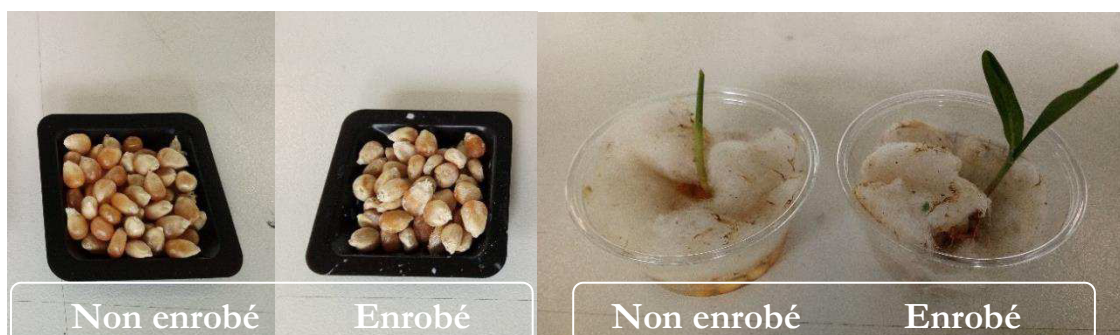


Figure V.6 – État de germinations des graines de maïs-5 sans et avec enrobage.

Les particules de Ca-P précipitées peuvent être utilisées comme un engrais pour la production agricole. La récupération de phosphates a atteint les 80% à cause de l'addition de la chaux à l'eau synthétisée ce qui indique que la récupération de Ca-P est faisable. Les Ca-P sont directement assimilables par les semences du maïs.

V.3.3. Analyse chimique de la solution à la sortie de la colonne de fluidisation

Les résultats de la concentration de PO_4^{3-} , Ca et Mg sont représentés sur les figures V.7 (a-c) pour les quatre cas étudiées : sable, blé, maïs et pois chiche. Pour la concentration de phosphates à la sortie de la colonne, et pour un temps final de 240 min le sable et le pois chiche représentent une surface très intéressante et la concentration moyenne à la sortie de la colonne de fluidisation est de 2,83 et 2,92 mgP/L (figure V.7(a)), respectivement.

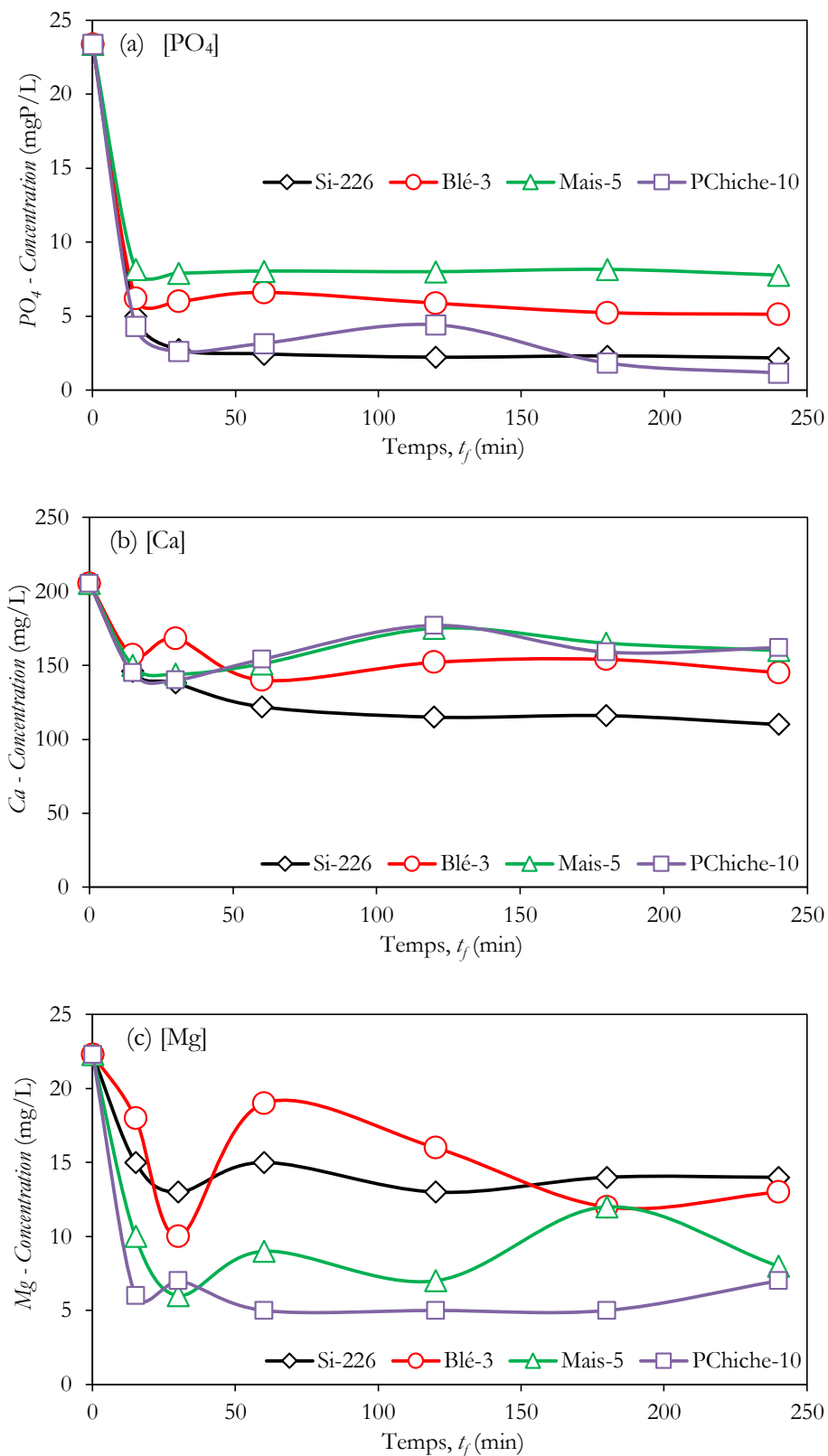


Figure V.7 – Évolution de la concentration de : (a) Phosphate, (b) Calcium et (c) Magnésium à la sortie de la colonne de fluidisation pour le sable et les différentes graines de céréales : blé, maïs et pois chiche en fonction du temps (débit de 36 L/h, M = 0,4 Kg).

À une concentration initiale de 20 mgP/L et un rapport molaire de Ca/P 3 et une température de 22°C, le sable et le blé représentent une faible efficacité de la récupération de magnésium comparée aux efficacités de la récupération de calcium. Cela suggère une augmentation de la récupération de calcium de 80,5 et 52,3 mg/L pour le sable et le blé, respectivement (figure V.7 b et c).

V.3.4. Analyses par MEB

Comme le montrent les images de la figure V.8, les graines de blé affichent une forme générale angulaire et possèdent une granulométrie assez élevée ($d_p = 3$ mm), une masse volumique de 1400 Kg/m³. En accord avec la classification de Geldart, cette granulométrie appartient à la catégorie D. Il s'agit donc d'une classe qui a une mauvaise aptitude à la fluidisation et à l'écoulement.

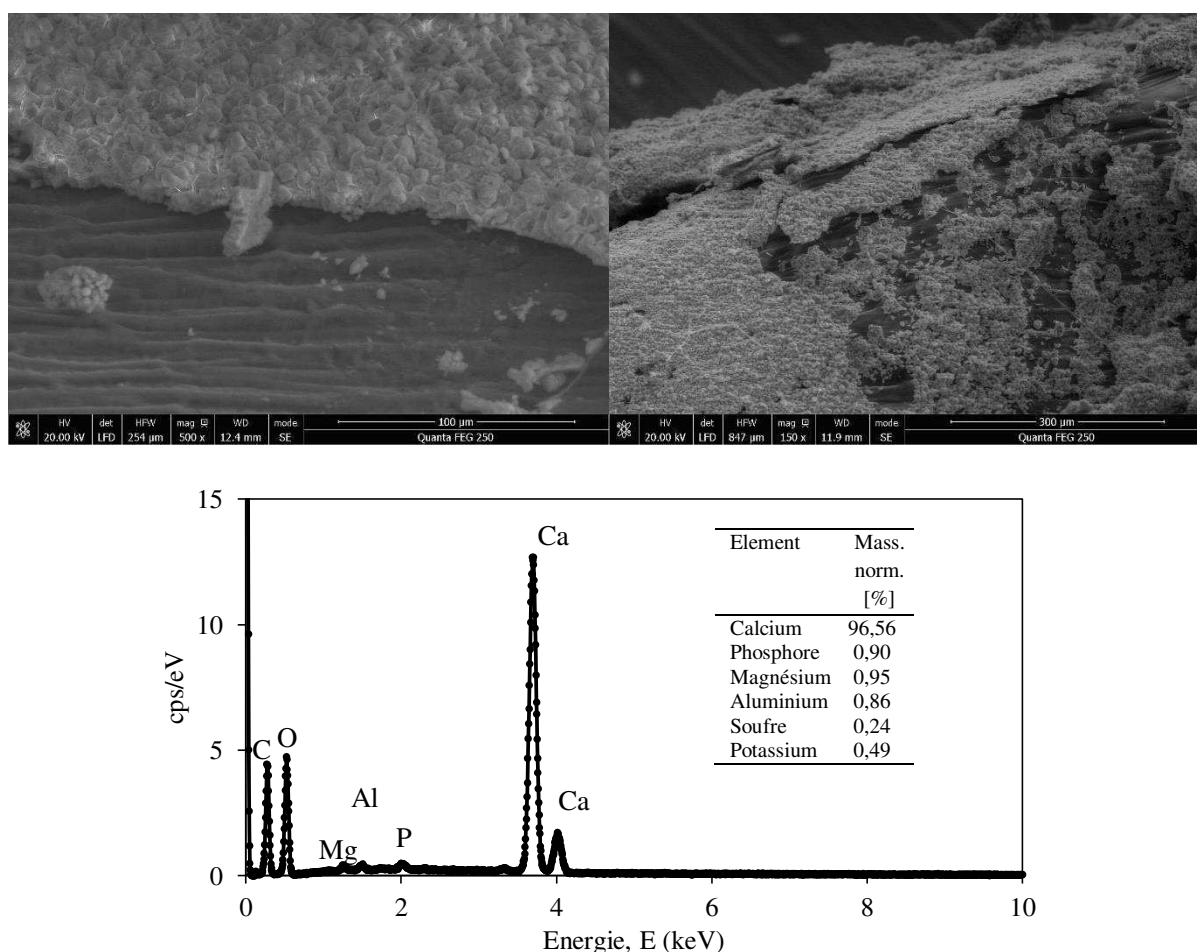


Figure V.8 – Images de graines de blé-3 après enrobage obtenues par MEB.

La figure V.8 présente des photos réalisées par MEB de la surface des graines de blé après enrobage. Ces clichés permettent de vérifier la présence à la surface des graines un bon revêtement. De surcroît, on peut apprécier la proportion croissante de la couche de Ca-P

enrobant les graines de blé. La couche de précipitée a été contrôlée par la sonde X de MEB. Elle a un rapport molaire Ca/P déterminé par analyse chimique > 3 (figure V.8). Les images présentées sur la figure V.8 réalisées au MEB de la surface de graines de blé permettent de vérifier la présence à la surface des graines de blé de phosphore et de calcium.

V.4. CONCLUSION

Nous avons mis en valeur l'importance de l'enrobage des graines de céréales dans l'agriculture, après avoir mis en évidence la faisabilité de la précipitation de phosphates de calcium par des graines de céréales. Pour cela nous avons mis au point l'utilisation des trois variétés de graines de céréales à travers la précipitation chimique de phosphates, à savoir : le blé, le maïs et le pois chiche.

Les résultats obtenus ont montré que l'enrobage des graines de céréales est significativement plus performant, et le taux de germination est plus grand de deux fois. En parallèle, l'utilisation des graines de céréales directement après enrobage, dépassent largement les graines de céréales après séchage en termes de rendement.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était orienté vers la précipitation chimique en lit fluidisé. Ce travail est structuré en trois parties. **La première partie** est consacrée à l'optimisation de la récupération de phosphates à travers la précipitation chimique moyennant la chaux hydratée, qui nous a permis de dégager un nombre assez important de résultats, mettant en exergue les différentes approches existantes, à savoir : hydrodynamique, cinétique, thermodynamique et environnementale. L'étude a porté sur l'influence de différents paramètres opératoires sur la précipitation chimique de phosphate en lit fluidisé, notamment : le diamètre (d_p), la masse (M) et la nature des particules porteuses, la température de précipitation (T), la vitesse de fluidisation (U), le rapport molaire (Ca/P), la concentration initiale du phosphate [PO_4^{3-}] et le pH de la solution.

La deuxième partie concerne l'étude de la faisabilité de l'utilisation d'un ultrason, combiné avec le même réacteur en lit fluidisé, pour la récupération de phosphates de calcium dans les mêmes conditions opératoires que la première partie.

Enfin dans une troisième partie nous avons fait l'étude de l'évaluation des effets de l'enrobage de graines des céréales avec du phosphate sur la performance des variétés des céréales comme une application directe de l'enrobage de phosphate de calcium.

La première partie de cette étude nous a permis de valider et d'optimiser la précipitation chimique des phosphates à travers l'étude de l'influence de différents paramètres opératoires. Une évaluation hydrodynamique, cinétique, thermodynamique et environnementale de la précipitation chimique des phosphates dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été réalisée.

À partir de l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la fluidisation des particules identiques, une corrélation (III.2) a été proposée pour la prédiction de la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} des particules de sable en fonction du diamètre moyen des particules porteuses « d_p ». Comme suit :

$$U_{mf} = 0,0193.e^{0,0066d_p} \quad R^2=0,9757 \quad E=9\%$$

L'efficacité d'élimination des phosphates de calcium dépend fortement de la masse et de la taille initiale des particules porteuses. L'augmentation de la masse des particules de support entraîne une augmentation de la surface totale disponible offerte, ce qui favorise l'augmentation de la précipitation chimique des phosphates. À une masse de 0,2 Kg et une concentration de phosphate de 10 mgP/L et un diamètre des particules de sable Si-267, l'efficacité de récupération de phosphate est de 31~58%, et pour une masse de $M > 0,4$ Kg l'efficacité est de 71~84%. Dans ce travail, la précipitation a une valeur optimale de la masse de sable égale à 0,4 Kg.

La diminution du diamètre moyen des particules entraîne une augmentation de la surface spécifique, ce qui favorise l'augmentation de la précipitation chimique des phosphates. À un diamètre moyen de particules de 407 μm , $[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ mgP/L}$, $\text{Ca/P} = 3$ et $M = 0,4 \text{ Kg}$, le rendement de la précipitation de phosphates est de 75 %. À un diamètre moyen de particules de 110 μm , dans les mêmes conditions opératoires optimales précédentes, le rendement de la précipitation de phosphates est de 86% et la concentration de phosphate à la sortie de la colonne est inférieure de 2 mgP/L.

L'efficacité de la précipitation chimique, ainsi que la composition des produits précipités dépendent des concentrations de Ca et PO_4^{3-} et des conditions de fonctionnement requises. Avec un rapport molaire d'entrée $\text{Ca/P} \leq 4$ et une concentration en phosphates de 10 mgP/L, l'efficacité d'élimination du phosphate est de 35~74%. Pour un rapport molaire d'entrée $\text{Ca/P} > 4$ le rendement est de 85~92%. Nos expériences ont montré que l'efficacité de la récupération de phosphate avec du sable et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fournit une alternative moins coûteuse avec une efficacité d'élimination plus élevée. En outre, l'augmentation de l'efficacité de la précipitation de phosphate s'accompagne par une augmentation de diamètre moyen des particules supports.

Pour une **évaluation hydrodynamique** de la précipitation chimique des phosphates dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on constate clairement que la concentration du calcium affecte significativement la vitesse de fluidisation et la porosité du lit fluidisé. Le pH et la vitesse de la fluidisation jouent un rôle important dans la précipitation chimique de phosphates en lit fluidisé. Une évolution de la porosité sous la forme d'une exponentielle a été trouvée avec le rapport molaire Ca/P.

L'analyse paramétrique des résultats expérimentaux a permis de proposer une nouvelle corrélation (III.6). L'expansion du lit peut être prédite convenablement en fonction de la porosité :

$$\frac{H}{H_{mf}} = 2,62 - 0,08 \left[2 \varepsilon^{-0,5} + 0,66 \varepsilon^{-1,5} + 0,4 \varepsilon^{-2,5} + 0,28 \varepsilon^{-3,5} + \varepsilon^{-4,5} - \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\varepsilon}}{1 - \sqrt{\varepsilon}} \right) \right] \quad , E = 10\%.$$

De plus, afin d'éviter la formation de particules fines et d'augmenter l'efficacité du procédé, le rapport molaire Ca/P au fond du réacteur doit être maintenu en dessous d'une valeur optimale.

Un excès de concentration de calcium est nécessaire pour atteindre une efficacité d'élimination élevée du phosphate. Basé sur un modèle thermodynamique utilisant PHREEQC v2.8, à $\text{pH} \geq 9$ le précipité dominant en phase solide dans la solution est l'hydroxyapatite. SI d'HAP augmente avec l'augmentation de Ca/P, suivant une relation logarithmique.

Par ailleurs, avec une concentration en phosphates de 5 mgP/L et un rapport molaire d'entrée $\text{Ca/P}=3$, l'efficacité d'élimination du phosphate est de 33~50%. Avec une concentration en phosphate à l'entrée de 20 mgP/L on a un rendement de 69~91%.

On a observé que les distributions granulométriques pour les quatre cas étudiés : 5 ; 10 ; 20 et 30 mgP/L, confirment clairement qu'on a une augmentation du diamètre moyen des particules d_p finale de 25%. On trouve que la concentration en PO_4^{3-} affecte significativement la vitesse de fluidisation et la porosité du lit fluidisé.

Pour les données **cinétiques**, on a changé la concentration de phosphates de 5 à 30 mgP/L, on peut constater que trois modèles cinétiques présentent un bon ajustement aux données expérimentales, mais le modèle de deuxième ordre est globalement acceptable.

À 20 mgP/L, et en passant du simple au double en température des réactifs (de 20 à 38°C) l'élimination du phosphate est légèrement améliorée de 91% à 94%, et a peu d'effet sur les paramètres du procédé (taux de conversion, taux d'expansion...).

Les résultats obtenus dans le cadre de l'**évaluation environnementale** ont montré une hausse assez généralisée de la qualité des eaux des quatre cas étudiés. L'étude du pH et la variation de température ont permis d'appréhender la qualité des eaux. Le premier et le deuxième traitement de la solution par précipitation chimique, dans les mêmes conditions opératoires, ont montés une grande efficacité (un rendement de **100%**) à l'aspect environnementale et sanitaire, et peut apporter par la suite des avantages au secteur de traitement des eaux.

Avec l'utilisation du charbon actif comme des particules porteuses, le rendement de la précipitation chimique a atteint une valeur maximale de **100%**.

Une comparaison a été effectuée entre le procédé en réacteur à lit fluidisé (FBR) et le procédé en réacteur à double enveloppe (RDE) et le lit fixe, qui a permis entre autres de mettre en évidence le rôle joué par la concentration du phosphate à la fois dans le lit fluidisé et dans le RDE sur le phénomène de précipitation. Le rendement de la précipitation chimique a atteint une valeur maximale de **100%** dans le lit fixe pour les conditions suivantes : 20 mgP/L ; $T = 22^\circ\text{C}$; Si-226 ; $U = 0,15 \text{ cm/s}$; pH 9,4 et $\text{Ca/P}=3$.

Les analyses FTIR ont montré que le précipité a une composition chimique proche de celle du TCP.

La deuxième partie de cette étude, rapporte les résultats obtenus avec l'utilisation du réacteur à lit fluidisé combiné aux ultrasons. Après avoir démontré la robustesse du procédé dans les conditions de fonctionnement, dites « standard », et après les premiers résultats nous avons été amenés à faire une étude systématique de la précipitation chimique de phosphates de calcium. Nous avons réalisé des analyses de l'évolution de la récupération de phosphates de calcium en

fonction de la puissance ultrasonore d'un ultrason combiné avec le lit fluidisé dans les mêmes conditions opératoires utilisées dans les expériences précédentes.

Ce travail nous a permis d'acquérir des connaissances dans un nouveau champ de traitement des eaux. Cette étude a montré que la précipitation chimique dans un réacteur à lit fluidisé combiné aux ultrasons est tributaire de nombreux facteurs, tels que la concentration de phosphates, la puissance ultrasonore, la température et la vitesse de fluidisation.

Les résultats qui découlent de **la deuxième partie** ont montré que :

- Un rendement de précipitation plus élevé a été observé avec les solutions traitées par ultrason à des puissances de 3 à 11 W que celles sans ultrason, et le rendement maximal pour de faibles puissances de 3 et 11 W et $[\text{PO}_4^{3-}]$ de 10 et 80 mgP/L, est de 84% et 88%, respectivement.
- L'efficacité du procédé de précipitation peut être améliorée lorsque l'ultrason est conduit dans les solutions avant l'étape de nucléation.
- Des particules sphériques et fines ont été observées avec de l'ultrason, pour des basses puissances.
- La distribution granulométrique et la surface spécifique des particules enrobées ont varié avec la puissance ultrasonore et le temps de traitement par ultrason.
- D'après la distribution granulométrique des particules de sable avant et après précipitation, le diamètre moyen des particules d_p est augmenté jusqu'à 23 % pour une puissance de 3 W et $[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ mgP/L}$.
- On a toujours une augmentation de l'expansion du lit en fonction du temps pour les cas étudiés avec une valeur maximale de $H/H_{mf}=6$, indiquant que la précipitation a lieu.
- À une température de 34°C et $P=3W$, la quantité de phosphate rejetée est inférieure à 0,5 mgP/L et le précipité est complètement retenu dans le lit fluidisé.
- La température a un effet de diminution double par rapport aux ondes ultrasonores.
- En ce qui concerne l'élimination de calcium, et de magnésium était semblable en présence et en absence d'ultrason.
- Tout ce travail montre que l'ultrason a un effet sur la précipitation en déplaçant la distribution granulométrique vers de fines particules et en modifiant la morphologie de particules.

Cette étude a mis en évidence certains paramètres opératoires et a ouvert la voie vers le développement d'un nouveau procédé à des exigences environnementales et économiques.

Enfin, **la troisième partie** relative au cinquième chapitre concerne l'évaluation de l'effet de l'enrobage des graines de céréales sur la production en paille. D'une part, à partir de l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche enrobée sur la production culturale, à savoir : le taux de germination, la vigueur des plants à la levée, le rendement en paille, et d'autre part, à partir de l'influence de séchage de graines après enrobage. Les résultats obtenus ont montré que :

L'enrobage des graines de céréales est significativement performant, et le taux de germination est plus grand de deux fois.

Les graines de céréales sans séchage après enrobage dépassent largement les graines séchées en termes de rendement.

Dans l'étude du potentiel en engrais de Ca-P sur les graines de blé, la précipitation de Ca-P sur la surface de graines de blé à partir d'une solution synthétisée de 20 mg P/L a montré la meilleure croissance des plantes.

À l'issue de cette étude et à la lumière des résultats obtenus, ce travail mérite d'être poursuivi dans le sens des recommandations à courts ou moyens termes suivantes :

- L'utilisation d'autres types de solides divisés est aussi envisageable tels que les polymères.
- Étude plus approfondie liée à l'enrobage de graines de céréales pour déterminer la quantité optimale de Ca-P requise par différentes cultures.
- Enfin, une simulation moléculaire de la précipitation chimique de phosphates à la surface des particules porteuses permettrait une meilleure compréhension et prédiction à la fois de la quantité de réactifs et des propriétés associées.

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES

- [1]. Abbona F., Boistelle R., *Growth morphology and crystal habit of struvite crystals (MgNH₄PO₄ · 6 H₂O)*, Journal of Crystal Growth, 46, (1979), 339.
- [2]. Abbona F., Lundager Madsen H.E., Boistelle R., *Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration*, Journal of Crystal Growth, 57, (1982), 6.
- [3]. Abbona F., Lundager Madsen H.E., Boistelle R., *The initial Phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations*, Journal of Crystal Growth, 74, (1986), 581.
- [4]. Achour L., Youcef S., *Élimination des phosphates par des procédés physico-chimiques*, Larhyss Journal, 4, (2005), 129.
- [5]. Adnan A., Koch F., Mavinic D., *Pilot Scale study of phosphorus recovery through Struvite Crystallization-examining the process feasibility*, Journal of Environmental Engineering and Science, 2 (5), (2003), 315.
- [6]. Adnan A., Koch F., Mavinic D., *Pilot Scale study of phosphorus recovery through Struvite Crystallization II applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter*, Journal of Environmental Engineering and Science, 2 (6), (2003), 473.
- [7]. Aldaco R., Irabien A., Luis P., *Fluidized Bed Reactor for fluorite removal*, Chemical Engineering Journal, (1-3)107, (2005), 113-117.
- [8]. Alfredo J.B., López J.S., Rodríguez P.U., *Fluidized bed Series: Secondary Treatments*, (2013).
- [9]. Angel R., *Removal of Phosphate from Sewage as Amorphous Calcium Phosphate*, Journal of Environmental Technology, 20 (7), (1999), 709.
- [10]. APHA (1985) Standard methods, 19th edn. American Public Health Association, Washington, DC.
- [11]. Asif M., Ibrahim A.A., *Minimum fluidization velocity and defluidization behavior of binary-solid liquid-fluidized beds*, Powder Technology, 126, (2002), 241.
- [12]. Babic-Ivancic V., Kontrec J., Brecevic L., *Formation and transformation of struvite and newberyite in aqueous solutions under conditions similar to physiological*, Urological Research, 32,(2004), 350.

- [13]. Baeyens J., Geldart D., *Predictive calculations of flow parameters in gas fluidized beds and fluidization behavior of various powders*, Proc. Conf. La fluidisation et ses applications, Cepadues Editions, Toulouse, France, (1973), 226.
- [14]. Baradaran S., Basirun W.J., Mahmoudian M.R., Hamdi M., Alias Y., *Synthesis and Characterization of Monetite Prepared Using a Sonochemical Method in a Mixed Solvent System of Water/Ethylene Glycol/N, N-Dimethylformamide*, Metallurgical And Materials Transactions A, 40, (2013), 2331.
- [15]. Battistoni P., Fava G., Pavan P., Musacco A., Cecchi F., *Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results*, Water Research, 31, (1997), 2925.
- [16]. Battistoni P., Paci B., Fatone F., Pavan P., *Phosphorus Removal from Supernatants at Low Concentration Using Packed and Fluidized-Bed Reactors*, Ind. Eng. Chem. Res., 44, (2005), 6701.
- [17]. Bello M.M., Abdul Raman A.A., Purushothaman M., *Applications of fluidized bed reactor in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters*, Journal of Cleaner Production (2017).
- [18]. Ben Abdelkader S., Ben Cherifa A., Coulet M.V., Khattech I., Rogez J., Jemal M., *Enthalpy de formation de la Whitlockite $Ca_{18} Mg_2 H_2 (PO_4)_{14}$* , Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 77, (2004), 863.
- [19]. Ben Abdelkader S., Ben Cherifa A., Khattech I., Jemal M., *Synthèse, caractérisation et thermochimie du phosphate tri magnésien et du phosphate tricalcique*, Thermochimica Acta, 334, (1999), 123.
- [20]. Berg U., Donnert D., Ehbrecht A., Bumiller W., Kusche I., Weidler P.G., Nuesch R., *Active filtration for the elimination and recovery of phosphorus from waste water*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 265, (2005), 141.
- [21]. Bgatov B.I., Matukhina V.G., Grigor'eva T.R., Altukhov V.M. and Rusanov D.K., *Peat vivianites and vivianite peats of the Suzun district, Novosibirsk region (USSR)*, Geol Geofiz, 11, (1986), 51.
- [22]. Bonnard N., Jargot D., Nikolova-pavageau N., Miraval S., Schneider O., *Note établie par les services techniques et médicaux de L'INRS (Institut National de Recherche et Sécurité)*, (2011).

-
- [23]. Broadhurst T.E., Becker H.A., *Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles*, AIChE Journal, 21, (1975), 238.
- [24]. Bruni G., Lettieri P., Newton D., Yates J., *The influence of fines size distribution on the behavior of gas fluidized beds at high temperature*, Powder Technology, 63(1-2), (2006), 88.
- [25]. Cabanes F., *Déphosphoration des Effluents : Précipitation et Valorisation du Phosphore*, Thèse de doctorat, L'Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2006).
- [26]. Caddarao P.S., Garcia-Segura S., Ballesteros Jr F.C., Huang Y., Lu M., *Phosphorous recovery by means of fluidized bed homogeneous crystallization of calcium phosphate. Influence of operational variables and electrolytes on brushite homogeneous crystallization*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 83, (2018), 124.
- [27]. Cao X., Herris W., *Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation*, Soil and water science department, University of Florida, Gainesville, FL 32611, es0716709R1, (2007).
- [28]. Carpenter E.P., Hawkins A.R., Frost J.W., Brown K.A., *Structure of dehydroquinase reveals an active site capable of multistep catalysis*, Nature, 394, (1998), 299.
- [29]. Chiba S., Chiba T., Nienow A.W., Kobayashi H., *The minimum fluidization velocity, bed expansion and pressure drop profile of binary particle mixtures*, Powder Technology, 22, (1979), 255.
- [30]. Christoffersen J., Christoffersen M.R., Kibalczyk W., Andersen F. A., *A contribution to the understanding of the formation of calcium phosphates*, Journal of Crystal Growth, 94, (1989), 767.
- [31]. Cordell D., Drangert J.O., White S., *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*, Global Environmental Change, 19, (2009), 292.
- [32]. Cordell D., Rosemarin A., Schröder J.J., Smit A.L., *Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options*, Chemosphere, 84, (2011), 747.
- [33]. Couderc J.P., in Davidson J.F., Clift R. and Harrison D., *Fluidization*, Academic Press, New York, 2 Edition, (1985), 1.
- [34]. Council of the European Community, *council directive concerning Urban Waste Water Treatment (91/271/EEC)*, Official Journal L135/40 (1991).

- [35]. Davidson J.F., Harrison D., *Fluidization*, Academic press, (1971).
- [36]. De Haas D.W., Wentzel M.C., Ekama G.A., *The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal*, Water SA, 26, (2000), 439.
- [37]. De Rooij J.F., Heughebaert J.C., Nancollas G.H., *A pH study of calcium phosphate seeded precipitation*, Journal of Colloid and Interface Science, 100 (2), (1984), 350.
- [38]. de-Bashan L.E., Bashan Y., *Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003)*, Water Research, 38, (2004), 4222.
- [39]. Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, Journal Officiel de la République Algérienne.
- [40]. Décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [41]. Décret exécutif n° 11-219 du 10 Rajab 1432 correspondant au 12 juin 2011 fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.
- [42]. Décret n° 89-3 du 03/01/89 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- [43]. Deepa M., Rajendra Babu K., Vaidyan V.K., *Morphological and X-ray characterization studies of gel-grown Newberyite*, Journal of Materials Science Letters, 11, (1992), 535.
- [44]. Degremont, *Mémento technique de l'eau*, Ed. Degremont, Paris, (1989).
- [45]. Delacourt C., *Apport de la chimie des solutions à la préparation de phosphates de métaux de transition : Influence de la structure et la morphologie sur le comportement électronique dans les accumulateurs au lithium*, Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, (2005).
- [46]. Delebarre A., *Minimum de fluidisation et épaisseur d'un milieu poreux*, XV^{ème} Congrès Français de Mécanique, (2001), 1.

- [47]. Delebarre A., *Revisiting the Wen and Yu equations for minimum fluidization velocity prediction*, Chemical Engineering Research and Design, 82 (5), (1994), 587.
- [48]. Denne W.A., Jones D.W., *Neutron diffraction investigation of the hydrogen positions in the crystal structure of monetite, CaHPO₄*, Journal of Molecular Structure, 1, (1971), 347.
- [49]. Directive de la communauté européenne n° 80-778 du 15/07/80, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.
- [50]. Directive n° 91/271 du 21/05/1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.
- [51]. Directive n° 98/15/CE du 27/02/1998 de la Commission européenne, Traitement des eaux urbaines résiduaires.
- [52]. Dorozhkin S.V., *Amorphous calcium (ortho) phosphates*, Acta Biomaterialia, 6, (2010), 4457.
- [53]. Dorozhkin S.V., *Bioceramics of calcium orthophosphates*, Acta Biomaterialia, 31, (2010), 1465.
- [54]. Dorozhkin S.V., *Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties*, Journal of Progress in Biomaterials, 5, (2016), 1061.
- [55]. Dorozhkin S.V., *Calcium orthophosphates*, Journal of Materials Science, 42, (2007), 1061.
- [56]. Dorozhkin S.V., *Calcium orthophosphates: Application in nature, biology, and medicine*, Edition 1, CRC Press, (2012).
- [57]. Dorozhkin S.V., *Nanometric calcium orthophosphates (CaPO₄): preparation, properties and biomedical applications*, Advanced Nano-Bio-Materials and Devices, 3 (4), (2019), 422-513.
- [58]. Doyle J.D., Parsons S.A., *Struvite formation, control and recovery*, Water Research, 36, (2002), 3925.
- [59]. Doods J., Baluais G., *Caractérisation de la taille des particules*, Sciences Géologiques, Bulletins et mémoires, 46, Strasbourg, (1993), 79-104.
- [60]. Driver J., Lijmbach D., Steen I., *Why recover phosphorus for recycling and how?*, Environ. Technol. 20, (1999), 651.
- [61]. Dumon R., *Les applications industrielles des lits fluidisés*, Edition Masson, (1981).

- [62]. Eggers E., Dirkzwager A. H., Van Der Honing H., *Full scale Experiences with Phosphate Crystallization in a Crystallator*, Journal of Water science and technology, 23, (1991), 819.
- [63]. Eggers E., Dirkzwager A. H., Van Der Honing H., *Full scale Experiences with Phosphate Crystallization in a Crystallator*, Journal of Water science and technology, 24, (1991), 333.
- [64]. Epstein N., Leclair B.P., Pruden B.B., *Liquid fluidization of binary particle mixtures I, Overall bed expansion*, Chemical Engineering Science, 36, (1981), 1803.
- [65]. Ergun S., *Fluid flow through packed columns*, Chemical Engineering Progress, 48, (1952).
- [66]. Eynard A., del Campillo M.C., Barron V., Torrent J., *Use of vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) to prevent iron chlorosis in calcareous soils*, Fertilizer Research, 31, (1992), 61.
- [67]. Ezquerro A., *Struvite Precipitation and biological dissolution*, TRITA-LWR Degree Project 10:22, (2010), 36.
- [68]. FAO, *World fertilizer trends and outlook to 2022, Summary report*, Rome, 2022, P-15.
- [69]. Fattah K.P., Mavinic D.S., *Investigating techniques to determine magnesium addition requirements for the operation of a struvite crystallization process*, International Journal of Environmental Science and Technology (IJEST), (2013).
- [70]. Formisani B., De Cristofaro G., Girimonte R., *A fundamental approach to the phenomenology of fluidization of size segregating binary mixtures of solids*, Powder Technology, 56, (2001), 109.
- [71]. Formisani, B., *Packing and fluidization properties of binary mixtures of spherical particles*, Powder Technology, 66, (1991), 259.
- [72]. Fowler B. O., *Infrared Studies of Apatites I. Vibrational Assignments for Calcium, Strontium, and Barium Hydroxyapatite utilizing isotopic substitution*, Journal of Inorganic Chemistry, 13, (1974), 194-207.
- [73]. Frèche M., Heughebaert J.C., *Calcium phosphate precipitation in the 60-80°C range*, Journal of Crystal Growth, 94, (1989), 947-954.
- [74]. Frost R.L., Palmer S.J., Pogson R.E., *Thermal Stability of newberyite $Mg(PO_3OH) \cdot 3H_2O$, A cave mineral from Skipton Lava Tubes, Victoria, Australia*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 107, (2012), 1143.

- [75]. Geldart D., *Types of gas fluidization*, Powder Technology, 7, (1973), 285.
- [76]. Golubev S.V., Pokrovsky O.S., Savenko V.S., Homogeneous precipitation of magnesium phosphates from seawater solutions, Journal of Crystal Growth, 223, (2001), 550.
- [77]. Goncharuk V.V., Malyarenko V.V., Yaremenko V.A., *Use of Ultrasound in Water Treatment*, Journal of Water Chemistry and Technology, 30(3), (2008), 137.
- [78]. Goossens W.R.A., Dumont G.L., Spaepen G.L., *Fluidization of binary mixture in the laminar flow region*, Chemical Engineering Progress Symposium, 67, (1971), 38.
- [79]. Gozalian A., Behnamghader A., Daliri M. & Moshkforoush A., *Synthesis and Thermal Behavior of Mg-Doped Calcium Phosphate Nanopowders via the Sol Gel Method*, Scientia Iranica F, Vol. 18, (2011), 1614.
- [80]. Grzmil B., Wronkowski J., *Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater*, Desalination, 189, (2006), 261.
- [81]. Guadie A., Xia S., *Evaluating Factors Affecting Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater using Fluidized Bed Reactor*, Proceeding of the 12th Symposium on Sustainable Water Resources Development (June 26-27, 2012), Ethiopian Journal of Water science and Thechnology, (2012), 60.
- [82]. Guadie A., Xia S., Jiang W., Zhou L., Zhang Z., W. Hermanowicz S., Xu X., Shen S., *Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor*, Journal of Environmental Sciences, 26, (2014), 765.
- [83]. Gupta S.K., Agarwal V.K., Singh. N., Seshadri V., Mills D., Singh J. et Prakash C., *Prediction of minimum fluidization velocity for fine tailings materials*, Powder Technology, 196, (2009), 263.
- [84]. Hemati M., Saleh K., Steinmetz D., *Procédé d'enrobage et de pelliculage de poudres fines dans un enrobeur a lit fluidisé*, Publication of WO2000061274A1, (2000).
- [85]. Heughebaert J. C., Zawacki S. J., Nancollas G. H., *The Growth of Nonstoichiometric Apatite from Aqueous Solution at 37°C, I Methodology and Growth at pH 7,4*, journal of colloid and Interface science, 135, (1990), 20.
- [86]. Hosni K.S., Moussa B., Amor M.B., *Conditions influencing the removal of phosphate from synthetic wastewater: influence of the ionic composition*, Desalination, 206, (2007), 279.

- [87]. Hudon S., *Étude comparative d'une opération d'enrobage à sec et de granulation à sec par compacteur à rouleaux en vue d'une application de granulation à sec miniature à opération continue*, mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées (génie chimique), école polytechnique de Montréal, Université de Montréal, décembre **2016**.
- [88]. Huntington Chester L., *A Dictionary of the Names of Minerals Including their History and Etymology*, BiblioBazaar, (**2010**).
- [89]. Johnson M.S.A., Nancollas G.H., *The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation*, Crit. Rev. Oral Biol. Med., 3 (1-2), (**1992**), 61.
- [90]. Joko I., *Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method*, Water Science and Technology, 17, (**1984**), 121.
- [91]. Kaygili O., Dorozhkin S.V., Ates T., Al-Ghamdi A.A., Yakuphanoglu F., *Dielectric properties of Fe doped hydroxyapatite prepared by sol-gel method*, Ceramics International, 40, (**2014**), 9395.
- [92]. Kaygili O., Dorozhkin S.V., Ates T., N. Canan Gursoy, Keser S., Yakuphanoglu F., Selçuk A.B., *Structural and dielectric properties of yttrium-substituted hydroxyapatites*, Materials Science and Engineering, C 47, (**2015**), 333.
- [93]. Kaygili O., Dorozhkin S.V., Keser S., *Synthesis and characterization of Ce-substituted hydroxyapatite by sol-gel method*, Materials Science and Engineering, 42, a(**2014**), 78.
- [94]. Korchef A., Saidou H., Ben Amor M., *Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations*, Journal of Hazardous Materials, 186, (**2011**), 602.
- [95]. Koutsoukos P., Amjad Z., Tomson M.B., Nancollas G.H., *Crystallization of calcium phosphates. A constant composition study*, Journal of the American Chemical Society, 102, (**1980**), 1553.
- [96]. Kumar P., Kim D., Ho Hyun M., Won M., Shim Y., *An All Solid State Potentiometric Sensor for Monohydrogen Phosphate Ions*, Journal of Electroanalysis, 25(8), (**2013**), 1864.
- [97]. Kunii D., Levenspiel O., *Fluidization engineering*, 2^{ème} Edition, (**1991**).
- [98]. Kunii D., Levenspiel O., *Gross behavior of fluidized beds*, in *Fluidization Engineering*, New York, (**1969**).

-
- [99]. Kuz'mina M.A., Zhuravlev S.V., and Frank-Kamenetskaya O.V., *The effect of medium chemistry on the solubility and morphology of brushite crystals*, *Geology of Ore Deposits*, 55(8), (2013), 692.
- [100]. Lacout J.L., Majdoubi E., Hamad M., *Crystallization mechanisms of calcium phosphate cement for biological uses*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7, (1996), 371.
- [101]. Lakshmi A.C.V., Balamurugan M., Sivakumar M., Samuel T.N., Velan M., *Minimum fluidization velocity and friction factor in a liquid-solid inverse fluidized bed reactor*, *Bioprocess Eng*, 22, (2000), 461.
- [102]. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Jefferson B., Parsons S.A., *Agglomeration of struvite crystals*, *Water Research*, 41, (2007), 419.
- [103]. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Jefferson B., Parsons S.A., *Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material*, *Water Research*, 41, 1(2007), 2449.
- [104]. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A., *Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity*, *Journal of Crystal Growth*, 283, (2005), 514.
- [105]. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A., *Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review*, *Environmental Science Technology*, 39(6), (2009), 433.
- [106]. Leaper M.C., Hilal N., Kingman S.W., *Investigating binary mixtures fluidized using a porous plate*, *Powder Technology*, 15, (2004), 435.
- [107]. Legeros R.Z., Lee Y-K, *Synthesis of amorphous phosphates for hard tissue repair using conventional melting technique*, *Journal of Materials Science*, 39 (16), (2004), 5577.
- [108]. Leva M., *Fluidization*, McGraw Hill, New York, (1959).
- [109]. Lewis W.K., Gilliland E.R. and Bauer W.C., *Characteristics of fluidized particles*, *Industrial and Engineering Chemistry*, 41, (1949), 1104.
- [110]. Linares P., Lizaro F., Luque de Castro M.D., Valcárcel M., *Analytical sonochemistry: a review*, *Journal of Automatic Chemistry*, 10, (1988), 88.
- [111]. Lipsanen T., *Process analytical technology approach on fluid bed granulation and drying*, Division of Pharmaceutical Technology Faculty of Pharmacy-University of Helsinki, Finland, (2008), 1.

- [112]. Liu Z., Zhao Q., Lee D. and Yang N., *Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor*, *Bioresource Technology*, 99, (2008), 6488–6493.
- [113]. Lopez-Valero I., *Effect of sodium and ammonium ions on occurrence, evolution and crystallinity of calcium phosphates*, *Journal of Crystal Growth*, 121, (1992), 297.
- [114]. Lu Y., Laurent J., Dagot C., Le Niniven C., Baudu M., *Traitement d'eau usée par réacteur biologique séquentiel à lit fluidisé*, *Récents Progrès en Génies des Procédés*, 96, (2007).
- [115]. Lundager Madsen HE, *Optical properties of synthetic crystals of Brushite (CaHPO₄·2H₂O)*, *Journal of Crystal Growth*, 310, (2008), 617.
- [116]. Luque de Castro M.D., Priego-Capote F., *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, Amsterdam, Boston: Elsevier, 26, (2007).
- [117]. Mason T.J., *Developments in ultrasound - Non-medical*, *Progress in Biophysics & Molecular Biology*, 93, (2007), 166.
- [118]. Mason T.J., *Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, (2003), 175.
- [119]. McConnell D., G. J. Handschuh, L. E. Orgel, *Precipitation of Phosphates in a Primeval Sea*, *Science*, 181(4099), (1973), 582.
- [120]. Mersmann A., *Crystallization and precipitation*, *Chemical Engineering and Processing*, 38, (1999), 345 – 353.
- [121]. Merzouki, M., Bernet, N., Delgenes, J.-P., Moletta, R., Benlemlih, M., *Biological denitrifying phosphorus removal in SBR: effect of added nitrate concentration and sludge retention time*, *Water Science and Technology*, 43, (2001), 191.
- [122]. Mesíková Z., Sulcová P., Trojan M., *Synthesis and Characterization of Newberyite*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88, (2007)1, 103.
- [123]. Meyer J.L., Eanes E.D., *A thermodynamic analysis of the amorphous to crystalline calcium phosphate transformation*, *Calcified Tissue Research*, 25, (1978), 59.
- [124]. Mitsionis A.I, Vaimakis T.C., *A calorimetric study of the temperature effect on Calcium Phosphate precipitation*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99, (2010), 785.

- [125]. Montastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Cabassud M., Domenech S., *A Thermochemical Approach for Calcium Phosphate Precipitation Modeling in a Pellet Reactor*, Journal of Chemical Engineering, 94, (2003), 41-50.
- [126]. Morse G.K., Brett S.W., Guy J.A., Lester J.N., *Review: Phosphorus removal and recovery technologies*, The Science of the Total Environment, 212, (1998), 69.
- [127]. Mourad M., Hemati M., Laguerie C., *Hydrodynamique d'un séchoir à lit fluidisé à flottation : détermination des vitesses caractéristiques de fluidisation de mélanges de maïs et de sable*, Powder Technology, 80, (1994), 45.
- [128]. Mullin J.W., *Crystallization*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, (1993).
- [129]. Munch E.V., Barr K., *Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side streams*, Water Research, 35, (2001), 151–159.
- [130]. Murachman B., *Hydrodynamique et transferts thermiques dans les lits fluidisés par les gaz*, Thèse de doctorat en Génie des Procédés, INP-Toulouse, (1990).
- [131]. Nakahira A., Aoki S., Sakamoto K., Yamaguchi S., *Synthesis and evaluation of various layered octacalcium phosphate*, Journal of Materials Sciences : Materials in Medicine, 12, (2001), 793.
- [132]. Ohlinger K.N., Young T.M., Schroeder E.D., *Predicting struvite formation in digestion*, Water Research, 32(12), (1998), 3607.
- [133]. Ouabbas Y., Galet L., Patry S., Devriendt L., Accart P., Rolland C., Grosseau P., Guilhot B., Chamayou A., Baron M., Dodds J.A., Thomas G., *Modification des propriétés des poudres par enrobage à sec dans un mélangeur Cyclomix*, HAL Id: hal-00419494 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00419494>, (2009).
- [134]. Parker V.B., Wagman D.D., Evans W.H., *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington DC, USA, NBS Technical Note 270-6, (1971), 128.
- [135]. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., *User's guide to PHREEQC version 2, A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*, U.S. Geological Survey Water Resources Investigations, Reston, Report 99-4259, US, (1999).

- [136]. Pastor L., Mangin D., Ferrer J., Seco A., *A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process*, *Bioresource Technology*, 99, (2008), 6285.
- [137]. Pastor L., Mangin D., Ferrer J., Seco A., *Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant*, *Bioresource Technology*, 101, (2010), 118.
- [138]. Pastor L., Marti N., Bouzas A., Seco A., *Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants*, *Bioresource Technology*, 99, 1(2008), 4817.
- [139]. Peleka E.N., Deliyanni E.A., *Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions*, *Desalination*, 245, (2009), 357.
- [140]. Petit R., *Revêtement des implants prothétiques par l'hydroxyapatite*, *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*, 3, (1993), 97.
- [141]. Petit R., *The use of hydroxyapatite in orthopaedic surgery: a ten-year review*, *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*, 9, (1999), 71.
- [142]. Rabinowitz B., Marais G.R., *Chemical and biological phosphorus removal in the activated sludge process*, W32, University of Cape Town, South Africa, (1980).
- [143]. Rahman M.M., Mohamad. Salleh M.A., Rashid U., Ahsan A., Hossain M.M., Chang S.R., *Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review*, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, (2014), 139.
- [144]. Regy, S., Mangin, D., Klein, J.P., Lieto, J. and Thornton, C., *Phosphate recovery in the wastewater by crystallisation: state of the art and stirred reactor technology*, LAGEP internal report, www.nhm.ac.uk/mineralogy/P-recovery, (2002).
- [145]. Rey C., Renugopalakrishnan V., Shimizu M., Collins B., Glimcher M.J., *A resolution-enhanced Fourier Transform Infrared spectroscopic study of the environment of the CO₃²⁻ ion in the mineral phase of enamel during its formation and maturation*, *Calcified Tissue International*. 49(4), (1991), 259.
- [146]. Rezaei A., Reza Mohammadi M., *Development of hydroxyapatite nanorods–polycaprolactone composites and scaffolds derived from a novel in-situ sol-gel process*, *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 9(6), (2012), 295.
- [147]. Richardson J.F. & Zaki W.N., *Sedimentation and Fluidization*, *Trans IChemE*, 75, (1997), 82-100.

- [148]. Rodier J., Bazin C., Broutin J.P., Chambon P., Chapsaup H., Rodi L., *L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer*, 9^{ème} édition Dunod, Paris, France, (1996), 1579.
- [149]. Rodier J., Legube B., *L'analyse de l'eau : contrôle et interprétation*, 10^{ème} édition Dunod, Paris, France, (2009), 372.
- [150]. Salas J., Benzo Z., Gonzalez G., Marcano E., Gómez C., *Effect of Ca/P ratio and milling material on the mechanochemical preparation of hydroxyapatite*, Journal of materials science: Materials in Medicine, 20, (2009), 2249.
- [151]. Satoshi Y., Seichiro O., Hiroyuki H., kotaro A., Mitoma Y., Hidetaka K., K. Biswas B., *Simultaneous crystallization of phosphate and potassium as magnesium potassium phosphate using bubble column reactor with draught tube*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, (2013), 1154.
- [152]. Saxena S.C., Ganzha V.L., *Heat transfer to immersed surfaces in gas-fluidized beds of large particles sand powder characterization*, Powder Technology, 39, (1984), 199.
- [153]. Schneider A.S., Harris R.A., *Optical properties of polymers: model calculations for dinucleoside phosphates*, The Journal of Chemical Physics, 50 (12), (1969), 5204.
- [154]. Schönborn C., Bauer H.-D., Roeske I., *Stability of enhanced biological phosphorus removal and composition of polyphosphate granules*, Water Research, 35, (2001), 3190–3196.
- [155]. Seckler M.M., *Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed*, thèse de doctorat, Université de Technologie de Delft, Les pays-bas, (1994).
- [156]. Seckler M.M., Van Leeuwen M.L.J., Bruinsma O.S.L., Van Rosmalen G.M., *Phosphate removal in a fluidized bed-II. Process optimization*, Water Research, 30, (1996), 1589.
- [157]. Seidi S., Yamin Y., *Analytical sonochemistry; developments, applications, and hyphenations of ultrasound, in sample preparation and analytical techniques*, Central European Journal of Chemistry, 10(4), (2012), 938.
- [158]. Sellami J., Ataallah I., Muhr H., Plasari E., *Experimental study on mixing and precipitation in a fluidized bed reactor*, Powder Technology, 157, (2005), 163.
- [159]. Shakourzadeh K., *Calcul des réacteurs à lits fluidisés*, Techniques de l'ingénieur, Dossier : J4100, (1992).

- [160]. Shih Y., Abarca R.R.M., de Luna M.D.G., Huang Y.H., Lu M.C., *Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions*, Chemosphere, 173, (2017), 466-473.
- [161]. Shimamura K., Tanaka T., Miura Y., Ishikawa H., *Development of a high-efficiency phosphorus recovery method using fluidized-bed crystallized phosphorus removal system*, Water Science and Technology, 48, (2003), 163.
- [162]. Smolders G.J.F., Van Loosdrecht M.C.M., *steady-state analysis to evaluate the phosphate removal capacity and acetate requirement of biological phosphorus removing mainstream and side stream process configurations*, Water Research, 30(11), (1996), 2748.
- [163]. Song Y., Hahn H.H., Hoffmann E., *Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery a thermodynamic evaluation*, Chemosphere, 48, (2002), 1029.
- [164]. Song Y., Hahn H.H., Hoffmann E., *The effects of pH and Ca/P ratio on the precipitation of calcium phosphate*, Proceedings of the Second International Conference on Recovery of Phosphate from Sewage and Animal Wastes, Holland, 12-13 Mars, 2001.
- [165]. Soria A.C., Villamiel M., *Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review*, Trends in Food Science and Technology, 21, (2010), 323.
- [166]. Strubel G., Zimmer SH, *Lexikon der Mineralogie*, Stuttgart : Enke, 1982; Moscow: Nedra, 1987.
- [167]. Stumm W., Morgan J.J., *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3^{eme} Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1996), 356.
- [168]. Su C.C., Abarca R.R.M., de Luna M.D.G., Lu M.C., *Phosphate recovery from fluidized-bed wastewater by struvite crystallization technology*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45, (2014), 2395.
- [169]. Su C.C., Chen C.M., Anotai J. and Lu M.C., *Magnesium phosphate crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, Mg: P molar ratio and seed*, Separation and Purification Technology, 125, (2014), 90.

- [170]. Su C.C., Chen C.M., Anotai J., Lu M.C., *Removal of monoethanolamine and phosphate from thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater by the fluidized-bed Fenton process*, Chemical Engineering Journal, 222, (2013), 128.
- [171]. Suarez J.A., Beaton P.A., *Physical properties of Cuban coffee husk for use as an energy source*, Energy Sources, 25, (2003), 953.
- [172]. Subramani H.J., Balaiyya M.B.M., Miranda L.R., *Minimum fluidization velocity at elevated temperatures for Geldard's group-B powders*, Experimental Thermal and Fluid Science, 32, (2007), 166.
- [173]. Sutor D.J., *The crystal and molecular structure of newberyite, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$* , Acta Crystallographica, 23, (1967), 418.
- [174]. Tannous K., Hemati M., Laguerie C., *Caractéristiques au minimum de fluidisation et expansion des couches fluidisées de particules de la catégorie D de Geldart*, Powder Technology, 80, (1994), 55.
- [175]. Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., *Wastewater Engineering Treatment and reuse*, Edition McGraw-Hill, (2003).
- [176]. Thonglimp V., *Contribution à l'étude hydrodynamique des couches fluidisés par un gaz, Vitesse minimale de fluidisation et expansion*, Thèse de doctorat, INP-Toulouse, France, (1981).
- [177]. Thonglimp V., Hiquily N., Laguerie C., *Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches de mélanges de particules solides fluidisées par un gaz*, Powder Technology, 39, (1984), 223.
- [178]. Tisa F., Aziz A.R.A., Mohd W.W.A., *Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review*, J. Environ. Manage, 146, (2014), 260-275.
- [179]. Trambouse P., *Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches de mélanges de particules solides fluidisées par un gaz*, Thèse de doctorat, INP-Toulouse, France, (1982).
- [180]. Tran T.K., Zhang Y., De Corte D., Hannes J., Ye W., Mondal P., Jullok N., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B., *P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated electrodialysis/crystallization process*, Journal of Cleaner Production, 77, (2014), 140.
- [181]. Trépanier C., Parent S., Comeau Y., Bouvrette J., *Phosphorus budget as a water quality management tool for closed aquatic mesocosms*, Water Research, 36, (2002), 1007.

- [182]. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Nosyrev M.A., Kabanov O.V., *On the porosity of an Inhomogeneous Fluidized Bed*, Theoretical foundations of Chemical Engineering, 49(6), **2015**, 823.
- [183]. Vaid R.P., Sen Gupta P., *Minimum fluidization velocities in beds of mixtures*, Canadian Journal of Chemical Engineering, 56, **(1978)**, 292.
- [184]. Wadood T.M., Sarmad A.R., *Phosphorus removal from wastewater using oven-dried alum sludge*, International Journal of Chemical Engineering, **(2012)**, 11.
- [185]. Waerenborgh J.C., Figueiredo M.O., *X-Ray powder diffraction and ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy study of the thermal breakdown of vivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$* , Hyperfine Interaction, 29, **(1986)**, 1101.
- [186]. Wen C.Y., Yu Y.H., *Mechanics of fluidization*, Chemical Engineering Progress Symposium, 62, **(1966)**, 100.
- [187]. Xie J., Lin Y., Li C., Wu D., Kong H., *Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide*, Powder Technology, 269, **(2015)**, 351.
- [188]. Yang J., Frost R.L., Martens W.N., *Thermogravimetric analysis and hot-stage Raman spectroscopy of cubic indium hydroxide*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 16, **(2010)**, 100.
- [189]. Yates J.G., *Effects of temperature and pressure on gas-solid fluidization*, Chemical Engineering Science, 51, **(1996)**, 167.
- [190]. Yeoman S., Stephenson T., Lester J.N., Perry R., *The removal of phosphorus during wastewater treatment: A Review*, Environmental Pollution, 49 (3), **(1988)**, 183.
- [191]. Yi W., Lo K. V., Mavinic D. S., Liao P. H. and Koch F., *The effects of magnesium and ammonium additions on phosphate recovery from greenhouse wastewater*, Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes, 40, **(2005)**, 363.
- [192]. Yi W., Lo K.V., *Phosphate recovery from greenhouse wastewater*, Journal of Environmental Science and Health, B 38, **(2003)**, 501.
- [193]. Yigit N.Ö., Mazlum S., *Phosphate recovery potential from wastewater by chemical precipitation at batch conditions*, Environmental Technology, 28, **(2007)**, 83.

- [194]. Yuan Z., Patt S., Batstone D.J., *Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes*, Current Opinion in Biotechnology, 23 (6), (2012), 878.
- [195]. Zaâbout A., Kharbouch B., Occelli R., *Contribution expérimentale à l'étude du comportement hydrodynamique de l'écoulement gaz-particules dans les lits fluidisés circulants. Régimes et mécanismes de transitions*, Thèse de doctorat, INP-Toulouse, (2010).
- [196]. Zeng P., Zhou T., Chen G., Zhu Q., *Behavior of mixed ZnO and SiO₂ nano-particles in magnetic field assisted fluidization*, China Particuology, 5, (2007), 169.
- [197]. Zhiping Z., Yongjie N., Qinggang L., *Effect of pressure on minimum fluidization velocity*, Journal of Thermal Science, 16, (2007), 264.

ANNEXES A et B

ANNEXE A	169
A.1. Image de support de la colonne de fluidisation	169
A.2. Image de boîte à vent	169
A.3. Étalonnage de la pompe Masterflex L/S	170
A.4. Étalonnage de la pompe Masterflex Head HV-7518 - 00	170
A.5. Étalonnage de la solution mère	171
A.5.1. Solution mère de phosphate	171
A.5.2. Préparation du réactif	172
A.5.3. Analyse d'une eau de rivière	173
A.6. Préparation des solutions tampons	173
A.7. Reproductibilité du système d'échantillonnage	174
A.8. Reproductibilité de la fluidisation	175
A.9. Reproductibilité de la précipitation	175
ANNEXE B	176
B.1. PHREEQC v 2.8	176

ANNEXE A

A.1. Image de support de la colonne de fluidisation



Figure A.1 – Support de la colonne de fluidisation.

A.2. Image de boîte à vent



Figure A.2 – Boîte à vent.

A.3. Étalonnage de la pompe Masterflex L/S

Tableau A.1 : Les valeurs de débit affichées sur la pompe et les valeurs mesurées.

Débit affiché (mL/min)	Débit réel (mL/min)
200	179,4
400	358,8
600	538,2
800	717,5
1000	896,8

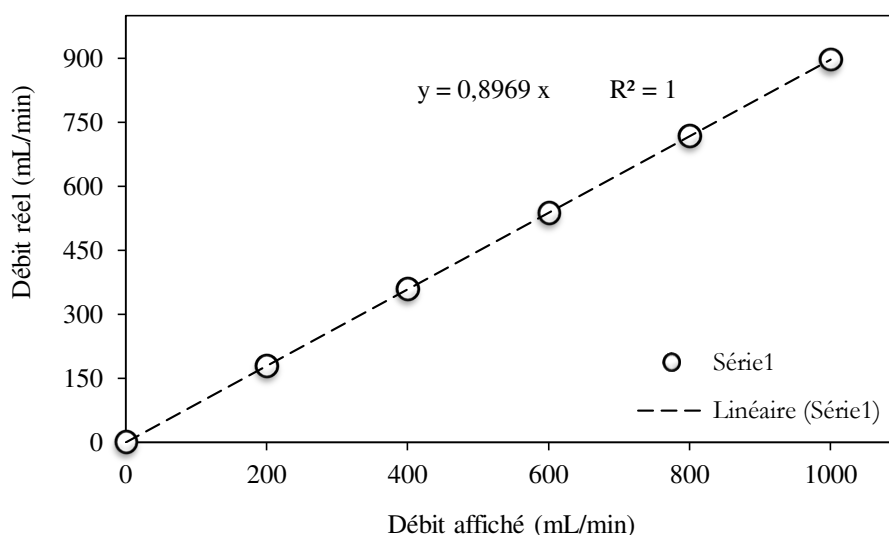


FIGURE A.3 : Etalonnage de la pompe Master Flex 1.

A.4. Étalonnage de la pompe Masterflex Head HV-7518 - 00

Tableau A.2 : Les valeurs de débit affichées sur la pompe et les valeurs mesurées.

Numéro de vitesse	Conduite L/S	mL per rev	Débit mL/min		Débit réel (mL/min)
			1 à 100 rpm	6 à 600 rpm	
1	13	0,06	0,06 à 6	0,36 à 36	18
2	14	0,21	0,21 à 21	1,3 à 130	34
3	16	0,8	0,8 à 80	4,8 à 480	53
4	25	1,7	1,7 à 170	10 à 1000	77
5	17	2,8	2,8 à 280	17 à 1700	100
6	18	3,8	3,8 à 380	23 à 2300	126
7					150
8					170
9					192
10					200

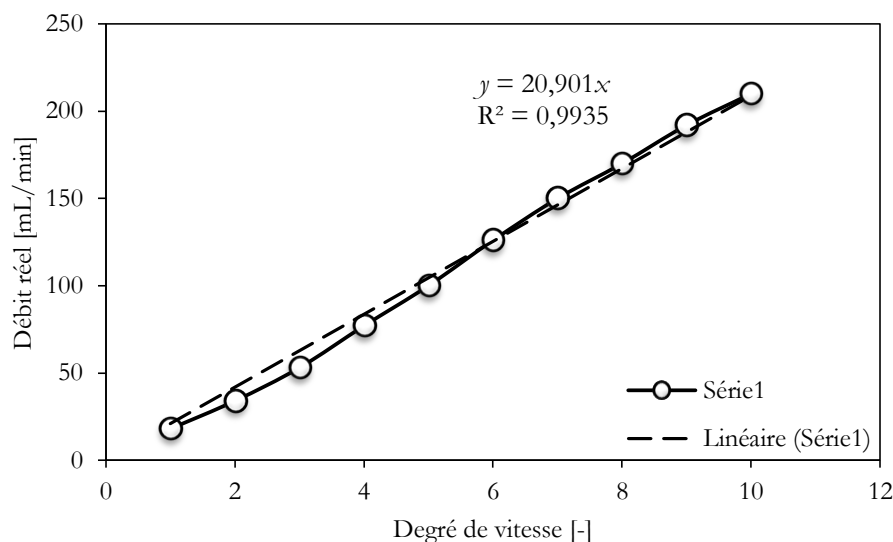


FIGURE A.4 : Étalonnage de la pompe Master Flex Head HV-7518 - 00.

A.5. Étalonnage de la solution mère

A.5.1. Solution mère de phosphate

Les ions phosphates PO_4^{3-} réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe phosphomolybdique de couleur bleue, après réduction par l'acide ascorbique. Nous allons donc réaliser un dosage par spectrophotométrie dans le visible à la longueur d'onde de **882 nm**. Dans un premier temps, on prépare une gamme étalon dont on mesure l'absorbance pour tracer une courbe d'étalonnage. Ensuite, on mesure l'absorbance de l'eau à analyser pour déterminer sa concentration en ions phosphate par comparaison avec la courbe d'étalonnage.

A.5.1.1. Préparation de la solution mère S_0

Peser avec précision **0,458 g** de hydrogénates de sodium sec de formule (Na_2HPO_4). Les introduire dans une fiole jaugée de 1 L et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de 1 L. Bien agiter pour homogénéiser la solution. En effet, la concentration de S est :

$$C = n/V = m / (M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V) = 0,458 / 141,96 = 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

Diluer au $1/10^e$ cette solution : prélever à la pipette jaugée 10mL de la solution préparée S et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Bien agiter pour homogénéiser la solution.

Recommencer cette opération (dilution au $1/10^e$ de la solution déjà diluée). On obtient ainsi une solution S_0 de concentration $C_0 = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ soit de concentration massique en phosphore $C_0 = 1 \text{ mgP/L}$. La concentration massique en phosphore s'exprime ici en mg P/L. Il s'agit de la masse d'élément phosphore se trouvant par litre de solution. En effet, 1 mg d'élément phosphore correspond à :

$$n = m/M(\text{P}) = 1.10^{-3} / 30,98 = 3,23.10^{-5} \text{ mol.}$$

Mole d'atomes de phosphore. Comme 1mole de hydrogénates de sodium contient 1mole d'atomes de phosphore, la concentration molaire de la solution S_0 est bien $3,23.10^{-5} \text{ mol/L}$.

A.5.1.2. Préparation de la gamme étalon

Utiliser le tableau A.3 pour fabriquer 10 solutions filles notées S_1 à S_{10} , de concentration C' dans 10 tubes à essai numérotés. V_0 est le volume de solution S_0 à introduire (à la micropipette), V_{eau} le volume d'eau distillée à ajouter (à la burette).

Tableau A.3 : Les concentrations des solutions filles.

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}
C' (mgP/L)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
V_0 (mL)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
V_{eau} (mL)	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0

A.5.1.3. Tracé de la courbe d'étalonnage

- Ajouter 1mL du réactif dont la préparation est indiquée ci-dessous, au contenu de chaque tube à essai.
- Bien agiter et attendre environ 15min que la coloration bleue se stabilise.
- Mesurer l'absorbance « A » de chaque solution pour un filtre de longueur d'onde $\lambda = 882 \text{ nm}$ (filtre rouge).
- Tracer la courbe illustrant les variations de l'absorbance « A » en fonction de la concentration C' .

A.5.2. Préparation du réactif

- 148 mL d'acide sulfurique concentré dans une fiole de 1 L. Ajuster avec de l'eau distillée.
- 12 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée.
- 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'acide sulfurique 4N.
- Mélanger les trois solutions dans une fiole de 2 L et ajuster avec de l'eau distillée.
- Dissoudre 1g d'acide ascorbique dans 50 mL de la solution de molybdate ainsi préparée.
- Une coloration jaune se forme.

A.5.3. Analyse d'une eau de rivière

- Il faut commencer par filtrer l'eau prélevée dans la rivière sur Büchner (filtration avec aspiration).
- Introduire 5 mL d'eau de rivière filtrée dans un tube à essais +1 mL de réactif et mesurer comme précédemment l'absorbance.
- Utiliser la courbe précédemment tracée pour déterminer la concentration massique en phosphore de l'eau analysée.

A.6. Préparation des solutions tampons

- 50 ml de 0,025 M de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) + x ml de 0,1 M de NaOH.
- 50 ml de 0,05 M de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) + x ml de 0,1 M de NaOH.
- 50 ml de 0,05 M de di-sodium hydrogénophosphate anhydre de sodium (Na_2HPO_4) + x ml de 0,1 M de NaOH.

Tableau A.4 : Plage de valeurs de pH dans les solutions à 25°C.

I		II		III	
<i>pH</i> (25°C)	<i>x</i> (mL)	<i>pH</i> (25°C)	<i>x</i> (mL)	<i>pH</i> (25°C)	<i>x</i> (mL)
9,2	0,9	9,6	5	10,9	3,3
9,3	3,6	9,7	6,2	11,0	4,1
9,4	6,2	9,8	7,6	11,1	5,1
9,5	8,8	9,9	9,1	11,2	6,3
9,6	11,1	10,0	10,7	11,3	7,6
9,7	13,1	10,1	12,2	11,4	9,1
9,8	15,0	10,2	13,8	11,5	11,1
9,9	16,7	10,3	15,2	11,6	13,5
10,0	18,3	10,4	16,5	11,7	16,2
10,1	19,5	10,5	17,8	11,8	19,4
10,2	20,5	10,6	19,1	11,9	23,0
10,3	21,3	10,7	20,2	12,0	26,9
10,4	22,1	10,8	21,2	----	----
10,5	22,7	10,9	22,0	----	----
10,6	23,3	11,0	22,7	----	----
10,7	23,8	----	----	----	----
10,8	24,25	----	----	----	----

Le volume final de chaque mixture est de 100 mL.

A.7. Reproductibilité du système d'échantillonnage

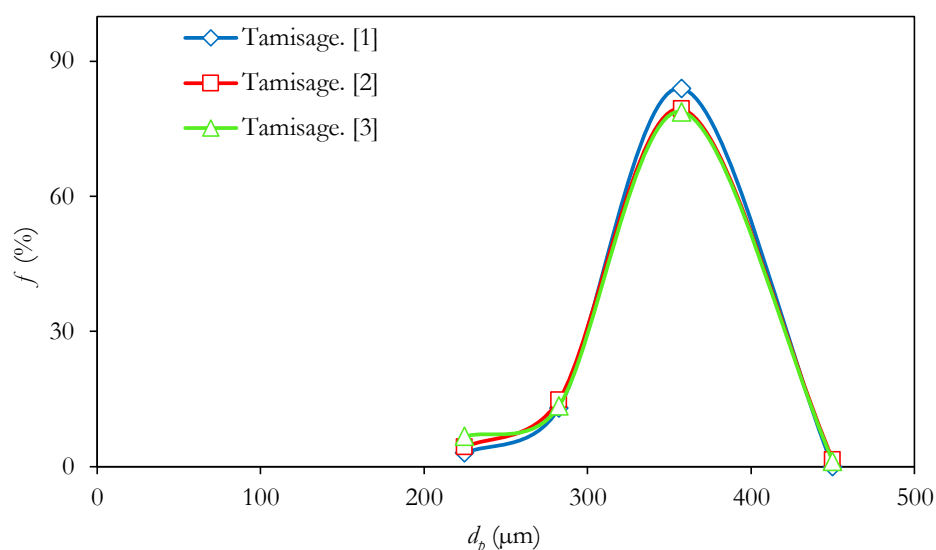


FIGURE A.5 : Reproductibilité du système d'échantillonnage (M=0,25 Kg, Si-337).

Tableau A.5 : Résultats des essais de reproductibilité du répartiteur d'échantillons (M=0,25 Kg, Si-337).

Essai N°	1	2	3	Valeurs moyennes	E ₁ (%)
Ouverture des tamis (μm)	f ₁ (%)	f ₂ (%)	f ₃ (%)	Moy (%)	
500-600	0,00	0,00	0,00	0,00	1,29
400-500	0,0000	0,01	0,01	0,78	
315-400	0,8398	0,79	0,79	2,85	
250-315	0,1302	0,15	0,13	0,94	
200-250	0,0299	0,04	0,07	1,86	
d _p (μm)	340	337	333	337	3,26
σ _p (μm)	33	38,56	41,29	37,63	4,20
C _p	10	11,45	12,39	11,19	1,35

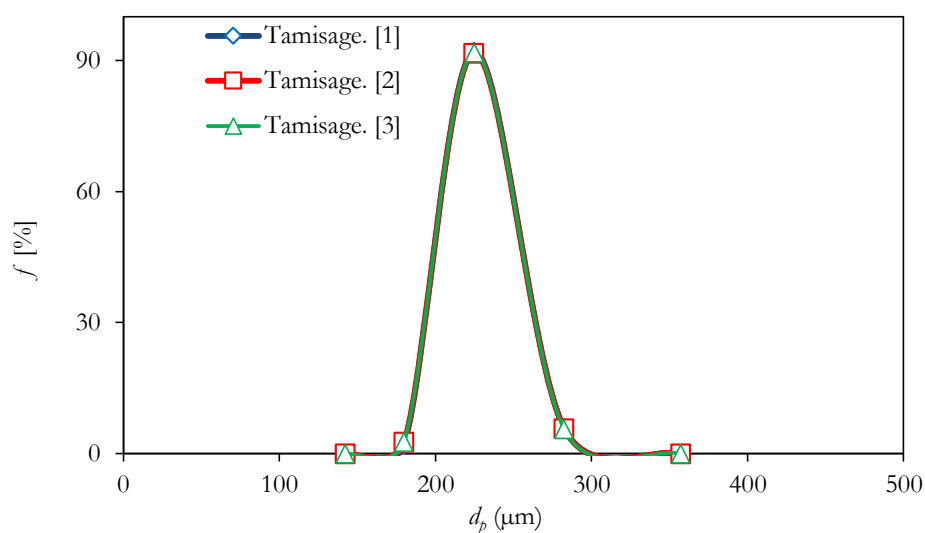
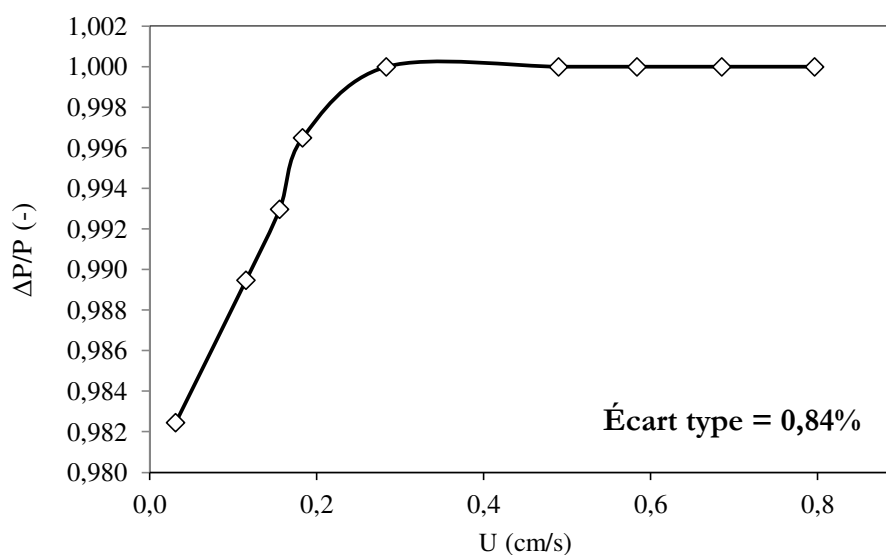
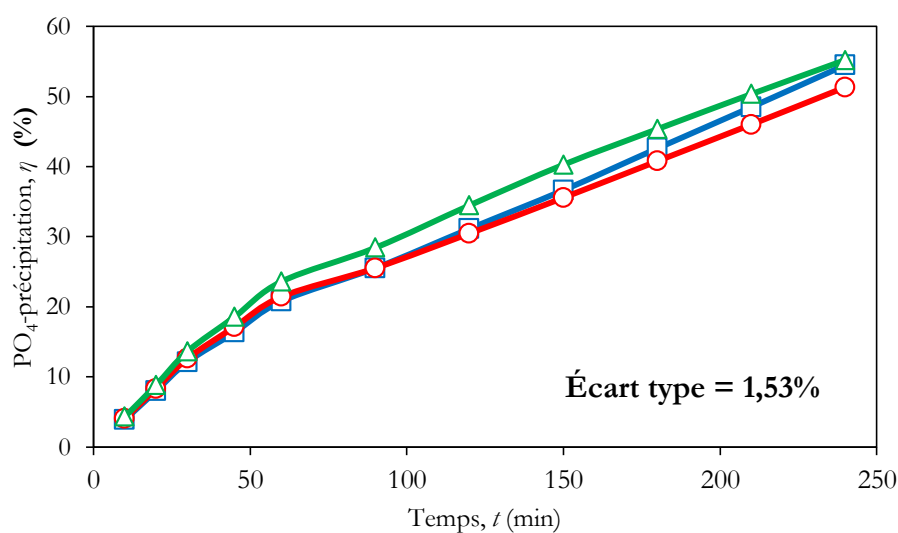


FIGURE A.6 : Reproductibilité du système d'échantillonnage (M=0,25 Kg, Si-226).

Tableau A.6 : Résultats des essais de reproductibilité du répartiteur d'échantillons (M=0,25 Kg, Si-226).

Essai N°	1	2	3	Valeurs moyennes	E_i (%)
Ouverture des tamis (μm)	f_1 (%)	f_2 (%)	f_3 (%)	Moy (%)	
400-500	0,00	0,00	0,0000	0,00	0,12
315-400	0,06	0,06	0,06	0,06	
250-315	0,92	0,92	0,92	0,92	
200-250	0,02	0,03	0,03	0,02	
160-200	0,00	0,00	0,00	0,00	
d_p (μm)	226,5	226,1	226,1	226,2	0,20
σ_p (μm)	19	18,90	18,85	18,76	0,19
C_r	8	8,36	8,34	8,29	0,09

A.8. Reproductibilité de la fluidisation**FIGURE A.7** : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse superficielle du fluide (Ca/P = 1,5 ; T = 22°C ; Si-339 ; $[\text{PO}_4^{3-}] = 20 \text{ mgP/L}$; pH = 8,3).**A.9. Reproductibilité de la précipitation****FIGURE A.8** : Evolution du rendement en fonction du temps (Ca/P = 1,5 ; T = 22°C ; Si-339 ; $[\text{PO}_4^{3-}] = 20 \text{ mgP/L}$; pH = 8,3).

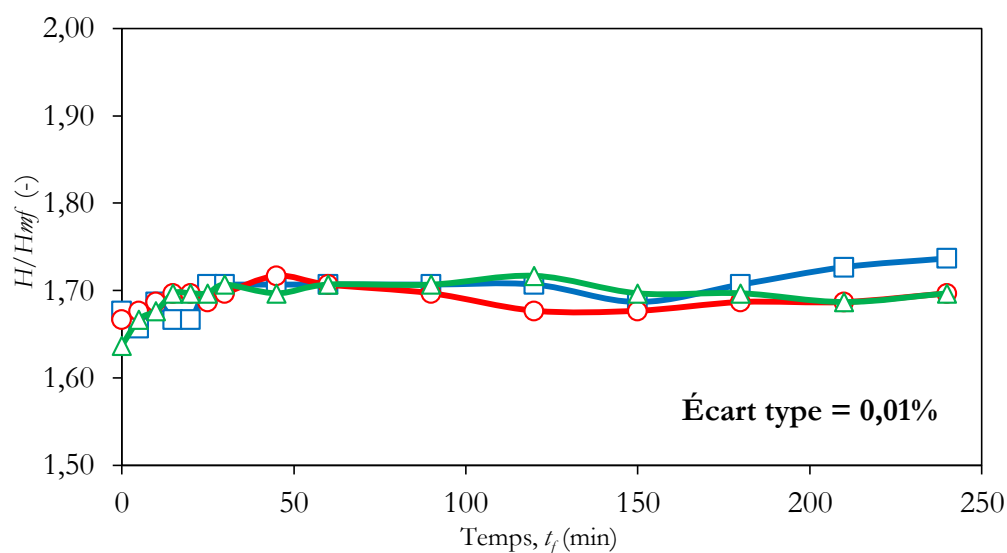


FIGURE A.9 : Evolution de l'expansion du lit en fonction du temps ($Ca/P = 1,5$; $T = 22^\circ C$; Si-339 ; $[PO_4^{3-}] = 20 \text{ mgP/L}$; $pH = 8,3$).

ANNEXE B

B.1. PHREEQC v 2.8

Un logiciel PHREEQC v 2.8 a été utilisé pour prédire le processus de précipitation et les minéraux générés à partir de ce processus. Ce logiciel fonctionne avec les principes thermodynamiques, et est un logiciel « open source » qui peut être téléchargé et modifié pour une base de données supplémentaires. Ces résultats ont été utilisés pour déterminer la quantité de la chaux à ajouter pour divers rapports molaires. D'après la modélisation effectuée à l'aide du logiciel PHREEQC, le précipité dominant était l'hydroxyapatite. La réduction optimale du phosphate s'est produite dans le rapport molaire Ca/P de 0,5 ; 2 ; 3 ; 6. Le pourcentage d'élimination du phosphate était de 40 à 90%. La précipitation allait bien avec le temps de précipitation de 240 min. Le principal minéral généré par ce processus était l'hydroxyapatite.

ANNEXE C

Généralités et données fondamentales sur les phosphates

C.1. INTRODUCTION

Le phosphate est une source précieuse, qui apporte une contribution majeure aux développements agricole et industriel, pour la production des engrais, des produits alimentaires, des produits pharmaceutiques, de produits de nettoyage industriel [Trépanier *et coll.*, 2002 ; de-Bashan *et coll.*, 2004 ; Wadood *et coll.*, 2012 ; Tran *et coll.*, 2014 ; Angel *et coll.*, 1999].

Les principales propriétés de phosphates sont : les pouvoirs complexant (adouccissant), dispersant, émulsifiant, la synergie avec les tensioactifs, ainsi que l'apport d'alcalinité.

Par ailleurs, les phosphates vont devenir une ressource critique dans un contexte de démographie et de besoins alimentaires en forte croissance. C'est une ressource limitée qui peut être épuisée en environ 50-100 ans [Berg *et coll.*, 2005 ; Cordell *et coll.*, 2009].

En raison de la demande croissante en phosphates des pays en développement, la production de phosphate est passée de 2 millions de tonnes (MT) au début du 20^{ème} siècle à 220 MT en 2021 et les réserves de roches phosphatées sont très réduites [USGS, MCS, janvier 2022].

Le phosphore et l'azote sont les principaux nutriments à l'origine de l'eutrophisation qui conduit à la perte de biodiversité et des problèmes de la qualité de l'eau. Bien que l'excès de phosphate est une problématique dans les effluents d'eaux usées, c'est aussi une ressource limitée et non renouvelable qui peut être épuisée dans environ 50 à 100 ans [Xie *et coll.*, 2015] (figure C.1), et au rythme d'extraction actuelle, il n'y aura plus de gisement de phosphates, l'épuisement avant même **90** ans a été prédit par Driver *et coll.*, (1999). En 2018, environ 8,5 T de phosphates sont produites chaque seconde, soit 270 MT/an [U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Février 2019].

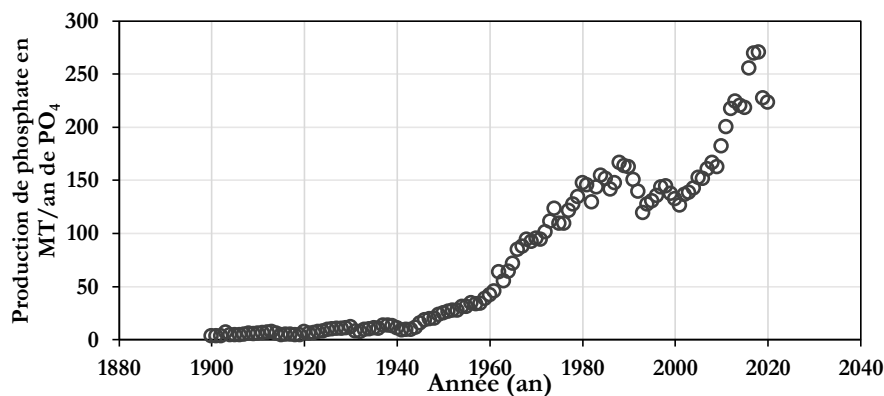


Figure C.1 – Évolution de la production du phosphate (USGS, MCS).

Selon les prévisions de la FAO concernant la demande mondiale du phosphate, la quantité de phosphate (P₂O₅) utilisée comme élément fertilisant va atteindre 44,48 MT par an dès 2016 et devrait atteindre 49,10 MT en 2022 (FAO, 2022). Ses réserves étant limitées, l'union européenne exprime ses préoccupations quant à leur coût et leur disponibilité.

Le phosphate est un élément minéral unique et essentiel pour la vie animale et végétale, parce que sa concentration moyenne dans les organismes vivants est huit fois plus élevée que sa concentration dans les sols. Mais, quelle que soit leur origine (domestique, industrielle ou agricole), leur présence dans les eaux à des concentrations peu élevées (teneurs supérieures à 0,2 mg/L) favorise le développement massif d'algues [Achour et Youcef, 2005], lesquelles conduisent à l'eutrophisation des rivières, des lacs et des mers dans le monde [Trépanier *et coll.*, 2002 ; de-Bashan et Bashan 2004 ; Su *et coll.*, 2014a].

La récupération des phosphates contenus dans les eaux usées permet de limiter l'eutrophisation des cours d'eau et de constituer un complément de ressource phosphatée. Cette activité, encore peu développée, fait l'objet de nombreuses recherches.

C.1.1. Historique

Les phosphates sont des composés phosphorés, et c'est la source primaire pour le phosphore. Le mot phosphate (PO_4) peut illustrer la combinaison entre un atome de phosphore et quatre atomes d'oxygène, comme suit :

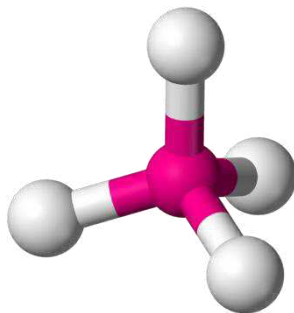


Figure C.2 – Structure chimique de phosphate (PO_4).

Le PO_4 est représenté sous forme d'un tétraèdre. Les distances P-O sont de l'ordre de 1,53Å (figure C.2), et les angles O-P-O sont de 109,5°.

C.1.1.1. Le phosphore

Le phosphore (P) est un élément non métallique, couleur grise, le quinzième dans la classification de Mendeleïev, il est irremplaçable et indispensable à l'existence, la croissance et le développement de tous êtres vivants : microbien, végétal et animal [Guadie *et coll.*, 2012].

Il représente environ 0,11% de lithosphère. Il se trouve dans la nature à l'état combiné principalement sous forme du phosphate tricalcique «TCP» $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. De grands gisements sont exploités aux États-Unis, en France, en Allemagne, en Afrique du Nord et en Chine et le minéral primaire de tous ces gisements serait l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})_n$ où le X peut être le fluor (F), le

chlore (Cl), le brome (Br), l'hydroxyle (OH) ou un demi-groupement de carbonate CO₃; et où le plomb peut remplacer le calcium.

Le phosphore est une source d'énergie, un élément essentiel pour plusieurs processus biochimiques et un facteur clé pour la production des produits alimentaires à 90%. Le phosphore est présent dans l'ADN, la liaison entre les molécules du sucre, il participe à la formation d'os, aux fertilisants phosphatés pour la croissance des végétaux, à la fabrication des produits de lutte contre des insecticides, et de plusieurs détergents pour améliorer ses caractéristiques de nettoyage. Enfin, le phosphore représente un élément très important largement employé dans la production agricole comme un engrais avec l'azote et le potassium [Cordell *et coll.*, 2009].

La découverte du phosphore a été attribuée à l'alchimiste Allemand *H. Brend* en 1669, à partir du chauffage de l'urine humaine, il obtenait ainsi un composé qui luisait dans l'obscurité (phosphorescence).

Actuellement, le phosphore est obtenu industriellement par la réduction des minerais phosphatés (TCP) dans des fours à arc électrique, à une température de 1500°C, en présence de silice (Sable) et de carbonate (Coke) [Dorozhkin, 2007]. Selon la réaction suivante :



Les vapeurs de phosphore obtenues à la sortie du four sont condensées par refroidissement et l'essentiel du produit du phosphore est utilisé pour la production d'oxyde phosphorique (P₂O₅) par oxydation, qui est traitée par la suite pour obtenir de l'acide phosphorique (H₃PO₄). Ce dernier sert à la fabrication des engrais et des produits commerciaux.

Le phosphore peut être classifié en trois types principaux : le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. Dans les différents composés, le phosphore peut prendre le degré d'oxydation -III, +III et +V. La molécule P₄ est peu stable parce que les angles de tétraèdre correspondent à « des tensions internes ».

❖ *Hydrures et phosphorures*

L'hydrure de phosphore ou phosphine PH₃ est obtenu par attaque du phosphore blanc par la soude concentrée. C'est un produit solide non soluble dans l'eau. L'hydrure de phosphore est spontanément inflammable à l'air s'il renferme de petites quantités d'un autre hydrure de phosphore (la diphosphine P₂H₄) liquide extrêmement inflammable et explosif. L'action du sodium sur le phosphore donne un mélange de phosphures de sodium qui est employé pour les fusées éclairantes utilisables en mer : en présence d'eau, il se forme des hydrures de phosphore, spontanément inflammable à l'air.

❖ *Oxydes de phosphore*

L'action d'un mélange d'oxygène et d'azote sur le phosphore blanc à une température de 50°C, donne l'oxyde de phosphore P_4O_6 , lorsque cet oxyde est chauffé au-dessus de 210°C, on obtient du phosphore rouge et de l'oxyde $(PO_2)_n$. L'action de l'oxygène en excès sur le phosphore conduit à l'oxyde P_4O_{10} .

C.1.1.2. Le phosphate

Dans la nature, le phosphore est présent sous forme de molécules de phosphates (PO_4). Le phosphate existe sous deux formes :

C.1.1.2.1. Phosphates inorganiques

- ❖ *Les orthophosphates* (notée O-P) : ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), qui sont des sels minéraux de H_3PO_4 .
- ❖ *Les phosphates condensés* (notée O-P-P): des molécules plus complexes de phosphates minéraux, comme les pyrophosphates ($P_2O_7^{4-}$), les métaphosphates (PO_3^- , $P_2O_6^{2-}$, $P_3O_9^{3-}$) et les polyphosphates ($P_3O_{10}^{5-}$).

C.1.1.2.2. Phosphates organiques (O-P-C)

Des molécules de phosphates associées à des molécules à bases carbonées, par exemple : les phosphoprotéines, les phospholipides et les phosphoglycérides.

La concentration de phosphate est toujours exprimée par la teneur en phosphore du phosphate. Ainsi : 1 (mg/L) de P = 2,29 (mg/L) de P_2O_5 = 3,07 (mg/L) de PO_4 [APHA, 1985].

C.1.2. Normes et réglementation

Actuellement, des niveaux élevés des phosphates trouvés dans les eaux des lacs et rivières et mers, peuvent être posés comme un problème de pollution. Pour maintenir un environnement sain, de nombreux pays de l'Union européenne mettent actuellement en place des normes strictes pour les niveaux de rejets de phosphate dans les effluents d'eaux usées. Afin de protéger la santé humaine et l'environnement, la concentration d'un polluant ou d'un groupe des polluants ne doit pas dépasser les normes de qualités environnementales (NQE). En Europe les normes déterminées et synthétisées sont établies par l'INERIS.

L'Algérie n'a pas fait exception, les normes Algériennes à travers des nombreuses décrits exécutifs, inscrits dans les journaux officiels, ont été menés dans le but de fixer les paramètres d'évaluation de la qualité de l'eau, et de contrôler le rejet des eaux usées.

Les directives Algériennes fixent la valeur maximale dans les eaux destinées à l'alimentation en eau potable des populations [Décret exécutif n° 11-219 du 12/06/2011], parmi les substances indésirables, l'eau ne doit pas contenir une valeur du phosphore qui dépasse 10 mgP/L pour les eaux superficielles et 5 mgP/L pour les eaux souterraines. Pour les rejets de

phosphore, le décret exécutif n°06-141 du 19/04/2006 en Algérie fixe la concentration limite selon les tolérances aux limites anciennes installations à 10 ou 15 mgP/L pour les rejets industriels.

Les directives de la communauté européenne fixent la valeur maximale admissible du phosphore dans les eaux des boissons à 2,18 mgP/L (5 mg/L de P₂O₅) et pour les eaux destinées à la consommation humaine à 0,18 mgP/L (0,4 mg/L de P₂O₅) [en France, décret n°89-3 du 3/01/1989 modifié]. La Directive n° 98/15/CE du 27/02/1998 de la *Commission européenne* limite selon l'importance des rejets à 1 ou 2 mgP/L dans les eaux rejetées dans les zones sensibles à l'eutrophisation.

C.1.3. Origines des phosphates

Les phosphates peuvent être d'origine minérale ou organique.

C.1.3.1. Origines minérales des phosphates

Les gisements de phosphate de roche sont ou bien d'origine volcanique ou bien les restes des squelettes d'animaux marins qui consistent, comme pour les animaux terrestres, en un mélange de phosphates et de carbonates de calcium. Avec le temps, dans les fonds marins, les carbonates ont été remplacés par du fluor ce qui a pour effet de rendre le minerai plus stable. Le lessivage de roches par les processus naturels d'érosion conduit à sa solubilisation dans les milieux aquatiques.

C.1.3.2. Origines organiques des phosphates

L'urine et les excrétes des hommes et des animaux constituent une source de phosphore.

C.1.4. Les domaines d'applications des phosphates

Les phosphates ont des domaines d'applications très vastes. Ils interviennent dans divers secteurs : la médecine, la chimie, l'agroalimentaire, le commerce, la défense, la pharmacie, l'environnement, l'industrie alimentaire, la production des lessives, des détergents et des engrais phosphatés [Abbona *et coll.*, 1986 ; Satoshi *et coll.*, 2013].

C.1.4.1. La médecine

Les phosphates de calcium sont des matériaux biocompatibles utilisés dans des applications orthopédiques et dentaires pour le remplissage des défauts osseux, l'enduction de la hanche, la chirurgie buccale, etc. [notamment : Lacout *et coll.*, 1996 ; Petit, 1999 ; Baradaran *et coll.*, 2013 ; Kaygili *et coll.*, 2015].

C.1.4.2. Fabrication des produits alimentaires

Les phosphates sont retrouvés dans des produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine. La teneur de phosphates varie de 83 mg dans un 100 g de fromage, 400 mg pour 100 g de chocolat, 720 mg pour 100 g de yaourt, etc.

L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage des aliments [Bonnard *et coll.*, 2011].

Le phosphate est essentiel à la stabilité des os du squelette, au métabolisme énergétique de toutes les cellules, notamment pendant la croissance, à la synthèse de l'ADN et aux cascades de signalisations intracellulaires.

Dans le corps humain la quantité de phosphates représente 1% du poids du corps : 90% dans le squelette sous forme d'hydroxyapatite de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$, 9% dans les tissus mous et 1% dans le secteur extracellulaire.

C.1.4.3. Production des lessives et des détergents

Les phosphates et l'acide phosphorique purifié sont des composants essentiels des produits de nettoyage industriel [Su *et coll.*, 2014]. Les phosphates ont la propriété de neutraliser l'action du calcaire.

C.1.4.4. Production des engrais phosphatés

Les engrais phosphatés commerciaux sont produits à partir du phosphate de roche extrait des gisements. La production de ces engrais consiste en l'acidification de la roche de façon à rendre le phosphate plus soluble. Les phosphates de calcium, sont utilisés comme un engrais dans l'agriculture en tant que source de phosphore, pour enrichir l'espèce végétale [Su *et coll.*, 2014 ; Caddarao *et coll.*, 2018]. On utilise les phosphates seuls ou plus souvent associés à de l'azote et du potassium (NPK) ; sous forme de super phosphate triple (TSP), le super phosphate simple (SSP), le phosphate de di-ammonium (DAP), phosphate de mono-ammonium (MAP), sous forme sèche ou liquide [Dorozhkin, 2007].

C.1.4.5. Traitement des métaux et des eaux

Les phosphates participent notamment au processus de phosphatation des surfaces métalliques. Cette opération permet de réduire les risques de corrosion des métaux et de favoriser l'adhérence de la peinture à la surface ainsi traitée. Certains phosphates participent à l'épuration biologique des eaux rejetées.

C.1.5. Impact des phosphates sur l'être humain et l'environnement

Les concentrations élevées des phosphates sont toxique pour l'être humain et pour l'environnement. Les effets sur la qualité et la disponibilité des ressources de l'eau présentent l'impact le plus important du phosphate.

C.1.5.1. Impact des phosphates sur l'être humain

Les concentrations élevées des composés phosphorés utilisés dans l'industrie peuvent avoir des effets très toxiques sur l'être humain. Les concentrations observées dans l'eau ou dans l'habitat semblent ne pas présenter de risque direct pour la santé humaine [Carpenter *et coll.*, 1998].

C.1.5.2. Impact des phosphates sur l'environnement

Impact des phosphates sur l'environnement comme étant les effets directs ou indirects pouvant atteindre l'environnement à court, moyen et long terme.

De nombreux cours d'eau sont affectés par le phosphate. L'impact de phosphates sur la vie aquatique peut aller de la mort immédiate des poissons à la léthargie, des impacts affectant la croissance, le comportement ou la capacité à se reproduire.

Les phosphates sont les principaux responsables du phénomène de l'eutrophisation [Su *et coll.*, 2014 a]. Ils doivent être considérés comme des polluants lorsqu'ils sont présents à des fortes concentrations dans l'environnement. Des teneurs dans l'eau supérieures à 0,5 mg/L doivent constituer un indice de pollution [Rodier *et coll.*, 1996].

Tableau C.1 : Effets des quantités des phosphates sur l'environnement.

Quantité du phosphate (mg/L)	Effets
0,0025 à 0,1	La bonne croissance des plantes
0,1	Apparition de l'eutrophisation
≥ 0,1	Accélération de croissance des plantes et pollution des eaux
< 0,09	Eau non polluée
0,09 à 0,3	Eau faiblement polluée
0,3 à 0,9	Eau nettement polluée
> 0,9	Eau fortement polluée

Dans les écosystèmes, le phosphate est souvent l'élément qui limite la prolifération végétale. Dans les eaux naturelles, le rapport entre les quantités de l'azote (N) et de phosphore (P) disponible est généralement supérieur à 16.

C.2. PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES

C.2.1. L'eutrophisation

L'eutrophisation signifie la pollution par désoxygénation par l'accumulation de débris organiques dans des eaux stagnantes.

L'eutrophisation d'un milieu aquatique désigne son caractère *eutrophe* (du grec, *eu* : «bien» et *tropho* : «nourriture») c'est-à-dire riche en matières nutritives, initialement sans caractère négatif, mais souvent employé pour désigner le déséquilibre qui résulte d'un apport excessif de nutriments : azote, carbone, et phosphore notamment.

Le phosphate est un composé minéral unique et essentiel pour la vie animale et végétale. Mais, quelle que soit leur origine, leur présence dans les eaux à des concentrations peu élevées (teneurs supérieures à 0,1 mg/L) favorise le développement massif d'algues, lesquelles conduisent à l'eutrophisation des rivières, des lacs et des mers dans le monde (figure C.3) [Trépanier *et coll.*, 2002 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Su *et coll.*, 2014 a].



Figure C.3 – Eutrophisation dans la mer Caspienne (Centre de l'Asie), vue de l'espace, image satellite de la NASA.

La concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0,01 mg/L. La législation de la directive de l'Union européenne des eaux urbaines résiduaires (1991) a été introduite dans le but de limiter le phénomène d'eutrophisation dans les cours d'eau en Europe [Grzmil *et coll.*, 2006].

La directive européenne 91/271/EEC «*eaux résiduaires urbaines*» (ERU) demande aux états membres de repérer les zones dites sensibles par leur richesse en nutriments (principalement nitrates et phosphates) qui leur confère un caractère eutrophie.

La directive européenne du 21 mai 1991, 271/91/EEC, impose, dans les zones définies comme sensibles par chaque état ($P > 50 \mu\text{g/L}$), qu'après épuration, les eaux rejetées doivent contenir des concentrations de phosphore total (moyenne annuelle) inférieures à :

- ❖ 2 mgP/L, pour les agglomérations de 10.000 à 100.000 E.H.
- ❖ 1 mgP/L, pour les agglomérations de plus de 100.000 E.H.

Il est enfin important de noter que le phosphate rejeté directement avec les eaux usées, s'il ne fait pas l'objet d'un traitement spécifique en station d'épuration, alimente les écosystèmes aquatiques en éléments nutritifs solubilisés et biodisponibles et favorise l'accélération de l'eutrophisation.

C.2.2. La cristallisation

Le processus de cristallisation nécessite trois étapes :

- (a) l'obtention d'une solution sursaturée.
- (b) la formation de germes stables.
- (c) la croissance de ces germes qui donnent naissance à des cristaux.
- (d) Agglomération.

C.2.2.1. La sursaturation

La sursaturation de la solution est la force motrice de l'apparition des noyaux de cristaux et leur croissance. La force de cristallisation est la différence entre le potentiel chimique dans la solution et dans le solide, où dans un état d'équilibre les deux potentiels sont les mêmes. Le potentiel chimique de la phase solide est représenté par le potentiel chimique de la solution en équilibre [Cabanes, 2006] :

$$\mu_e = \mu_a + RT \times \text{Ln}(a_e) \quad (\text{C.3})$$

Pour n ions :
$$\mu_e = X\mu_{Ae} + Y\mu_{Be} \quad (\text{C.4})$$

Ainsi :
$$\mu_e = X\mu_{A0} + RT \times \text{Ln}(a_{Ae}) + y\mu_{B0} + RT \times \text{Ln}(a_{Be}) \quad (\text{C.5})$$

μ_e : Potentiel chimique en équilibre.

μ_0 : Potentiel chimique standard pour un ion A ou B.

a_e : Activité ionique en solution en équilibre pour un ion A ou B.

T: Température (K).

R: Constante des gaz.

Pour la sursaturation de la solution à un ion :

$$\mu = \mu_0 + RT \times \text{Ln}(a) \quad (\text{C.6})$$

Pour plusieurs ions :
$$\mu_e = x\mu_A + y\mu_B \quad (\text{C.7})$$

Ainsi :
$$\mu = x(\mu_{0A} + RT \times \text{Ln}(a_A)) + y(\mu_{0B} + RT \times \text{Ln}(a_B)) \quad (\text{C.8})$$

« a » est l'activité de la solution de chaque ion A ou B .

Solubilité

Dans le diagramme de solubilité d'un composé, représenté par la variation de la concentration du soluté en fonction de la température (à pH constant) ou en fonction du pH (à température constante), trois zones peuvent être définies (figure C.4).

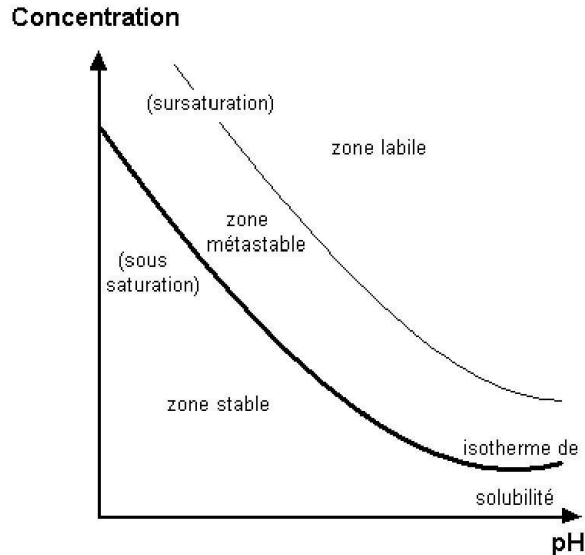


Figure C.4 – Sous-saturation et sursaturation dans le diagramme de solubilité à température constante [Cabanès, 2006].

- ❖ Une zone stable de sous-saturation où les concentrations sont inférieures à la concentration correspondant à la solubilité et dans laquelle la cristallisation est impossible. Au contraire, un cristal placé dans une solution de ce type se dissout. Une solution sous-saturée est donc toujours homogène.
- ❖ Une zone métastable, qui peut être homogène pendant un temps infini ; la précipitation ne peut pas s'y produire spontanément, cependant, un cristal placé dans une telle solution peut croître.
- ❖ Une zone labile, qui peut être homogène pendant un temps mesurable ou non et dans laquelle la précipitation se produit spontanément.

La métastabilité d'une solution cesse dès lors que les germes (ou nucleus) atteignent la taille critique à partir de laquelle ils peuvent se développer.

La connaissance des isothermes de solubilité est indispensable pour la mise en œuvre d'un processus rationnel de cristallisation. La détermination des isothermes de solubilité de sels tels que les phosphates de calcium nécessite la prise en compte des concentrations des différentes espèces ioniques en solution en fonction de la température, du pH et de la force ionique.

Pour la précipitation de cristaux deux étapes différentes peuvent être différenciés, la nucléation et la croissance de l'âme.

C.2.2.2. La nucléation

La nucléation est la phase où les noyaux de cristaux se forment et la quantité de cristaux sera définie. Dès lors que la condition de sursaturation est réalisée, il peut y avoir nucléation (ou germination). Cette étape nécessaire dans le processus de cristallisation consiste à la formation de germes de taille suffisante pour permettre ensuite la croissance. La nucléation primaire peut se produire soit de façon homogène, soit de façon hétérogène en présence de particules étrangères (figure C.5) qui se comportent comme des sites de nucléation [Mersmann, 1999].

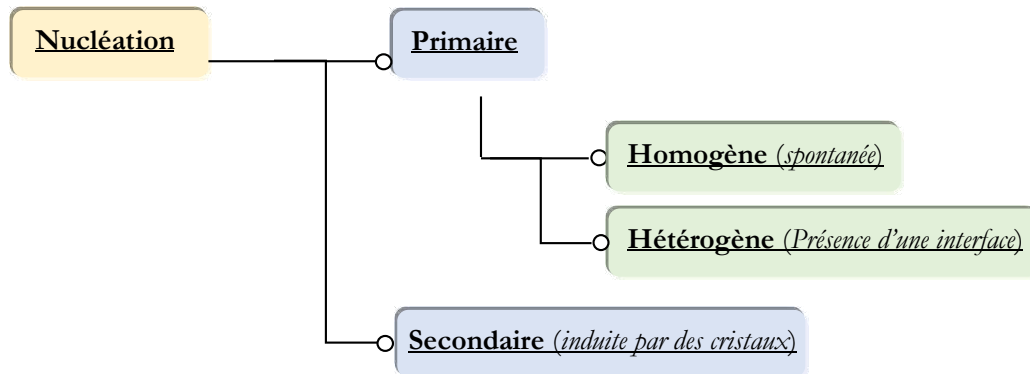


Figure C.5 – Terminologies utilisées pour désigner les différents types de nucléation [Mullin, 1993].

La nucléation secondaire consiste en la formation de nucléi secondaires dans une solution sursaturée contenant déjà des cristaux. Cette nucléation secondaire peut être spontanée ou provoquée par les collisions des cristaux entre eux ou contre l'agitateur et les parois du réacteur [Cabanes, 2006].

C.2.2.3. La croissance

La croissance des noyaux de cristaux est un processus de transport de la substance de diffusion sur la base vers la surface des particules. Une fois que les particules sont en contact avec la surface sur laquelle ils doivent être groupés autour de la « structure de cristal ». Cette réaction se produit à une vitesse limitée. En fonction de la réaction et des conditions dans lesquelles la réaction se produit, la limitation de vitesse peut être la diffusion à travers la phase liquide vers l'interface ou la précipitation et la croissance des particules.

C.2.2.4. L'agglomération

Agglomération des particules déjà existantes pour former un plus grand peut arriver, mais c'est un processus qui ne se produit pas toujours [Cabanes, 2006].

Pour cela, certaines circonstances sont nécessaires :

1. Turbulence appropriée et mélange des propriétés favorables.
2. Paramètres appropriés tels que la densité ou la viscosité.
3. Taille des cristaux.

4. Densité de population de cristal.
5. Sursaturation et vitesse de croissance.
6. Forces de cohésion entre les particules cristallines (influence des impuretés, force ionique...).

Le Corre *et coll.*, (2007) ont signalé que, l'agglomération des particules de struvite (Substance cristalline) de différentes tailles et caractéristiques trouvées dans l'eau et des eaux usées est typiquement réalisée par addition de coagulant et/ou floculant, tel que les sels métalliques et les polymères. Leur rôle est d'apporter des particules en suspension en contact en limitant les forces qui maintiennent naturellement les uns et les autres.

C.3. PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DES PHOSPHATES

Pour une utilisation intelligente et bénéfique aux êtres vivants et à l'environnement. Nous devons nous pencher sur de nouveaux procédés de la précipitation et la récupération en même temps des phosphates, d'une part en réduisant son incidence sur l'environnement, d'autre part en améliorant la sécurité des approvisionnements, et la disponibilité de réserves pour les générations à venir.

Le traitement des eaux usées, qui implique la récupération du phosphate est considéré comme une approche alternative menant au développement durable [Le Corre *et coll.*, 2009]. De nombreux chercheurs se sont penchés sur l'élimination et la récupération du phosphate des eaux usées industrielles [Morse *et coll.*, 1998 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Wadood *et coll.*, 2012 ; Su *et coll.*, 2014]. Les techniques d'élimination du phosphate comprennent la précipitation chimique [Yi *et coll.*, 2005], le traitement biologique [Morse *et coll.*, 1998] et la cristallisation [Battistoni *et coll.*, 1997 ; de-Bashan et Bashan, 2004].

Le développement de technologies pour l'élimination du phosphate a commencé dans les années 1950, en réponse à la question de l'eutrophisation et la nécessité de réduire les niveaux de phosphate dans les eaux de surface. L'élimination du phosphate a été initialement réalisée et accomplie par précipitation chimique, qui reste la technologie de pointe d'aujourd'hui. Plus récemment, cependant, l'élimination biologique du phosphate s'est fermement établie, la technologie de cristallisation a également terminé son progrès vers la commercialisation. D'autres technologies pertinentes sont à divers stades de développement où ont été étudiés comme la filtration tertiaire et méthodes d'échange d'ions [Morse *et coll.*, 1998 ; de-Bashan et Bashan, 2004 ; Guadie *et coll.*, 2014].

C.3.1. Procédé de précipitation chimique des phosphates par des sels

La précipitation chimique pour l'élimination du phosphate dans le traitement des eaux usées a commencé en Suisse dans les années 1950, en réponse au problème croissant de

l'eutrophisation. Cette technologie simple est maintenant fermement établie dans de nombreux pays à travers le monde [Yigit et Mazlum, 2007].

La précipitation chimique est essentiellement un processus physico-chimique, comprenant en addition d'un sel divalent ou trivalent du métal dans les eaux usées, ce qui provoque la précipitation d'un phosphate métallique insoluble qui est décanté dans un bassin [Morse *et coll.*, 1998].

Les métaux les plus appropriés sont le fer et l'aluminium, ajouté sous forme de chlorures ou de sulfates. La chaux peut également être utilisée pour précipiter le phosphate de calcium [Morse *et coll.*, 1998]. Les polymères anioniques peuvent être utilisés pour faciliter la séparation des particules solides. La précipitation chimique est une approche très souple pour l'élimination du phosphate et peut être appliquée à plusieurs étapes pendant le traitement des eaux usées (figure C.6).

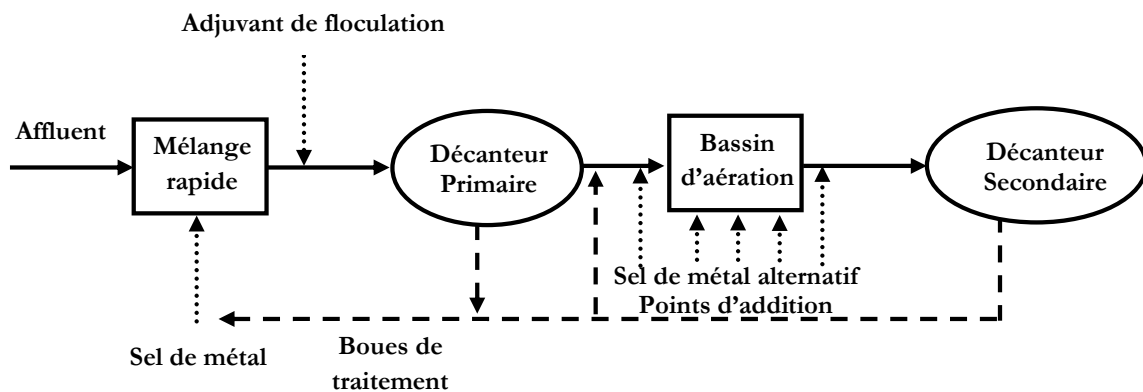
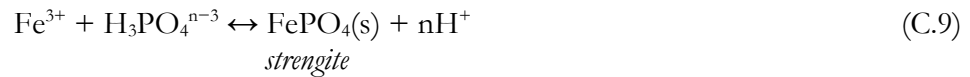


Figure C.6 – L'application de précipitation chimique [Morse *et coll.*, 1998].

La précipitation chimique primaire du phosphate s'effectue à l'aide d'un dosage du mélange d'arrivée avec des sels et le phosphate est acheminé par gravité vers une décantation primaire. Par ailleurs, le mélange sortant de la décantation primaire est pompé d'un bassin d'aération avec un dosage direct du mélange, le phosphate retiré à des boues secondaires, et la précipitation chimique secondaire est réalisée. L'eau de retour des résidus est recyclée dans le système d'alimentation du procédé. Le procédé de la précipitation chimique des phosphates peut être caractérisé par la valeur du *pH* et le rapport molaire : Ca, Fe, Al, Mg/P, la concentration du phosphate, la température et la force ionique de la solution. Traditionnellement, le phosphate dans les milieux aqueux est précipité à l'aide de l'ajout des sels, comme le chlorure ferrique.

C.3.1.1. Précipitation de fer et de phosphate

L'ajout de chlorure ferrique (au mélange) jusqu'à une valeur de *pH* comprise entre 7 et 8 et $Fe/P=1,3$ permet de retenir un précipité complexe peu soluble, comme : $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (vivianite), $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (strengite) [Rabinowitz et Marais, 1980], comme suit :



C.3.1.1.1. Vivianite

La vivianite a été décrite en premier par *John Henry Vivian*, dont elle tire son nom [Huntington Chester, 2010]. Elle est le plus commun phosphate de fer d'origine secondaire rencontré dans les gisements métallifères.

La vivianite minérale est un phosphate ferreux monoclinique octahydraté, substance cristalline de la formule : $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Il apparaît principalement sous la forme de concrétions et associé à la matière organique dans les argiles gorgées d'eau, les sols tourbeux et les sédiments, et également comme un produit de désagrégation des dépôts hydrothermaux et comme un minéral secondaire en fer filons de minerais. La vivianite peut être préparée en laboratoire par neutralisation d'une solution de H_3PO_4 et FeSO_4 [Eynard *et coll.*, 1992].

Des couleurs bleues sont observées dans les vivianites naturelles, car ils sont partiellement oxydés. La forte oxydation de vivianite mène à la destruction progressive de sa structure cristalline, ce qui entraîne un composé amorphe aux rayons X. Les mécanismes et les facteurs d'oxydation ont été largement étudiés [Waerenborgh *et coll.*, 1986].



Figure C.7 – Vivianite

(1-2) Tomokoni Mine - (3) Huanuni Mine – Bolivia.

On trouve la vivianite en tant que minéral secondaire dans de nombreux environnements géologiques. Elle se présente généralement sous forme de cristaux prismatiques ou écrasés, de couleur variant du bleu foncé au bleu vert. Elle prend une teinte foncée sous l'action de l'oxygène.

La Vivianite a été utilisée à l'occasion comme engrais de phosphate [Bgatov *et coll.*, 1986].

I.3.1.1.2. Strengite

Le composé strengite de la forme générale $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, appartient au type structural variscite, qui comprend des minéraux et des composés inorganiques à la formule générale $\text{MTO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (où M = Fe, Al, Ga ou In et T = P ou As) [Delacourt, 2005].

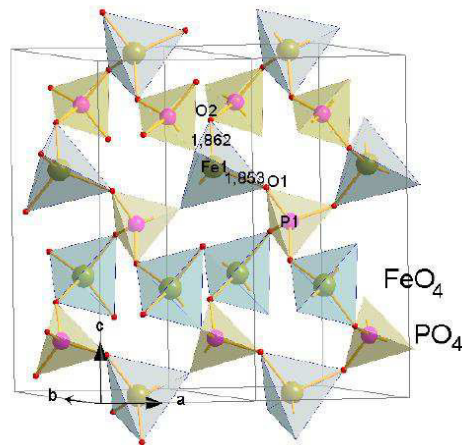


Figure C.8 – Structure cristalline d’orthophosphate de fer (FePO_4) constituée d’un arrangement de tétraèdres PO_4 et FeO_4 reliés par leurs sommets [Delacourt, 2005].

C.3.1.2. Précipitation de l’aluminium et de phosphate

C.3.1.2.1. Variscite

Elle est composée de phosphate d’aluminium hydraté. La variscite ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est décrite par le minéralogiste allemand Johann Friedrich Breithaupt sous le nom de « peganite », sa couleur verte est due au remplacement d’éléments aluminium par du chrome et du fer. Le nom de variscite provient du toponyme, Voigtland (varcia), en Allemagne.



Figure C.9 – Variscite (Variscite polie - Nevada États-Unis)

C.3.1.2.2. Wavelitte

La wavelitte, est une espèce minérale composée de phosphate d’aluminium hydraté de formule chimique $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ce minéral a été nommé en l’honneur du médecin britannique William Wavell qui le découvrit en 1805 dans une carrière du *Devon* (Angleterre). Il y a un phosphate double de fer et de l’aluminium appelé barrandite, la formule chimique est comme suit : $(\text{Al, Fe}) \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

C.3.1.3. Précipitation de magnésium et de phosphate

La struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le newberyite ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sont des phosphates de magnésium et des minéraux assez rares, ils sont précipités à 25°C à partir de solutions aqueuses à une concentration et à des valeurs différentes de pH , allant de 0,004 à 1,0M et de 4,0 à 8,0, respectivement [Abbona *et coll.*, 1982].

C.3.1.3.1. Struvite (MAP)

Dans les usines de traitement des eaux usées, le blocage des tuyaux, les pannes de pompes centrifugeuses, les échangeurs de chaleur et pièces d'équipement en contact avec les effluents de digestions anaérobies sont des conséquences typiques de la déposition d'une substance dure appelée « struvite » [Doyle et Parsons, 2002]. Le potentiel de la struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme engrais a conduit les entreprises de traitement des eaux usées à étudier sa récupération [de-Bashan et Bashan, 2004]. Les taux d'élimination élevés et la possibilité de recycler la struvite comme un engrais à libération lente directe rendent ce processus possible et attrayant [Ezquerro, 2010].

La struvite est une substance cristalline blanche consistant en le magnésium, l'ammonium et le phosphate dans des rapports équimolaires. Elle cristallise sous forme de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Selon la réaction suivante ($n = 0, 1$ et 2) [Le Corre *et coll.*, 2005], comme suit :



La précipitation de struvite a été récemment considérée comme une technique intéressante pour éliminer le phosphate d'ammonium des eaux usées [Caddarao *et coll.*, 2018].

Des études récentes ont montré que le meilleur produit de cristallisation du phosphate dans les usines de traitement des eaux usées est la struvite [Pastor *et coll.*, 2010]. Bien que la cristallisation de la struvite est une précipitation de phosphate des eaux usées, c'est une méthode prometteuse qui n'a pas été largement adoptée [De-Bashan et Bashan, 2004].

La cristallisation de struvite peut se produire lorsque la concentration de Mg^{2+} , NH_4^+ et PO_4^{3-} ne dépasse pas la constante du produit de solubilité de struvite (K_p) [Ohlinger *et coll.*, 1998]. Les constantes des produits de solubilité sont généralement présentées sous forme de logarithme négatif du produit de solubilité ou pK_p .

$$K_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{C.11})$$

Selon Caddarao (2018) : $K_{ps} = 7,58 \times 10^{-14}$.

La struvite est fortement dépendante du pH [Pastor *et coll.*, 2008a ; Babic-Ivancic *et coll.*, 2004], la relation entre le pH et K_s indique que la solubilité de struvite diminue avec

l'augmentation du pH , ce qui à son tour conduit à une augmentation du potentiel de précipitation de struvite. Toutefois, cela ne signifie pas que l'augmentation continue du pH est associée à la précipitation de struvite, car à pH plus élevé de l'ammoniac se dégage sous forme de gaz du fait de la réaction de dissociation des ions d'ammonium dans la solution. Ce phénomène a un effet négatif sur la précipitation de struvite [Adnan *et coll.*, 2003a]. En conséquence, une gamme optimale de pH (8-10) est recommandée pour la formation de struvite, et à partir de cette gamme le produit de solubilité de struvite décroissant avec la croissance du pH [Ohlinger *et coll.*, 1998 ; Fattah *et coll.*, 2013].

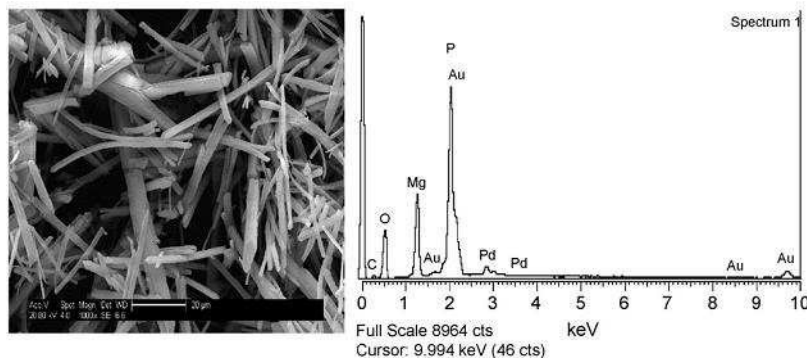


Figure C.10 – Image MEB et le spectre EDS de la struvite [Le Corre *et coll.*, 2007a].

En outre, la présence de concentrations élevées de calcium dans la solution de réaction pourrait entraver la formation de struvite, parce que le calcium réagit avec le phosphate pour former des précipités de phosphate de calcium [Le Corre *et coll.*, 2005]. Le taux de solution faible de ce sel est utilisé dans la technologie de traitement des eaux usées afin de réduire le phosphate et également des concentrations d'ammonium et de satisfaire aux exigences de la législation locale et d'éviter le problème d'eutrophisation.

La constante du produit de solubilité, par exemple pour la struvite, peut être définie comme :

$$K_{ps} = a_{Mg^{2+}} \times a_{NH_4^+} \times a_{PO_4^{3-}} = \gamma_{Mg^{2+}} [Mg^{2+}] \times \gamma_{NH_4^+} [NH_4^+] \times \gamma_{PO_4^{3-}} [PO_4^{3-}] \quad (C.12)$$

Par exemple : Une solution de $Mg/NH_4/PO_4 = 0,1/0,1/0,001$ mmol/L et $pH=9,5$.

$$K_{ps} = 10^{-13,26} \text{ [Regy et coll., 2002].}$$

La précipitation de struvite s'avère être un procédé efficace, mais il n'est parfois pas appliqué en raison des coûts élevés relatifs des produits chimiques bruts qui sont nécessaires par rapport aux procédés classiques pour l'élimination de phosphate, le plus souvent NaOH est utilisée pour contrôler le pH et un peu de sel de magnésium pour fournir la concentration en magnésium nécessaire. La dissolution biologique de MAP permet un recyclage de magnésium et phosphate, ce qui réduit le coût de processus et aidera ce qui rend encore plus réalisable.

I.3.1.3.2. Newberyite

Newberyite ou le phosphate de magnésium trihydrate d'hydrogène ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) est un minéral rare d'origine naturelle et il a été identifié comme une nouvelle espèce dans les grottes Skipton, Victoria, Australie. L'apparition de newberyite dans la lithiase urinaire humaine a été rapportée par plusieurs chercheurs, et en 1956, il a été identifié comme un composant cristallin de la pierre rénale. La structure cristalline de newberyite a été élaborée par Sutor [Sutor, 1967]. La structure des cristaux synthétiques purs de newberyite est orthorhombique avec des dimensions de maille $a = 1,0215$ nm, $b = 1,0681$ nm et $c = 1,0014$ nm [Abbona *et coll.*, 1979].



Figure C.11 – Newberyite, Skipton Caves, Victoria, Australia.

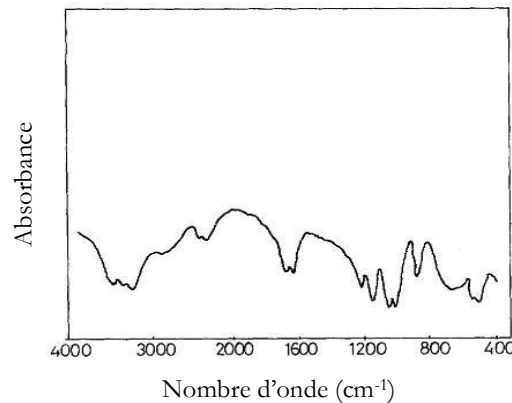


Figure C.12 – Spectre infrarouge (IR) de newberyite [Deepa *et coll.*, 1992].

Ces minéraux contiennent de l'eau, sont prêts à l'analyse thermique. Le newberyite minéral se décompose à 145°C avec une perte en eau de 31,96%, un résultat qui est très proche de la valeur théorique [Frost *et coll.*, 2012]. Le résultat montre que le minerai est ne pas stable dans des caves où la température est supérieure à cette valeur. L'implication de ce résultat repose sur l'élimination des calculs rénaux, qui ont la même composition que newberyite [Frost *et coll.*, 2012].

Cependant, newberyite a été trouvé dans de nombreux sites à travers le monde. Le newberyite minéral est un phosphate de magnésium et d'hydrogène hydraté est liée à dittmarite $(\text{NH}_4, \text{Mg})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, niahite $(\text{NH}_4)(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hannayite $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, schertelite $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, stercorite $(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, swaknoite $(\text{Ca}(\text{NH}_4)_2 \text{ H-PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et mundrabiliaite

$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Beaucoup de ces minéraux sont en relations diagénétiques: par exemple, newberyite peut-être formé à partir de struvite [Frost *et coll.*, 2012].

L'intérêt pour la formation de newberyite a également signalé en raison de sa formation en tracts urinaires et les reins [Schneider *et coll.*, 1969]. L'analyse thermique offre une technique importante pour la détermination de la stabilité thermique des minéraux. Surtout, les étapes de décomposition [Yang *et coll.*, 2010] peuvent être obtenues et les mécanismes de décomposition de la matière minérale déterminés. Frost (2012) a présenté la décomposition thermique de newberyite minéral.

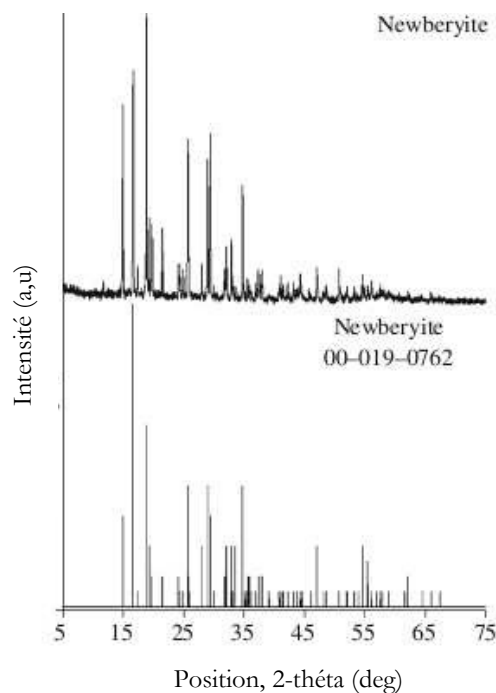


Figure C.13 – Diagrammes de diffraction des rayons X d'un newberyite [Frost *et coll.*, 2012].

La stabilité thermique du newberyite minéral telle que déterminée dans cette expérience est d'une importance significative pour le traitement des calculs rénaux. La température de décomposition n'est pas élevée, légèrement au-dessus du point d'ébullition d'eau [Frost *et coll.*, 2012]. Le newberyite est très souvent utilisé dans l'industrie des plastiques et des peintures anticorrosion [Mesíková *et coll.*, 2007].

C.3.1.4. Précipitation de calcium et de phosphate

Les phosphates de calcium sont d'une importance agricole, industrielle et physiologique considérable [Denne et Jones, 1971]. Les phosphates de calcium ont été largement étudiés en tant que substituant implants pour l'os humain dans le domaine des biomatériaux en chirurgie orthopédique, ils occupent une place essentielle compte tenu de leur parfaite biocompatibilité, de leur possibilité de biodégradation et de leur bioréactivité [Baradaran *et coll.*, 2013]. En effet, les

phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs. Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, la structure cristallographique, le *pH* et la surface spécifique. Parmi les nombreuses variétés possibles de ces phosphates de calcium, les deux céramiques qui ont retenu le plus d'attention sont l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), de rapport Ca/P égal à 1,67) et le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), dit TCP, de rapport Ca/P égal à 1,5) ainsi que leurs mélanges. Le phosphate tricalcique peut se présenter sous différentes formes, en fonction notamment de la température. Sous le nom générique de TCP, on retrouve les formes amorphes, apatitiques (cristallographie proche de celle de l'hydroxyapatite), β (rhomboédrique) et α (monoclinique). La phase β -TCP est la plus utilisée et la plus privilégiée vu ses bonnes propriétés mécaniques, sa bonne compatibilité au tissu, son aptitude à se lier directement au tissu osseux sans aucun tissu conjonctif intermédiaire.

Cette partie présente de manière rapide les principaux phosphates de calcium, ainsi que leurs caractéristiques. Nous aborderons aussi les conditions de formation de ces composés.

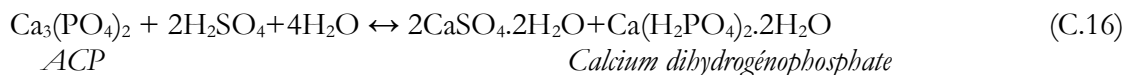
De nombreux auteurs [Yi et Lo, 2003 ; Yi *et coll.*, 2005] ont étudié la précipitation des phosphates avec l'utilisation de différents réactifs en jouant sur la valeur du *pH*, favorisant ainsi la précipitation. Ils ont trouvé que le phosphate pourrait être efficacement enlevé à partir d'eaux usées utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH), qui favorise l'augmentation du *pH* et permet la précipitation du phosphate. Généralement, la précipitation de 90% de phosphate entrant pourrait être réalisée en ajoutant NaOH pour réaliser un *pH*>8. La chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) peut fournir une alternative moins chère à l'hydroxyde de sodium, avec un rendement plus élevé qui arrivera jusqu'à 99%, pour la précipitation du dihydrogénophosphate de calcium ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à un *pH* optimal de 6 à 7. Et avec un excès de chaux jusqu'à l'obtention d'un *pH* de 9 à 12, on aboutit en général à la précipitation du phosphate tricalcique «TCP» ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [Degrémont, 1989], en parallèle, et à partir d'un *pH*>10, il se forme l'hydroxyapatite « HAP » ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [Tchobanoglous *et coll.*, 2003], selon les réactions suivantes :



Les réactions acido-basiques précédentes représentent les neutralisations successives des différentes acidités de l'acide orthophosphorique [Heughebaert *et coll.*, 1990] à 37°C.

Des résultats publiés [Abbona *et coll.*, 1986 ; de Haas *et coll.*, 2000] ont montré que, le mélange de la solution de phosphate d'ammonium avec ceux de chlorure de magnésium à une valeur de *pH* variée de 6 à 12, permet de retenir le précipité dans l'ordre suivant :

- [1] $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Brushite ou DCPD), [2] CaHPO_4 (monetite ou DCPA),
 [3] $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ACP), [4] $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvite), [5] $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberyite).



Les sels de calcium de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) constituent une grande famille de composés solides : les orthophosphates de calcium. La majorité des orthophosphates de calcium, répertoriés dans le tableau C.2, proviennent de la neutralisation de la première (sels monobasiques : MCPA et MCPM), de la deuxième (sels dibasiques : DCPA et DCPD) et/ou de la troisième acidité de H_3PO_4 (sels tribasiques : OCP, TCP, HAP).

Tableau C.2 : Les données expérimentales disponibles dans la littérature sur la précipitation des phosphates à l'aide du calcium.

<i>Précipité</i>	<i>Formule</i>	<i>Ca/P</i>	<i>pH</i>	<i>T [°C]</i>	<i>Solubilité S_p [g/L]</i>	<i>Auteurs</i>
Brushite (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	5	37	24,9	De Rooij <i>et coll.</i> , 1984
		1	4,3	70	2,93	Frèche <i>et coll.</i> , 1989
		1	2-6	25	6,59	Dorozhkin, 2010
Monetite (DCPA)	CaHPO_4	1,33	5,5	37	$1,26 \cdot 10^{-7}$	De Rooij <i>et coll.</i> , 1984
		1	---	25	6,9	Dorozhkin, 2010
Octacalcium phosphate (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	6-7	37	$1,25 \cdot 10^{-47}$	De Rooij <i>et coll.</i> , 1984
		1,33	5,5-7	25	96,6	Dorozhkin, 2010
Amorphous calcium phosphates (ACP)	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ n=3-4,5	1,5	7,4 -9	30	$1,20 \cdot 10^{-29}$	Christoffersen <i>et coll.</i> , 1989
		1- 2,2	5,28-7,4	23,7-25,7		Dorozhkin, 2010
Hydroxyapatite (HAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,33	7,4 -8	37	---	De Rooij <i>et coll.</i> , 1984
		1,67	9	37	$4,70 \cdot 10^{-59}$	Lopez-Valero, 1992 ;
		1,67	9,5-12	25	116,8	Dorozhkin, 2010
Tricalcium Phosphate (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	---	25	25,5	Dorozhkin, 2010
		1,5	---	25	28,9	Dorozhkin, 2010

Les orthophosphates de calcium sont des composés chimiques d'un intérêt particulier dans de nombreux domaines interdisciplinaires de la science, la géologie, la chimie, la biologie et la médecine [Dorozhkin, 2007]. Les orthophosphates de calcium présentent de nombreuses compositions chimiques, et également des structures cristallines très variées. Le tableau C.3 regroupe les différents orthophosphates de calcium que comprend le système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4$,

avec leur rapport atomique Ca/P. Ces composés correspondent soit à des phases cristallines particulières identifiées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge soit à des amorphes.

Il est intéressant de noter que la composition de l'hydroxyapatite phosphocalcique peut varier dans un domaine dont le rapport Ca/P varie entre 1,33 et 1,67. Ces composés sont appelés apatites déficientes. En fait, seule l'HAP a un rapport stœchiométrique de 1,67.

Tableau C.3 : Les propriétés des différents orthophosphates de calcium [Dorozhkin, (2010a)].

<i>Orthophosphate de calcium (Nom abrégé)</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Solubilité S_p à 25°C, -log(K_s)</i>	<i>Solubilité S_p à 25°C, g/L</i>	<i>Ca/P</i>	<i>pH à 25°C</i>
Phosphate monocalcique monohydraté MPCM	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1,14	18	0,50	0,0-2,0
Phosphate monocalcique anhydre MCPA ou MCP	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,14	17	0,50	[c]
Phosphate dicalcique anhydre (monetite) DCPA	CaHPO ₄	6,9	0,048	1,00	[c]
Phosphate dicalcique dihydraté (brushite) DCPD	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	6,59	0,088	1,00	2,0-6,0
Phosphate octocalcique (OCP)	Ca ₈ (PO ₄) ₄ (HPO ₄) ₂ ·5H ₂ O	96,6	0,0081	1,33	5,5-7,0
Phosphate tricalcique α- TCP	α -Ca ₃ (PO ₄) ₂	25,5	0,0025	1,50	[a]
Phosphate tricalcique β- TCP	β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	28,9	0,0005	1,50	[a]
Phosphate tricalcique amorphe ACP	Ca ₉ (PO ₄) ₆ ·nH ₂ O n=3-4,5 – 15-20% H ₂ O	[b]	[b]	1,50	5-12[d]
Hydroxyapatite phosphocalcique HAP	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116,8	0,0003	1,67	9,5-12
Fluorapatite FA ou FAp	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	120,0	0,0002	1,67	7-12
Oxyapatite OA ou OAp	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	69	0,087	1,67	[a]
Phosphate tétracalcique TTCP (hilgenstockite)	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	38-44	0,0007	2,00	[a]

[a] ces composés ne peuvent pas précipiter à partir de solutions aqueuses.

[b] ne peut être mesuré avec précision.

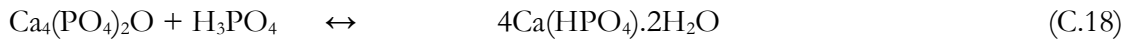
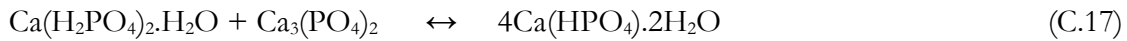
[c] stable à une température supérieure à 100°C.

[d] par fois, il est appelé «précipité HA».

I.3.1.4.1. Brushite (DCPD)

Le phosphate dicalcique dihydraté (CaH₂PO₄·2H₂O), le nom chimique correct est dihydrogène orthophosphate de calcium dihydraté ; la brushite minérale peut être facilement cristallisé à partir de solutions aqueuses à 2 < pH < 6,5 [McConnell, 1973]. Il est intéressant, mais la précipitation de DCPD en mélangeant un Ca(OH)₂ et une solution de H₃PO₄ comme une première phase. DCPD transforme en DCPA à une température supérieure à 80°C et cette transformation en accompagné avec 11% d'augmentation en volume [Dorozhkin, 2007] et des changements de structure. En bref, des cristaux de DCPD sont constitués de chaînes CaPO₄ disposées parallèlement entre eux.

Selon un travail publié par Lacout *et coll.*, (1996), le phosphate dicalcique dihydraté ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) est formé selon les deux réactions :



Le DCPD est détecté soit par diffraction des rayons X ou par spectroscopie infrarouge comme le montre la figure C.14.

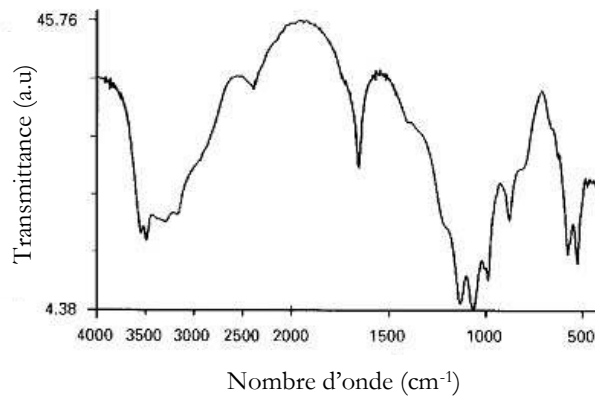


Figure C.14 – Spectre infrarouge (IR) de l'DCPD [Lacout *et coll.*, 1996].

La brushite $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se produit en quantités limitées à de nombreux dépôts de phosphate, sous forme de petits cristaux dans les cavités et en tant que matériau pulvérulent [Lundager Madsen, 2008]. Ce minéral est souvent formé à un pH faible. Par exemple, ce minéral se présente en gypse comme des ségrégations et des nodules de phosphorite sur l'île de sombrero, Petites Antilles [Strubel et Zimmer, 1982].

En outre, la brushite est formée dans les organismes vivants. Il est souvent identifié dans le tartre dentaire faiblement minéralisée [Dorozhkin, 2007]. Ce minéral est souvent considéré comme un précurseur de l'hydroxyapatite en tant que phosphate de calcium principal [Johnson et Nancollas, 1992].

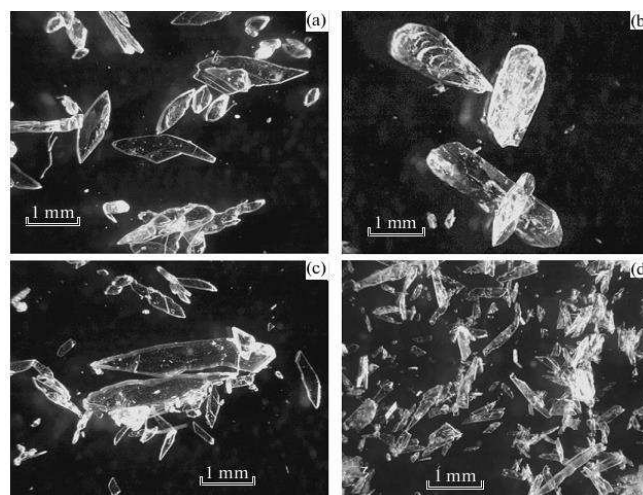


Figure C.15 – Morphologie des cristaux de la brushite en présence de : (a) Na^+ , (b) K^+ , (c) NH_4^+ et (d) Mg^{+2} , $pH=4,8-4,3$ [Kuz'mina *et coll.*, 2013].

En plus, la brushite est appliquée à la production de matériaux biocompatibles à des fins médicales. Par exemple, ciments dentaires commerciaux pour le collage de substrats biologiquement similaires sont en cours d'élaboration sur la base de l'hydroxyapatite et brushite [Kuz'mina *et coll.*, 2013].

DCPD est d'une importance biologique, car il se trouve souvent dans des calcifications pathologiques (tartres dentaires, cristallurie, chondrocalcinose, et les calculs urinaires) et des lésions carieuses. En médecine, DCPD est utilisé dans les ciments d'orthophosphate de calcium et comme intermédiaire pour la reminéralisation des dents. D'autres applications incluent un retardateur de flamme, un engrais, dans la production de verre. En industrie laitière, DCPD doit être marqué comme *E341* selon la classification européenne des additifs alimentaires. En outre, les cristaux de DCPD en forme de plaque peuvent être utilisés en tant que non toxiques, anti corrosion et de passivation pigment pour des peintures de revêtement de sol [Dorozhkin, 2007].

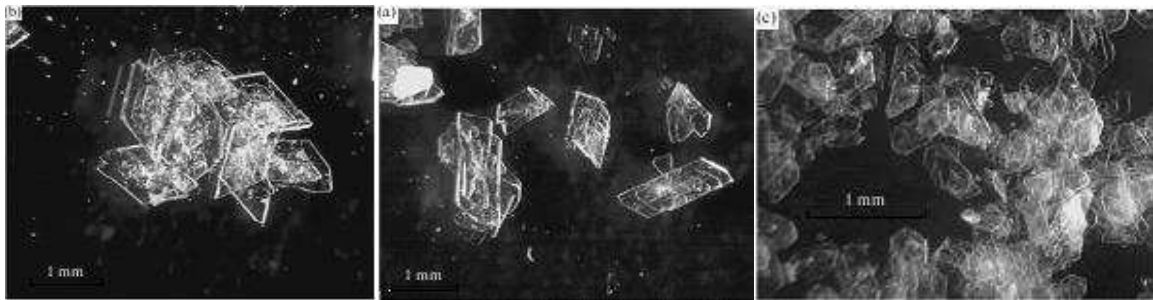


Figure C.16 – Morphologie des cristaux de la brushite en présence de $(\text{SO}_4)^{2-}$ et : (a) Na^+ , (b) K^+ et (c) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Na}^+$, $\text{pH}=4,8-4,3$ [Kuz'mina *et coll.*, 2013].

I.3.1.4.2. Monetite (DCPA)

Le phosphate dicalcique anhydre (CaHPO_4), le nom chimique correct est calcium orthophosphate d'hydrogène anhydre ; la monetite minérale est la forme anhydre de DCPA. Il est moins soluble que le DCPD en raison de l'absence d'inclusions d'eau. Comme DCPD, DCPA peut être cristallisé à partir de solutions aqueuses, mais à des températures de 100°C . En outre, il peut être préparé à une température ambiante dans des gels, de l'éthanol, ainsi que dans l'huile-eau et les systèmes eau-huile. DCPA est physiquement stable et résiste à l'hydratation même lorsqu'il est dispersé dans l'eau pendant plus de 7 mois dans la plage de température de $4-50^\circ\text{C}$. Un calcium déficient DCPA a été préparé récemment. Il peut être fritté à 300°C . Il a été utilisé dans les ciments d'orthophosphate de calcium. D'autres applications comprennent l'utilisation comme agent de polissage, un auxiliaire de compression, et un composant de dentifrice. En outre, il est utilisé en tant que conditionneur de pâte dans l'industrie alimentaire.

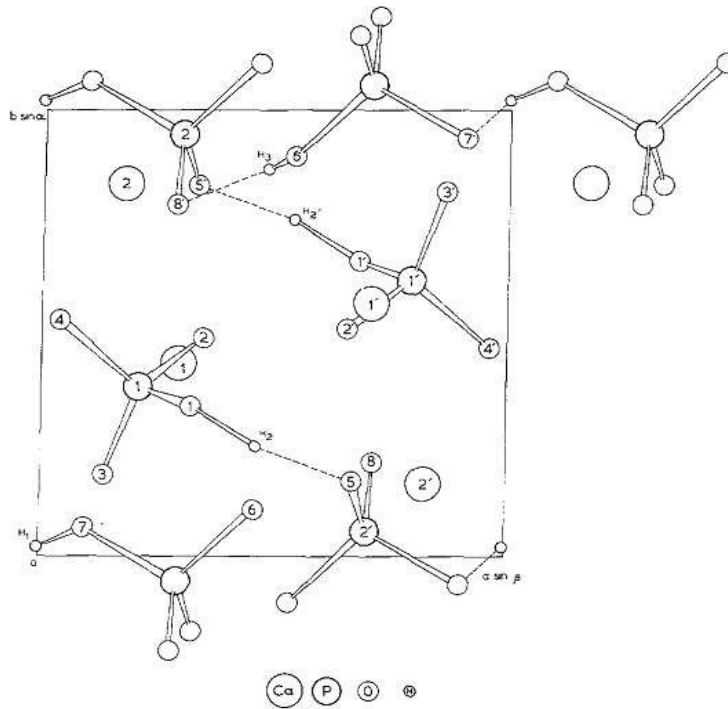


Figure C.17 – Structure de DCPA (modèle VI) vue le long de l'axe c [Lacout *et coll.*, 1996].

La monetite (CaHPO_4 , DCPA) est l'une des phases stables des phosphates de calcium, qui ont attiré une attention considérable, au cours des deux dernières décennies [Baradaran *et coll.*, 2013]. La monetite, comme un matériau bioactif, dans des conditions acides ($\text{pH} < 4,5$), plusieurs études ont mis en évidence les applications biomédicales. Elle peut être utilisée comme un matériau remplaçable d'os et un précurseur de la synthèse de l'hydroxyapatite.

Par conséquent, dans les bioapplications, contrôler la morphologie des phosphates de calcium est essentiel parce que les caractéristiques de la poudre synthétique, telles que la biocompatibilité, la bioactivité, la stabilité et les propriétés mécaniques, dépendent de la structure, de la morphologie et de la taille des cristallites de phosphate de calcium. De nombreux efforts ont été faits pour synthétiser les phosphates de calcium ayant des morphologies différentes en utilisant diverses méthodes. Les techniques les plus courantes comprennent des méthodes hydrothermales, micro-ondes, l'électrodéposition, sol-gel, émulsion, précipitation à partir de microémulsion, à partir de la solution et la cristallisation, au cours des dernières années, les ultrasons.

Baradaran (2013), a synthétisé la poudre de monetite avec une morphologie en forme de plaque et plaque sous forme d'une fleur, utilisant un traitement sonochimique avec CaCl_2 et NaH_2PO_4 en présence de ternaire $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}/\text{DMF}$ système solvant. Les synthèses ont été réalisées avec différents temps de sonication, différents rapports de DMF, et un rapport constant d'EG/eau (1:1).

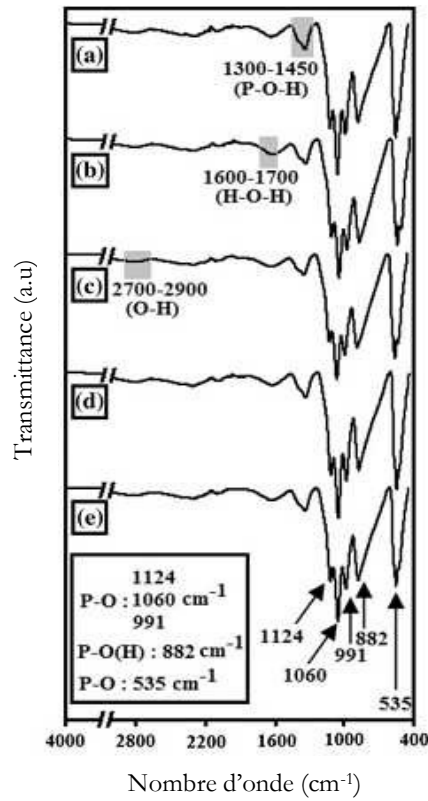


Figure C.18 – Spectres FTIR des échantillons préparés en utilisant différents temps d’irradiations ultrasons : (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min et (e) 60 min [Baradaran *et coll.*, 2013].

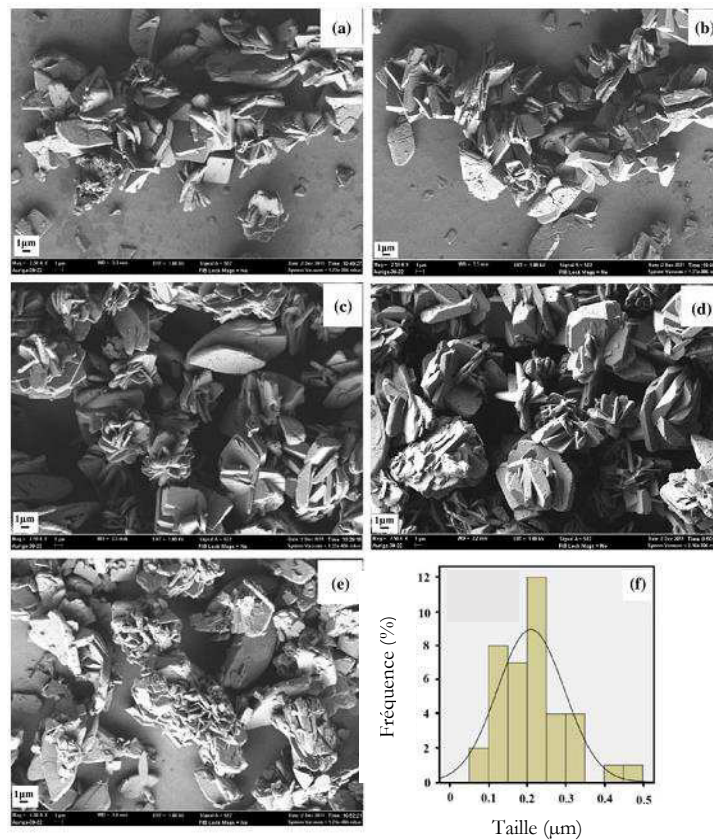


Figure C.19 – Images simples préparées de FESEM en utilisant un rapport en volume de WE/DFM de 1:2 avec différents temps de sonication : (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min et (e) 60 min ; (f) épaisseur moyenne après 40 min [Baradaran *et coll.*, 2013].

La morphologie et la cristallinité du produit variaient avec différents temps de sonication et les rapports de DMF. Les résultats indiquent que la phase cristalline optimale est obtenue au bout de 40 minutes de temps de sonication et démontre une morphologie comme une fleur et une épaisseur moyenne de 210 ± 87 nm. Enfin, il a été déterminé que le temps de sonication et les concentrations de solvants ont des effets significatifs sur la morphologie et la cristallinité du produit.

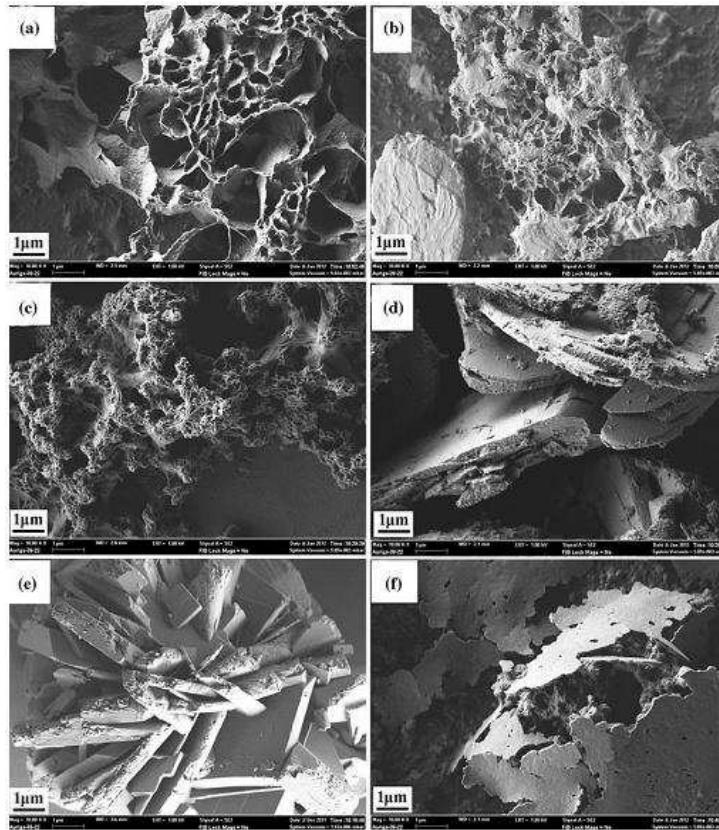


Figure C.20 – Images simples préparées de FESEM avec un rapport différent de WE/DFM : (a) 1:0, (b) 4:1, (c) 2:1, (d) 1:1, (e) 1:2 et (f) 1:4.

I.3.1.4.3. Octacalcium phosphate (OCP)

Octacalcium phosphate ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, OCP : Ca/P=1,33) est l'un des plus importants composés de phosphates de calcium dans le corps humain. Ce composé est utile en tant que précurseur pour une hydroxyapatite dans l'os et les dents.

Par ailleurs, les octacalcium phosphates peuvent être utilisés comme un catalyseur pour déshydrater les alcools, en chromatographie en tant que séparateur de protéine, en raison de son interaction chimique avec les substances organiques, comme des acides nucléiques [Nakahira *et coll.*, 2001].

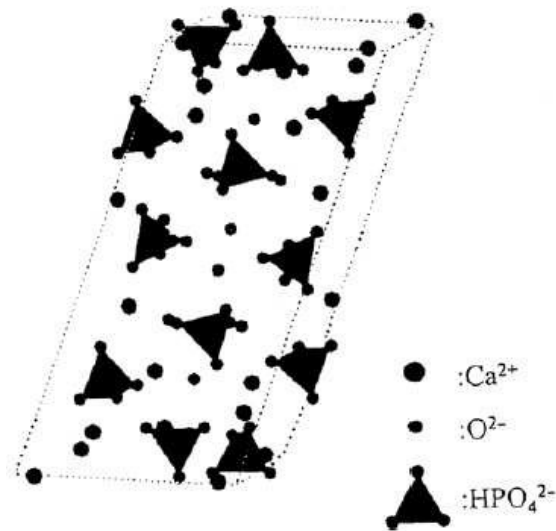


Figure C.21 – Model Structural d'OCP [Nakahira *et coll.*, 2001].

En général, l'octacalcium de phosphate se trouve comme un intermédiaire transitoire instable au cours de la précipitation des orthophosphates de calcium, thermodynamiquement plus stables (CDHA) dans des solutions aqueuses [Dorozhkin, 2007]. Les cristaux de l'OCP sont généralement petits, très lamellaires et presque toujours jumelés.

Une similitude en structure cristalline entre OCP et HAP, est la seule raison pour laquelle la croissance épitaxiale de ces phases est observée. La teneur en eau des cristaux d'OCP est d'environ 20% de DCPD et qu'est partiellement responsable de sa plus faible solubilité.

OCP est d'une grande importance biologique, car il est l'un des éléments stables de calculs dentaire et urinaire humains. Il joue un rôle d'importation dans la formation d'apatites *in vivo* biominérales. Une inclusion centrale OCP est vue par microscopie électronique à transmission à plusieurs apatites biologiques et dans certains HAP précipitées synthétiques [Dorozhkin, 2007].

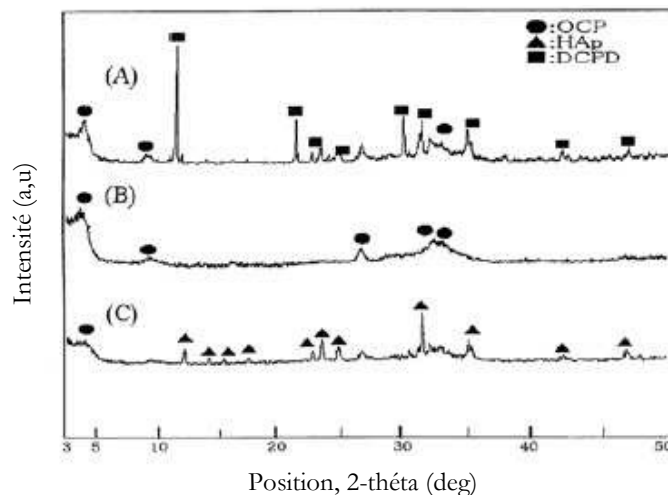


Figure C.22 – Résultats de DRX de l'OCP préparé à 50°C et un *pH initial* varié de solution tampon CH₃COOH/CH₃COONa. (A) *pH*=4,7, (B) *pH*=5,1, (C) *pH*=5,5 [Nakahira *et coll.*, 2001].

I.3.1.4.4. Amorphous calcium phosphates (ACP)

La première application envisagée du verre de phosphate de calcium pour les biomatériaux a été proposée comme matériaux de restauration dentaire, tels que la couronne en raison de leur excellente aptitude au moulage, ainsi qu'une résistance mécanique suffisante [Legeros et Lee, 2004].

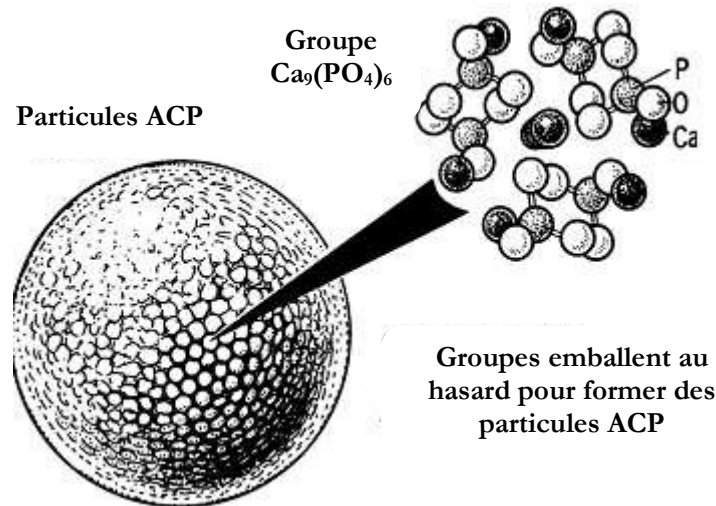


Figure C.23 – Model Structural d'ACP [Dorozhkin, (2010 a)].

Phosphates de calcium amorphe (ACPs) représentent une classe spéciale de sels de phosphates de calcium, ayant des propriétés chimiques variables. Il n'y a pas longtemps, ACP a été considéré comme un composé chimique particulier ; toutefois, ceci est juste pour l'état amorphe d'autres orthophosphates de calcium. Par conséquent, en principe, tous les composés mentionnés dans le tableau C.3 pourraient être fabriqués dans un état amorphe, mais actuellement, seulement quelques-uns d'entre eux sont connus [Dorozhkin, a(2010)].

La composition chimique d'ACPs dépend fortement du pH de la solution et la concentration des solutions de mélange. Par exemple, les ACPs avec des rapports Ca/P de l'ordre de 1,18 (précipité à la solution $pH=6,6$) à 1,53 (précipité à la solution $pH=11,7$).

La présence de poly (éthylène glycol) [Dorozhkin, 2010], des ions pyrophosphate, carbonate et/ou de magnésium en solution au cours de la cristallisation favorise la formation d'ACPs et ralentit la poursuite de leur transformation en d'autres orthophosphates de calcium cristallin, tandis que la présence de fluorure a un effet opposé.

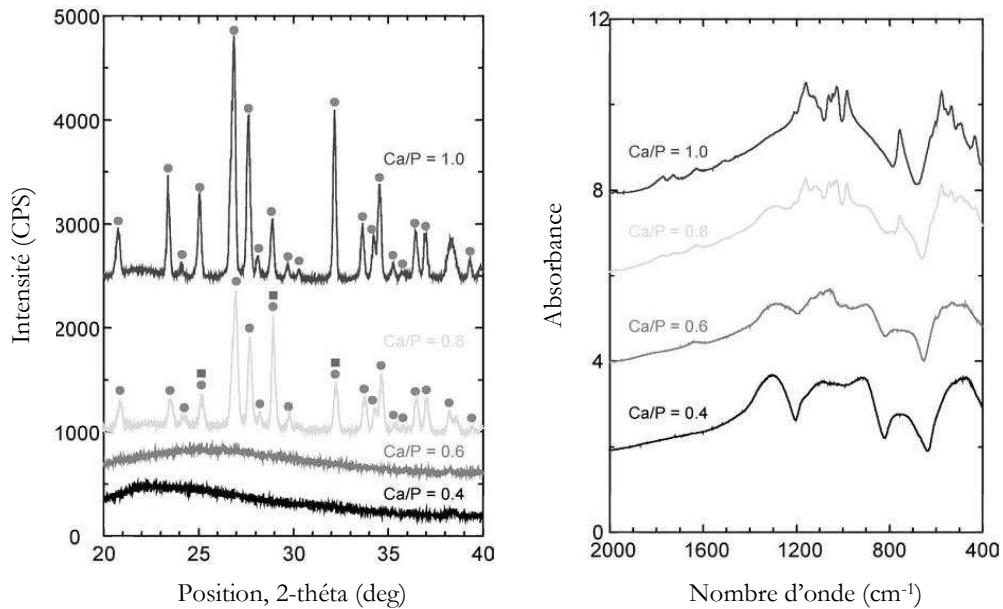


Figure C.24 – Résultats de DRX et Spectre IR de l'ACP préparé à un $Ca/P=0,4 ; 0,6 ; 0,8$ et $1,0$ [Legeros *et coll.*, 2004].

En médecine, des ACPs pures utilisées dans les ciments d'orthophosphate de calcium, et en tant que matériau de remplissage dans l'art dentaire. Composites bioactifs d'ACP avec des polymères ont des propriétés appropriées pour une utilisation en dentisterie et en chirurgie. En raison d'une solubilité raisonnable et à un pH physiologique de solutions aqueuses, ACP a semblé être consommable par certains micro-organismes et pour cette raison ; il pourrait être ajouté en tant que supplément minéral à des milieux de culture. Dans les aliments, les ACPs sont utilisés pour le sirop compensation.

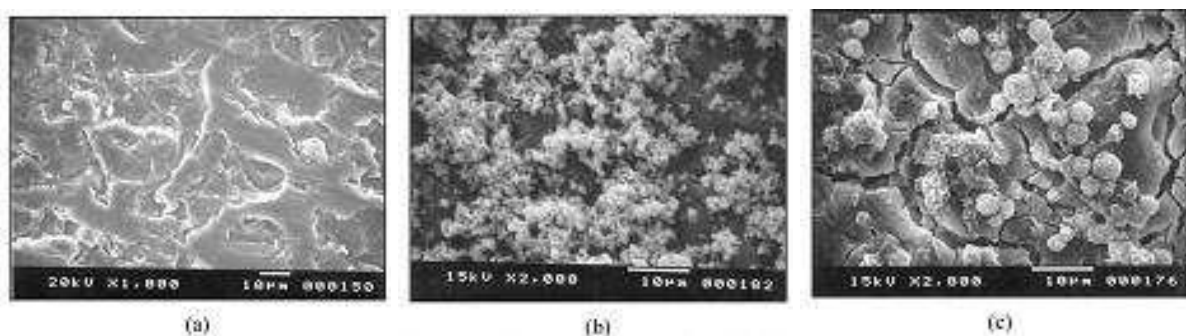


Figure C.25 – Images MEB de l'ACP préparé à un $Ca/P=0,4 ; 0,6 ; 1,0$ [Legeros *et coll.*, 2004].

I.3.1.4.5. Hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)

Hydroxyapatite phosphocalcique, est l'apatite la plus connue, il s'agit d'un composé phosphocalcique dont la formule est $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ et $Ca/P=1,67$, mais il est habituellement écrit comme $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, pour indiquer que la cellule unitaire du cristal est constituée de deux molécules [Petit, 1993]. Sur le plan chimique, l'hydroxyapatite pure cristallisée au groupe d'espace monoclinique $P2_1/d$. L'apatite est le minéral principal de l'os (62-65%). Elle a une

excellente affinité avec les tissus. Son avantage principal est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os. L'apatite présente une structure cristalline, mais la composition du cristal naturelle n'est pas constante, sa pureté et diminue avec l'augmentation de l'âge [Petit, 1993]. Hydroxyapatite est le constituant minéral le plus important d'un os qui affiche splendides propriétés biocompatibilité et de bioactivité. Néanmoins, sa propriété mécanique n'est pas appropriée pour une plus grande substitution osseuse [Rezaei et Reza Mohammadi, 2012].

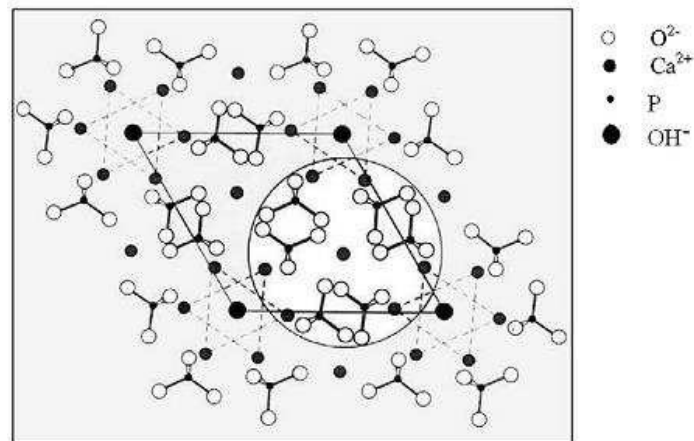


Figure C.26 – Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP selon Young 1973 [Dorozhkin, (2010 a)].

Sa formation est parfois utilisée pour éliminer le phosphate dans les eaux usées. Par ailleurs, l'introduction d'HAP dans l'os vivant entraîne en premier lieu une liaison chimique entre les cristaux d'HAP naturelle, et les cristaux synthétiques. Cette trame sert d'armature de la croissance de tissu osseux [Petit, 1993].

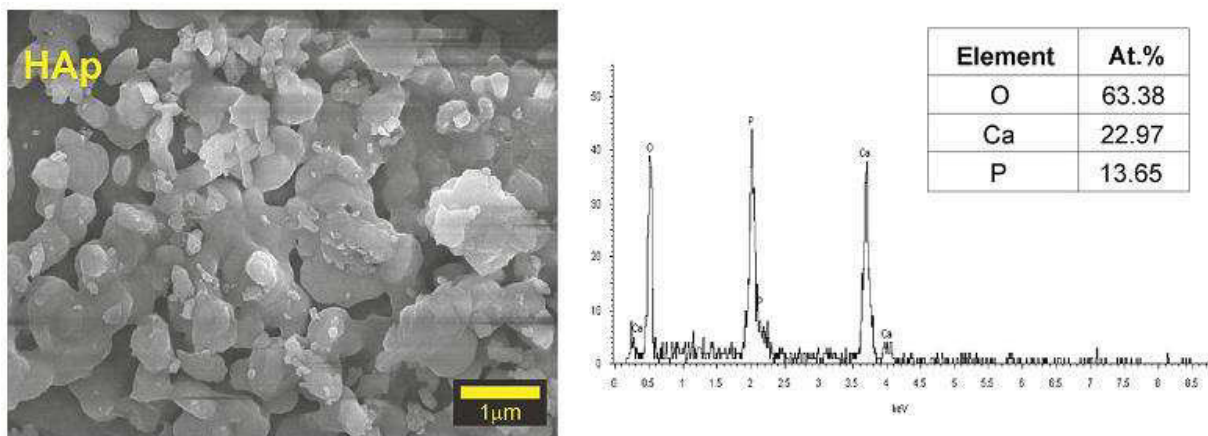


Figure C.27 – Analyses MEB et DRX de l'HAP [Kaygili *et coll.*, 2014].

Le spectre infrarouge de l'HAP est reporté sur la figure C.28. Les positions des bandes et les intensités sont indiquées dans le tableau C.4 [Fowler, 1974].

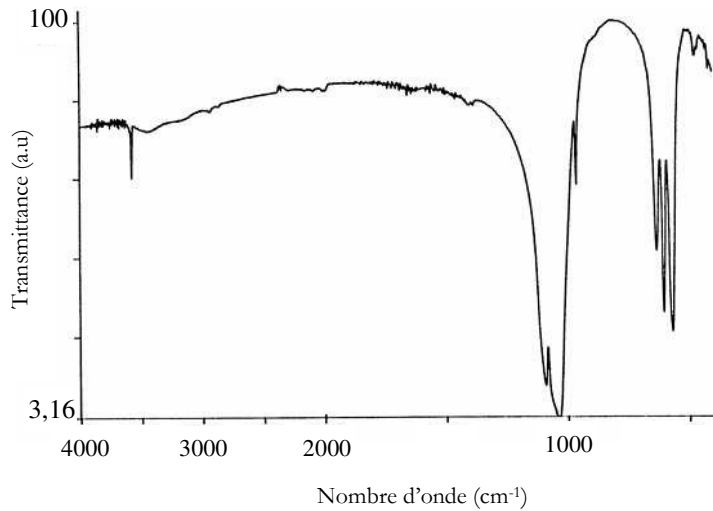


Figure C.28 – Spectre IR de l’HAP.

Tableau C.4 : Positions et intensités des bandes IR de l’HAP.

Nombres d’ondes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
3562	Moyenne	(v _s) OH ⁻
1081	Forte	(v ₃) PO ₄ ⁻³
1030	Très forte	(v ₃) PO ₄ ⁻³
954	Forte	(v ₁) PO ₄ ⁻³
631	Moyenne	OH ⁻
601	Forte	(v ₄) PO ₄ ⁻³
570	Forte	(v ₄) PO ₄ ⁻³
474	Moyenne	(v ₂) PO ₄ ⁻³

Le diagramme de diffraction des rayons X de l’HAP est reporté sur la figure C.29. Les distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction sont indiquées dans le tableau C.5.

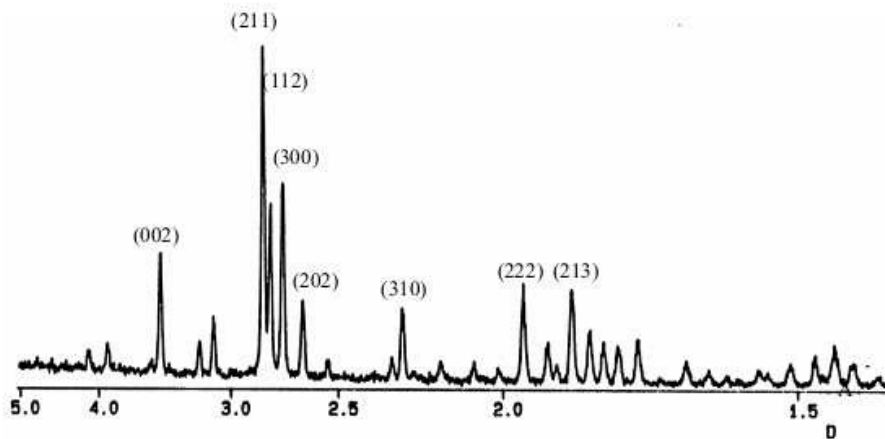


Figure C.29 – Diagramme de DRX de l’HAP.

Tableau C.5 : Distances inter réticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'HAP.

D Théorique (Å)	I/I ₀	h k l
3,44	40	0 0 2
2,81	100	2 1 1
2,78	60	1 1 2
2,72	60	3 0 0
2,63	25	2 0 2
2,26	20	3 1 0
1,94	30	2 2 2
1,84	40	2 1 3

Hydroxyapatite a été étudiée pour des applications biomédicales en raison de son excellente bioactivité, biocompatibilité et ostéoconductivité [Kaygili *et coll.*, 2014]. Après une expérimentation animale scrupuleuse réalisée en Europe, aux U.S.A, et au Japon, les implants revêtus d'HAP ont été utilisés en chirurgie maxillo-faciale [Petit, 1993]. Elle a trouvé une application clinique (l'orthopédie, la médecine dentaire, la neurochirurgie et la chirurgie plastique) en raison de ses réponses biologiques supérieures (non-toxicité et haute biocompatibilité) dans les milieux physiologiques et grâce au développement de la technologie des revêtements biocéramiques [Salas *et coll.*, 2009 ; Kaygili *et coll.*, 2014a ; Kaygili *et coll.*, 2015].

I.3.1.4.6. Les phosphates tricalciques (TCP)

Le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP : Ca/P=1,50) est également observé sous différentes formes cristallines : amorphe, apatitique, α ou β . TCP_{am} ou ACP présentant la formule, $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est une phase de transition lors de la précipitation d'apatites déficientes [Dorozhkin, 2012]. Il peut être obtenu par différentes voies :

- ❖ En milieu aqueux, par hydrolyse de la brushite (DCPD) ou par double décomposition.
- ❖ En milieu hydroalcoolique par double décomposition.

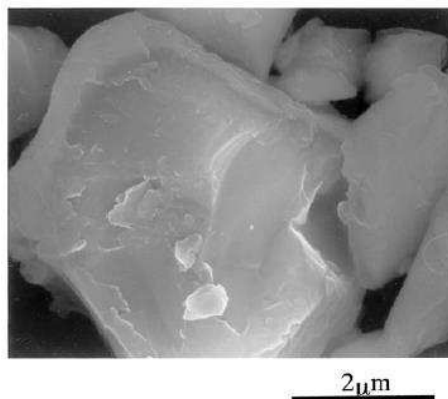


Figure C.30 – Photo SEM de la poudre de α -TCP [Nakahira *et coll.*, 2001].

Le TCP_{am} ou ACP est obtenu en lyophilisant le solide récupéré juste après la filtration, ou en lavant le solide à l'alcool. Dans les deux cas, l'opération consiste à figer la phase amorphe en

éliminant toute trace d'eau résiduelle susceptible de faire évoluer le composé amorphe vers un composé mieux cristallisé.

C.3.2. Procédé biologique d'élimination des phosphates

Dans les dernières décennies, un certain nombre de configurations de différents procédés ont été développées pour l'élimination biologique du phosphate dans les systèmes à boues activées [Morse *et coll.*, 1998]. Morse *et coll.*, (1998) ont constaté que, dans certaines conditions, des boues activées pourraient prendre jusqu'à un excès considérable du phosphate en celui nécessaire pour la croissance de la biomasse normale. Cette technologie présente l'avantage d'éviter l'utilisation de produits chimiques et la production de boues en excès. Cependant, elle nécessite une large gamme de configurations de processus disponibles, en raison de la grande complexité de processus de l'élimination biologique du phosphate (BPR) et les modèles complets qui utilisent un grand nombre de paramètres pour simuler de processus disponibles [Smolders *et coll.*, 1996]. Du point de vue de phosphate éliminé, les configurations peuvent être subdivisées dans les processus principal et secondaire, indiquant si la phase anaérobie requise pour P-élimination est située dans le courant dominant ou de la fumée secondaire du processus.

La découverte et le développement de l'élimination du phosphate en excès des besoins métaboliques normaux pendant le traitement biologique des eaux usées dans les années 1960 et 1970 ont conduit à une méthode alternative potentiellement moins chère par rapport à la précipitation chimique. Cette technique nécessite essentiellement le procédé par boues activées pour fonctionner avec une zone anaérobie préliminaire et d'une manière à écoulement piston. La précipitation de phosphate de 70 à 90% peut être réalisée par rapport à l'absorption de 30 à 40% dans le processus de boues activées normal traitant les eaux usées [Smolders *et coll.*, 1996].

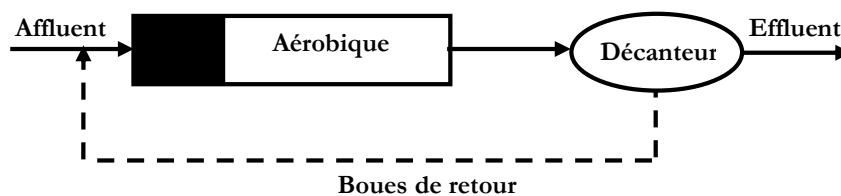


Figure C.31 – Un processus d'élimination biologique du phosphate [Morse *et coll.*, 1998].

Le phosphate récupéré est en général biologiquement lié et peut être libéré en solution dans des conditions anaérobies. La précipitation chimique est utilisée pour dépouiller le soutirage de phosphate enrichi.

En théorie, les boues de l'élimination biologique des phosphates devraient être plus biodisponibles que celui de la précipitation chimique, mais trop peu de recherches ont été menées

pour évaluer son aptitude agricole. Cependant, dans un processus biologique des phosphates sont assimilés par la biomasse et donc éliminés de l'écoulement principal (figure C.31). Ensuite, la boue activée est séparée dans un décanteur [Morse *et coll.*, 1998].

C.3.3. Technologies de cristallisation

Le développement de la technologie de cristallisation a commencé dans les années 1970, en réponse aux besoins d'élimination du phosphate. Le traitement par la technologie de cristallisation (nucléation suivie d'une croissance de cristal), contrairement à la plupart des autres méthodes, ne produit pas de déchets secondaires qu'elles nécessitent de digestion [de-Bashan et Bashan, 2004].

La plupart des recherches dans la cristallisation du phosphate, sont concentrées sur la production du PAM, HAP ou du phosphate de calcium amorphe. La technique la plus développée qui peut être appliquée pour récupérer les phosphates est la précipitation/cristallisation sous forme de sel de magnésium ou de calcium. Les produits de ce procédé de récupération sont souvent struvite [Kumar *et coll.*, 2013], ou le phosphate de calcium de différentes phases (HAP, DCPD, ACP) dans des conditions différentes, comme : le *pH*, la température, le niveau de sursaturation, le rapport molaire Ca/P.

La concentration initiale en phosphate est en effet un paramètre très important dans le contrôle du processus de cristallisation [Tran *et coll.*, 2014].

ANNEXE D

La fluidisation et la précipitation des phosphates

D.1. GÉNÉRALITÉS SUR LA FLUIDISATION

D.1.1. Introduction

La fluidisation est une technique efficace pour la manipulation de solides de large distribution granulométrique ou de mélanges de particules de différentes masses volumiques. Elle est utilisée dans divers domaines industriels à savoir les industries pharmaceutiques, agroalimentaires et métallurgie [Thonglimp *et coll.*, 1984]. Cependant, la compréhension des phénomènes au sein des lits fluidisés est indispensable pour la conception et l'évaluation des performances des processus de fluidisation.

Les comportements hydrodynamique, thermodynamique et cinétique d'un lit fluidisé dépend des propriétés des particules et du fluide, des forces interparticules et des caractéristiques du distributeur.

D.1.2. Historique

La fluidisation est un concept répondu dans le domaine de la séparation des phases. Elle est considérée comme une technique de développement durable dans un secteur énergétique [Dumon, 1981].

Les premiers lits fluidisés ont été réalisés dès le XV^e siècle, pour la purification des minerais. En 1910, le premier brevet sur la fluidisation a été déposé par Phillips et Bulteel en Angleterre : il s'agit du contact entre un gaz et un catalyseur finement pulvérisé.

En 1922, la première application industrielle de la fluidisation a été réalisée par Winkler (Allemagne), pour la gazéification du charbon. En 1940, la première grande application de la fluidisation a été réalisée aux États-Unis et correspond au craquage des hydrocarbures en phase gazeuse. Le premier réacteur fût construit dès 1942 à la raffinerie de Baton Rouge de la « Standard Oil Development Company » (USA), pour le traitement des hydrocarbures. Entre 1950 et 1960, à travers le monde, des lits fluidisés envahirent l'industrie d'acide sulfurique en remplaçant les fours multifonctions et les fours tournants plus lourds et finalement plus coûteux.

Depuis 1960, le procédé utilisant des réacteurs à lit fluidisé s'impose dans un nombre croissant de domaines : pétrochimie, chimie organique et chimie minérale, agroalimentaire, métallurgie, matériaux de construction.

D.1.3. Régimes de fluidisation et diagramme de perte de charge

La fluidisation est l'opération par laquelle les particules d'une poudre sont mises en suspension par un gaz ou un liquide ; ce contact entre un fluide et un solide peut se faire en lit fixe, en lit fluidisé ou en lit transporté [Delebarre, 2001].

La figure D.1, illustre les différents régimes de fluidisation. Plusieurs explications de la fluidisation des particules par un gaz ont été citées dans la littérature [Kunii et Levenspiel, 1969 ; Thonglimp, 1981]. On peut expliquer ce phénomène de la façon suivante :

- ❖ Considérant une couche de particules reposant sur une grille poreuse horizontale à l'intérieur d'une colonne. On fait passer un courant ascendant de fluide à travers la couche des particules. On peut extraire alors la variation de la perte de charge ΔP (dûe aux frottements exercés sur les particules) en fonction du débit de fluide (vitesse du fluide).
- ❖ À de faibles valeurs de la vitesse du fluide, le lit de particules solides reste fixe, on note qu'une perte de charge ΔP est produite directement avec l'augmentation du passage du fluide, dûe aux frottements de ce dernier sur la surface des particules, sur lui-même et sur les parois de l'enceinte (figure D.1.2.a).
- ❖ Lorsqu'on augmente la vitesse du fluide, les forces de frottements agissant sur les particules augmentent également. La chute de pression du fluide circulant à travers le lit est égale ou supérieure au poids du lit. Ces forces deviennent suffisantes pour équilibrer le poids des particules qui bougent légèrement et se mettent en suspension. La vitesse correspondante à ce changement est appelée vitesse minimale de fluidisation « U_{mf} ». Les particules solides s'éloignent légèrement les unes des autres, la section de passage du fluide augmente et la vitesse diminue, ainsi que les frottements. La suspension reste homogène et aucune bulle n'apparaît dans ces conditions ; les particules se comportent globalement comme un fluide et l'on parle de « lit fluidisé » (figure D.1.2.b).
- ❖ À partir de « U_{mf} », en augmentant encore la vitesse du fluide, le lit subit une expansion uniforme jusqu'à ce que la vitesse atteigne la vitesse minimale de bullage « U_{mb} », correspondant à la formation des bulles au sein du lit fluidisé. La taille et le nombre des bulles croissent avec la vitesse du fluide et avec la hauteur du lit (figures D.1.2.c et D.1.2.d). Lorsque les dimensions des bulles deviennent comparables au diamètre de la colonne, on observe un régime de fluidisation particulier appelé « régime de pistonage » (figure D.1.2.e).
- ❖ À des vitesses de fluidisation plus élevées, les particules sont entraînées par le fluide et s'échappent de la colonne. On appelle ce régime le « lit transporté » (figure D.1.2.f).

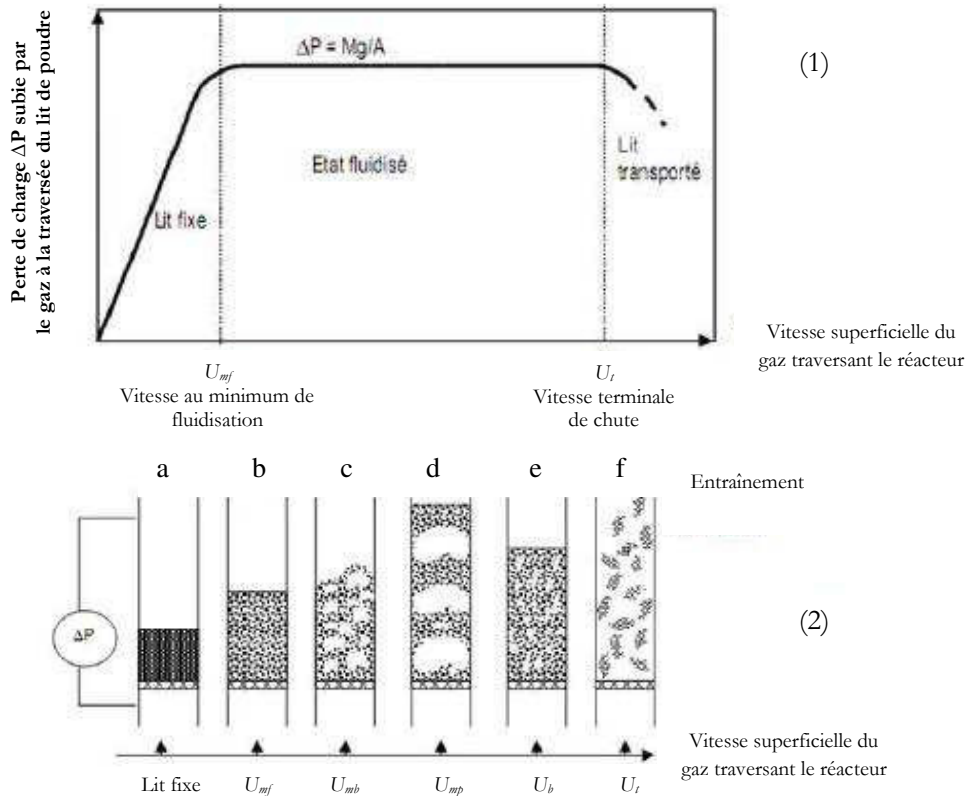


Figure D.1 – (1) Diagramme de perte de charge d'un lit fluidisé établi à vitesse de gaz décroissante ; (2) Régimes de fluidisation [Shakourzadeh, 1992].

Le courant fluide peut être liquide ou gazeux (la fluidisation est diphasique) ou formé d'une émulsion gaz-liquide (la fluidisation est alors tri-phasique).

D.1.4. Applications industrielles des lits fluidisés

La technique de fluidisation trouve son application dans de nombreux procédés industriels importants pendant les six dernières décennies. Les applications dans l'industrie ont connu un succès remarquable surtout dans le domaine commercial, nous pouvons citer :

D.1.4.1. Craquage catalytique dans un réacteur à lit fluidisé

Depuis 1937, l'une des premières applications importantes des lits fluidisés a été le raffinage par craquage catalytique du pétrole et l'industrie des carburants synthétiques.

D.1.4.2. Synthèse dans un réacteur à lit fluidisé

Le procédé SOHIO a été développé au début des années 1960, pour la fabrication de l'acrylonitrile dans un réacteur à lit fluidisé à partir du propylène et de l'ammoniac [Dumon, 1981].

D.1.4.3. Production des nanoparticules

Les mélanges de particules devraient d'abord être mélangés de manière homogène avant l'utilisation. Par exemple, pour la production d'une peinture résistante à la chaleur (Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3). Les mélanges des nanoparticules peuvent être fluidisés avec l'addition de grosses nanoparticules de ZnO [Zeng *et coll.*, 2007].

D.1.4.4. Traitement des eaux fortement contaminées avec des bioréacteurs à lits fluidisés

De nombreuses applications montrent que les systèmes à lit fluidisé offrent la possibilité d'atteindre des performances plus élevées pour produire des eaux potables, jusqu'à dix fois plus que avec celles d'un procédé à boues activées [Lu *et coll.*, 2007].

D.1.4.5. Fabrication des produits pharmaceutiques solides

La granulation à lit fluidisé (mélange, mouillage et séchage) et le regroupement par voie humide dans un mélangeur à cisaillement élevé avec un séchage en lit fluidisé sont les deux méthodes les plus importantes pour produire des granulés pour la fabrication de produits pharmaceutiques [Lipsanen, 2008]. Le traitement à lit fluidisé des poudres pour la préparation de médicaments est un excellent cas d'étude pour la mise au point d'un système de conduite automatique en raison de sa complexité et les multiples phases que l'on rencontre au cours d'un procédé donné en lit fluidisé.

D.1.5. Avantages et limitations des lits fluidisés

Les lits fluidisés présentent des avantages considérables par les propriétés qu'ils confèrent au fluide et au solide en présence, par rapport au réacteur chimique et à l'échangeur de chaleur [Dumon, 1981] et qui sont :

- Un lit fluidisé offre une grande surface d'échange entre le fluide et le solide, une grande intensité des transferts thermiques entre le fluide et les particules et entre le lit fluidisé et les parois du réacteur ; ce qui conduit à une excellente homogénéité des températures dans la couche qui facilite le contrôle de cette température par rapport au retrait de chaleur [Leva, 1959 ; Kunii et Levenspiel, 1969].

- Les vitesses de transfert de matière et de chaleur entre le fluide et les solides sont élevées (Yates, 1996).

- La régulation du débit de particules et la vitesse de réaction ou des échanges sont faciles à réaliser.

- Une facilité de circulation permettant de transférer d'un réacteur à un autre, de fortes quantités de chaleur ou de masse. Cette propriété fournit aux lits fluidisés un net avantage dans

les cas d'applications avec catalyseurs : les particules solides rapidement désactivées doivent être continuellement régénérées.

- De même que les échanges de chaleur, les réactions en lit fluidisé sont rendus plus rapides du fait de l'état finement divisé des solides et de leur parfaite homogénéisation au sein de la suspension. Les particules solides sont rapidement mises en contact avec les différents éléments du lit. Ils permettent d'avoir un produit uniforme, souvent difficile à obtenir dans d'autres types de réacteurs [Zaâbout, 2010].

- Grâce au lit fluidisé, il est possible de récupérer de façon plus complète l'énergie thermique des solides chauds ou des fluides chauds à la fin d'une réaction, que dans un échangeur statique. La vidange et le nettoyage sont faciles.

Par contre, le développement des applications des lits fluidisés a été freiné par un certain nombre d'inconvénients [Dumon, 1981], tels que :

- Les particules solides sont entraînées par le fluide et elles doivent être remplacées. On rencontre une perte souvent onéreuse (catalyseur par exemple).

- Les particules fines broyées et érodées peuvent constituer une source de pollution gênante ou nocive.

- Les tuyauteries et les réacteurs peuvent être sérieusement érodés par le passage des particules.

- Le mélange rapide des particules solides et du fluide conduit à des temps de contact variés, donc à des temps de réaction très variables dans un même réacteur.

- Le travail en continu dans un lit fluidisé est difficile lorsqu'on apporte et on soutire en continu les particules solides : les particules engagées en premier ne ressortent pas nécessairement les premières.

- À haute température, les particules peuvent s'agglomérer, conduire à des débuts de fusion ou des frittages.

- Par rapport aux réacteurs ou appareils de traitements classiques, les lits fluidisés paraissent compliqués du fait de la nécessité d'apporter en continu les particules et le fluide de mise en suspension (d'installer un système de cyclonage pour récupérer les particules fines), de broyer le solide assez finement et de façon homogène, etc.

- La fluidisation nécessite une consommation d'énergie pour maintenir les particules en suspension.

Malgré tous ces inconvénients et malgré le coût et la complexité des lits fluidisés, un grand nombre d'applications a été réalisé dans les domaines les plus divers : traitements thermiques, échangeurs, appareils de combustion ou de séchage, réacteurs chimiques et pétroliers. Il faut de plus, distinguer entre les lits fluidisés utilisant un gaz et ceux utilisant un liquide. Ces deux types de lits fluidisés ont conduit à des réalisations importantes. Toutefois, dans le domaine des réactions ou des échanges thermiques (à température relativement élevée) ce sont les gaz qui ont été très largement mis en œuvre comme fluides.

D.1.6. Caractéristiques des particules

Les propriétés les plus importantes pour la fluidisation sont la taille des particules, leur densité ainsi que la sphéricité. Les procédures de conception des lits fluidisés exigent une description précise des propriétés des particules.

D.1.6.1. Diamètre moyen des particules d_p et le diamètre de cercle équivalent CE

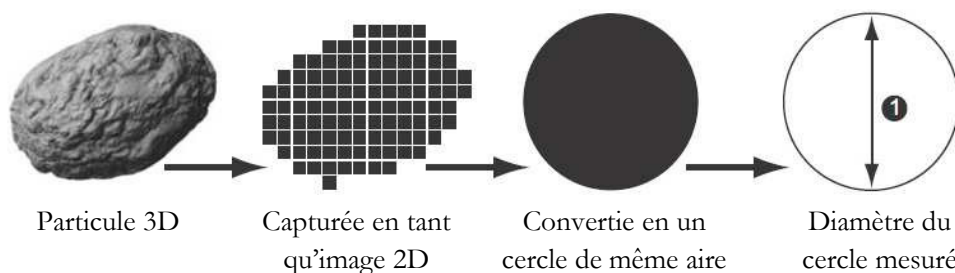
Les particules solides utilisées dans le lit n'ont pas tous la même taille et par conséquent présentent une distribution de taille de particule. On parle de diamètre moyen des particules d_p . Il existe de nombreuses façons de définir un diamètre pour une particule non sphérique. En présence d'une distribution de tailles de particules, on calcule le diamètre moyen par :

$$d_p = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (D.1)$$

Où x_i est la fraction massique de particules ayant un diamètre d_{pi} .

L'un des paramètres du Morphologie G3S calcule le diamètre du cercle équivalent (CE), c.-à-d. le diamètre d'un cercle de la même aire que l'image 2D de la particule. L'image 3D de la particule est capturée en tant qu'image 2D, puis convertie en cercle d'une aire équivalente sur l'image 2D.

Le diamètre de ce cercle est alors consigné comme le diamètre CE de cette particule, comme le montre l'illustration suivante :



On distingue trois groupes de diamètres équivalents [Doods et Baluais, 1993] :

- diamètres de sphère équivalente (Tableau D.1),
- diamètres de cercle équivalent (Tableau D.2),
- diamètres statistiques (Tableau D.3).

Tableau D.1 : Les diamètres de sphère équivalente.

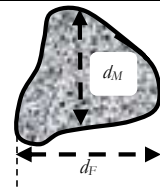
Symbole	Nom	Propriété équivalente de la sphère	Expression
d_v	Diamètre en volume	Volume	$V = \frac{\pi}{6} d_v^3$
d_s	Diamètre en surface	Surface	$S = \pi d_s^2$
d_{sv}	Diamètre en surface spécifique	Surface/volume	$d_{sv} = \frac{d_v^3}{d_s^2}$
d_d	Diamètre de poussée	Résistance au déplacement dans le même fluide, à la même vitesse (régime de Stokes)	$F_d = 3\pi d_d \mu u$
d_f	Diamètre de chute	Vitesse de chute libre dans le même liquide et pour un grain de même masse volumique	$u_T = \frac{(\rho_s - \rho_f) g d_{stk}^2}{18\mu}$
d_{stk}	Diamètre de Stokes	Vitesse de chute libre suivant la loi de Stokes ($Re_t < 0,2$)	$d_{stk} = \sqrt{\frac{d_v^3}{d_d}}$

Tableau D.2 : Les diamètres de cercle équivalent.

Symbole	Nom	Propriété équivalente de la sphère	Expression
d_a	Diamètre de surface projetée	Surface projetée, particule stable	$A = \frac{\pi}{4} d_a^2$
d_b	Diamètre de surface projetée	Surface projetée, particule en position aléatoire	$A = \pi d_b^2$
d_c	Diamètre en périmètre	Périmètre extérieur	$P = \pi d_c$

Tableau D.3 : Les diamètres statistiques.

Symbole	Nom	Propriété équivalente de la sphère
d_F	Diamètre de Feret	Distance entre deux tangentes sur des côtés opposés de la particule
d_M	Diamètre de Martin	Longueur moyenne de la corde sur la surface projetée de la particule



D.1.6.2. Densité et densité apparente des particules

La densité est un facteur de caractérisation d'une masse de matières solides. La masse volumique apparente est une mesure de la masse de l'assemblage des particules divisé par le volume total qu'elles occupent. Ce volume inclut donc le volume des particules et aussi le volume

de vide entre les particules (et éventuellement les vides internes dans les particules si elles sont poreuses). Dans les calculs à lit fluidisé, on a également besoin de la densité des particules et de la porosité du lit de particules, définie comme le rapport du volume de vide au volume apparent.

D.1.6.3. Facteur de sphéricité des particules

La forme d'une particule individuelle s'éloignant notablement de la sphère peut être précisée en utilisant un facteur de sphéricité, qui est indépendante de la taille des particules. La sphéricité, φ_p , d'une particule peut être définie comme le rapport entre la surface de la particule A_p , et la surface de la sphère de même volume que la particule. On peut également la définir comme un rapport des volumes de la particule V_p et de la sphère de même surface, ou encore comme un rapport des surfaces spécifiques de la particule et de la sphère de même volume :

$$\varphi_p = \frac{6V_p}{d_p A_p} \quad (D.2)$$

Pour une particule sphérique de diamètre d_p , $\varphi_p = 1$

D.1.6.4. Circularité des particules

Une manière de mesurer la forme consiste à déterminer à quel point la forme se rapproche d'un cercle parfait. La **circularité** est le rapport du périmètre d'un cercle de même aire que la particule divisé par le périmètre de l'image de la particule réelle.

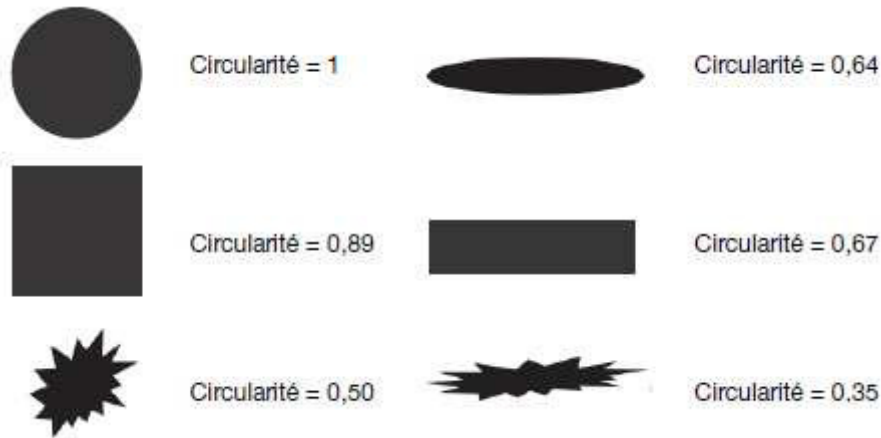
$$\text{Circularité} = \frac{2\sqrt{\pi A_p}}{P_p} \quad (D.3)$$

Où A_p est l'aire de la particule et P_p son périmètre.

La circularité HS (haute sensibilité) a un terme au carré dans le numérateur et le dénominateur afin de rendre le paramètre sensible à des variations très subtiles dans le rapport aire-périmètre. Elle est définie comme suit :

$$\text{Circularité HS} = \frac{2\pi A_p}{P_p^2} \quad (D.4)$$

La circularité présente des valeurs comprises entre 0 et 1. Les formes ci-dessous montrent en quoi la circularité est affectée par la forme globale, par la symétrie et par la rugosité de surface :



D.1.7. Classification des poudres

Le comportement hydrodynamique des lits fluidisés dépend des propriétés des solides et des fluides [Bruni *et coll.*, 2006]. Avant de commencer une opération en lit fluidisé, il convient de vérifier la faisabilité de mise en fluidisation [Yates, 1996] et l'étude de la granulométrie permettra dans un premier temps de caractériser les particules qui vont constituer le lit fluidisé.

D.1.7.1. Classification de Geldart

Baeyens et Geldart (1973) ont proposé une classification des poudres en quatre catégories (figure D.2), selon leur aptitude à la fluidisation. Ils ont pris en considération la différence entre masse volumique des particules (ρ_p) et celle du fluide (ρ_f) et le diamètre moyen des particules (d_p) de la poudre utilisée.

- ❖ *Catégorie A* : Ce sont les particules pour lesquelles la vitesse minimale de bullage U_{mb} est toujours supérieure à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} . La fluidisation est de type particulaire avec une forte expansion par rapport à l'état fixe. Au-delà de U_{mb} des petites bulles apparaissent et la fluidisation de ces particules est aisée.

$$\rho_p \leq 1,4 \text{ (g/cm}^3\text{)} \qquad 20 \text{ }\mu\text{m} \leq d_p \leq 100 \text{ }\mu\text{m}$$

Exemple : les poudres FCC (*Fluid Catalytic Cracking*).

- ❖ *Catégorie B* : Ce sont les particules pour lesquelles U_{mf} et U_{mb} sont confondues. Le bullage apparaît dès la mise en fluidisation et les risques sont faibles de porter les particules par le gaz, qu'il essaye de se frayer un chemin entre toutes les particules qui sont difficiles à séparer (c'est le renardage). La fluidisation est facile, par contre la défluidisation est rapide.

$$1,4 \text{ (g/cm}^3\text{)} \leq \rho_p \leq 4,0 \text{ (g/cm}^3\text{)} \qquad 40 \text{ }\mu\text{m} \leq d_p \leq 500 \text{ }\mu\text{m}$$

Exemple : le sable.

- ❖ *Catégorie C* : Il rassemble des poudres de particules très fines et très cohésives, difficiles à fluidiser à cause du développement du renardage. La caractéristique de ces poudres est : $d_p \leq 30 \mu\text{m}$

Exemple : la farine.

- ❖ *Catégorie D* : Il s'agit des particules pouvant facilement conduire à des lits à jets. Leurs tailles sont relativement élevées ; sont très difficiles à fluidiser. Les grains de café font, par exemple, partie de ce groupe et $d_p > 600 \mu\text{m}$.

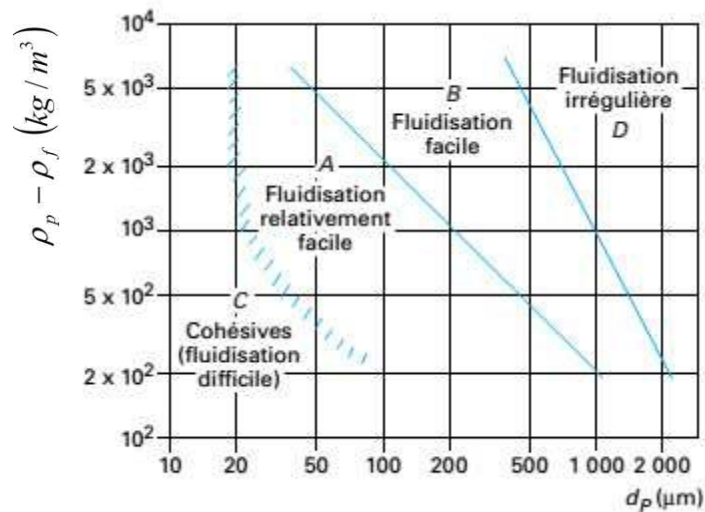


Figure D.2 – Schéma de la classification des poudres en fonction de leur aptitude à être fluidisés [Geldart, 1973].

D.1.7.2. Classification de Saxena et Ganzha

Une autre classification a été proposée par Saxena et Ganzha (1984). Elle est basée sur l'analyse de l'écoulement autour d'une particule isolée. Les transitions sont traduites par des valeurs du nombre de *Reynolds* au minimum de fluidisation (Re_{mf}), en fonction du nombre d'*Archimède* (Ar), en utilisant la relation d'*Ergun*, au minimum de fluidisation (Figure D.3). Pour cette classification, les poudres sont réparties en quatre groupes :

Groupe I	$1 \leq Re_{mf} \leq 10 ; 3,35 \leq Ar \leq 21700$	Régime laminaire
Groupe IIA	$10 \leq Re_{mf} \leq 40 ; 21700 \leq Ar \leq 1,3 \cdot 10^5$	Régime transitoire 1
Groupe IIB	$40 \leq Re_{mf} \leq 200 ; 1,3 \cdot 10^5 \leq Ar \leq 1,3 \cdot 10^6$	Régime transitoire 2
Groupe III	$Re_{mf} > 200$	Régime turbulent.

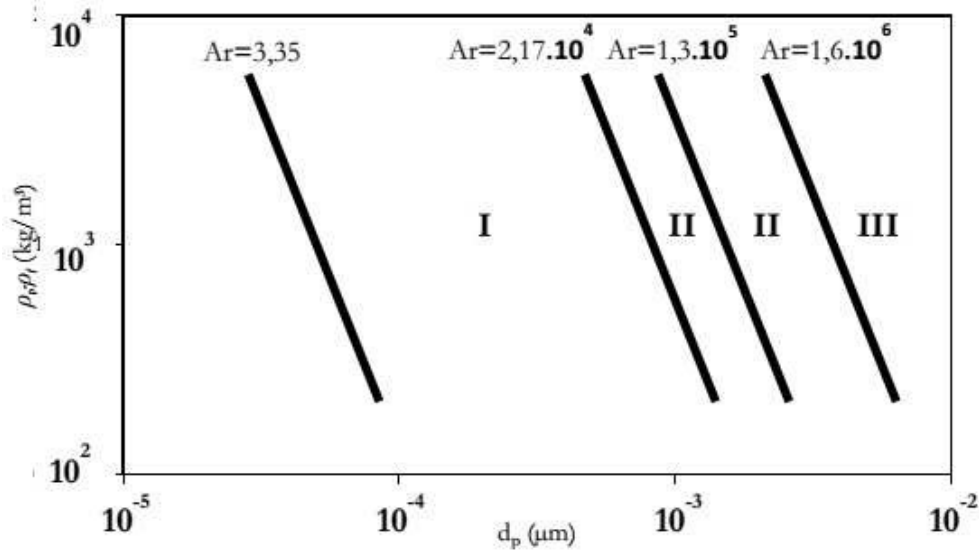


Figure D.3 – Classification de Saxena et Ganzha (1984).

En plus des caractéristiques des particules, d'autres paramètres peuvent intervenir, notamment la géométrie de la colonne de fluidisation et le mode de distribution du débit de fluidisation qui influent sur la qualité de fluidisation [Kunii et Levenspiel, 1991].

D.1.8. Fluidisation des particules de même taille

La fluidisation des poudres du groupe B de la classification de Geldart a été largement étudiée ces dernières décennies [Subramani *et coll.*, 2007].

D.1.8.1. Quantification de la perte de charge à travers la couche fluidisée

La fluidisation se réalise lorsque la perte de charge, subie par le fluide à la traversée d'une couche fluidisée, égalise le poids apparent du solide par unité d'aire de section droite de la colonne :

$$\Delta P A_c = F = (A_c H_{mf}) (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_f) g \quad (D.5)$$

Avec :

- $(A_c H_{mf})$: Volume du lit au minimum de fluidisation
- $(1 - \varepsilon_{mf})$: Fraction des particules au minimum de fluidisation
- $(\rho_p - \rho_f) g$: Masse spécifique des particules
- H_{mf} : Hauteur de la couche au minimum de fluidisation
- ρ_p : Masse volumique du solide
- ρ_f : Masse volumique du fluide
- ε_{mf} : Porosité du lit au minimum de fluidisation
- A_c : Aire de section droite de la colonne
- ΔP : Perte de charge
- F : Force

La relation permettant de calculer la perte de charge à travers un lit fluidisé au minimum de fluidisation, est donnée par la relation [Kunii et Levenspiel, 1969] :

$$\Delta P = H_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_f) g \quad (D.6)$$

D.1.8.2. Caractéristiques hydrodynamiques d'une couche fluidisée

Les principales caractéristiques hydrodynamiques sont :

D.1.8.2.1. Vitesse minimale de fluidisation

La vitesse minimale de fluidisation est un paramètre essentiel pour caractériser le phénomène de fluidisation. Dans le cas d'un lit contenant seulement une seule couche de particules identiques, le paramètre U_{mf} indique non seulement la vitesse minimale requise pour atteindre la suspension de particules solides dans la phase gazeuse, mais constitue également une référence pour l'évaluation de l'intensité du régime de fluidisation pour les vitesses les plus élevées [Formisani *et coll.*, 2001].

À partir des diagrammes de perte de charge, la vitesse minimale de fluidisation est déterminée graphiquement à partir de la méthode de Davidson et Harrison (1971). Elle peut être lue par l'intersection des deux droites représentatives, respectivement du lit fixe et du palier de fluidisation. À partir de la vitesse minimale de fluidisation, la perte de charge devient sensiblement indépendante de la vitesse du fluide, à cause de l'augmentation de l'expansion du lit [Trambouse, 1982]. Plusieurs approches sont possibles pour la prédiction exacte de la vitesse minimale de fluidisation. Des corrélations rapportées dans la littérature ont été utilisées pour prédire la vitesse minimale de fluidisation ; la plupart de ces corrélations reposent sur les propriétés des particules et les caractéristiques du lit [Gupta *et coll.*, 2009]. Un nombre assez important de corrélations est basé sur la forme de l'équation d'Ergun, à savoir : l'équation de Wen et Yu (1966), Zhiping, Yongjie et Qinggang (2007).

La corrélation semi-empirique d'Ergun (1952) constitue la base de toutes les autres corrélations proposées par la suite. Elle est basée sur des données expérimentales couvrant des larges gammes de tailles et de formes. Cette corrélation aux conditions minimales de fluidisation prédit la chute de pression à travers un lit fixe (ΔP), comme suit :

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = \frac{150 \mu_f (1 - \varepsilon_{mf})^2}{d_p^2 \varepsilon_{mf}^3} U_{mf} + \frac{1,75 \rho_f (1 - \varepsilon_{mf})}{d_p \varepsilon_{mf}^3} U_{mf}^2 \quad (D.7)$$

Le premier terme, en U_{mf} , correspond à la dissipation d'énergie visqueuse, prédomine pour les écoulements laminaires ($Re_{mf} < 10$) et découle de l'équation de Kozeny-Carman. Le deuxième terme, en U_{mf}^2 , représente la dissipation d'énergie cinétique et prédomine pour les

écoulements turbulents ($Re_{mf} > 200$). En éliminant $\Delta P/H_{mf}$ entre l'équation D.7 et la relation fondamentale de mise en fluidisation (Eq. (D.6)).

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_f) g \quad (D.8)$$

On obtient :

$$Ar = \frac{1,75}{\varphi_p \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varphi_p^2 \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf} \quad (D.9)$$

Avec : $Re_{mf} = \frac{d_p U_{mf} \rho_f}{\mu_f}$ Le nombre de Reynolds (D.10)

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} \quad \text{Le nombre d'Archimède ou de Galilée} \quad (D.11)$$

La vitesse minimale peut être exprimée ainsi :

$$Re_{mf} = \left[\left(\frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + \frac{1}{K_1} Ar \right]^{1/2} - \frac{K_2}{2K_1} = [A^2 + B Ar]^{1/2} - A \quad (D.12)$$

$$K_1 = \frac{1,75}{\varphi_p \varepsilon_{mf}^3} \quad K_2 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varphi_p^2 \varepsilon_{mf}^3} \quad A = \frac{K_2}{2K_1} \quad B = \frac{1}{K_1}$$

Avec : $\varphi_p = 4 \left(\frac{d_p^4}{A_p} \right)$: facteur de forme, A_p : surface vraie des particules, μ_f : viscosité de fluide.

Wen et Yu (1966) ont proposé des relations semblables à l'équation d'Ergun (1952) :

$$Re_{mf} = \sqrt{(33,7)^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7 \quad (D.13)$$

Cordell et ces collaborateurs (2011) ont établi une corrélation qui permet de déterminer la vitesse au minimum de la fluidisation U_{mf} dans un réacteur à lit fluidisé pour les faibles valeurs de nombre de Reynolds :

$$U_{mf} = [0,0007 Re_{mf}^{-0,063}] \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_f)}{\mu_f} \quad (D.14)$$

Une autre formule pour estimer U_{mf} est donnée par Alfredo (2013) :

$$U_{mf} = 16,5 \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_f)}{\mu_f} \quad (D.15)$$

D.1.8.2.2. Vitesse terminale des particules

Un lit fluidisé est limité d'une part, par la vitesse minimale de fluidisation et d'autre part, par la vitesse terminale (U_t) ; c'est la vitesse limite du fluide à partir de laquelle les particules

solides sont entraînées dans le courant fluide. La vitesse terminale de chute peut être estimée par la relation D.16 [Kunii et Levenspeil, 1969].

$$U_t = \left[\frac{4 g d_p (\rho_p - \rho_f)}{3 \rho_f C_d} \right]^{1/2} \quad (D.16)$$

Où le coefficient de traînée de la particule C_d est calculé selon le nombre de Reynolds :

$$Re_p = \frac{d_p U \rho_f}{\mu_f} \quad (D.17)$$

Dans le cas des particules sphériques, on a :

- Pour : $Re_p < 0,4$ $C_d = \frac{24}{Re_p}$ (D.18)

- Pour : $0,4 < Re_p < 500$ $C_d = \frac{10}{\sqrt{Re_p}}$ (D.19)

- Pour : $500 < Re_p < 200000$ $C_d = 0,43$ (D.20)

D.1.8.2.3. Porosité au minimum de fluidisation

Les évaluations du degré du vide et de la vitesse minimale de fluidisation sont effectuées simultanément. Le degré du vide est représenté par le rapport entre le volume du vide entre les particules et le volume total du lit : c'est la fraction du vide dans le lit. Pour la détermination du degré de vide, on peut utiliser l'équation D.21 :

$$\varepsilon = \frac{V_T - V_p}{V_T} = 1 - \frac{m_p}{\rho_p A_c H} \quad (D.21)$$

Où : V_T : volume global de la couche V_p : volume global des particules
 H : hauteur de la couche fluidisée m_p : masse des particules
 ρ_p : masse volumique des particules A_c : section de la colonne

Une des méthodes utilisables pour la détermination de la porosité au minimum de fluidisation est basée sur la mesure de H_{mf} ou la perte de charge ΔP_{mf} [Murachman, 1990].

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_p}{H_{mf} A (\rho_p - \rho_f)} \quad \text{Ou} \quad \varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\Delta P_{mf}}{\Delta h g (\rho_p - \rho_f)} \quad (D.22)$$

Où : Δh : hauteur de la couche ΔP_{mf} : perte de charge

Il existe peu de corrélations utilisées pour le calcul de la porosité ; la corrélation de Broadhurst et Becker (1975) prend en compte les caractéristiques du solide et du fluide :

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \varphi_p^{-0,72} \text{Re}_{mf}^{-0,029} \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right)^{0,021} \quad (\text{D.23})$$

$$0,85 < \varphi_p < 1 ; \text{Ar} < 10^5 ; 500 < \frac{\rho_p}{\rho_f} < 5.10^4$$

La corrélation de Tannous *et coll.*, (1994) est obtenue pour les groupes B et D de la classification de Geldart. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{mf} = \left(\frac{U_{mf}}{U_t} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{D.24})$$

$$n = 4,81 \text{Re}_t^{-0,094} \quad (\text{D.25})$$

D.1.8.2.4. Expansion des couches fluidisées

L'augmentation de la vitesse du gaz de fluidisation dans la colonne favorise l'augmentation de la hauteur du lit. L'expression la plus couramment utilisée pour l'expansion des couches fluidisées est celle définie comme le rapport de la hauteur du lit fluidisé (au-delà de la vitesse minimale de fluidisation) à la hauteur du lit au minimum de fluidisation. Une autre définition de l'expansion est exprimée par une fraction de porosité moyenne et la porosité au minimum de fluidisation [Shakourzadeh, 1992] :

$$\frac{H}{H_{mf}} = \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon} \quad (\text{D.26})$$

ε_{mf} représente le degré du vide au minimum de fluidisation, sa valeur est donnée par les relations D.24 et D.25.

Lewis, Gilliland et Bauer (1949) ont établi une corrélation qui permet de déterminer l'expansion des couches fluidisées, uniquement en fonction de $(U - U_{mf})$ et du diamètre des particules (d_p) ; elle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + \frac{0,0034(U - U_{mf})}{d_p^{0,5}} \quad (\text{D.27})$$

D.1.9. Conclusion

La synthèse des connaissances générales sur le phénomène de fluidisation comme la vitesse et les régimes de fluidisation, ainsi que la classification des particules solides, constituent des éléments de connaissance importants, lors de la réalisation d'une étude dans le domaine de l'hydrodynamique de la fluidisation.

La vitesse minimale de fluidisation est considérée comme étant la caractéristique de base du système pour la fluidisation, c'est pour cette raison qu'il existe différentes corrélations pour sa

détermination. Notons que de nombreuses corrélations proposées sont applicables seulement pour des couches de particules identiques.

Pour la porosité au minimum de fluidisation, il existe peu de corrélations qui permettent de la prédire.

Il existe plusieurs corrélations qui décrivent l'expansion des couches fluidisées, le plus souvent exprimée par le rapport entre la hauteur de la couche fluidisée à la vitesse du fluide et la hauteur de la couche fluidisée à la vitesse minimale de fluidisation. Il est important de déterminer ce rapport puisqu'il a une influence notable sur la qualité et sur les propriétés de la fluidisation.

D.2. LES RÉACTEURS À LIT FLUIDISÉ

Ce sont des équipements dans lesquels les particules solides sont mises en suspension dans un courant ascendant, comme dans le réacteur à lit fluidisé qui a reçu beaucoup d'attention dans la littérature.

Le lit fluidisé était utilisé pour la récupération du phosphate dès 1990 [Seckler *et coll.*, 1996]. Les procédés physico-chimiques employés sont basés sur le phénomène de la précipitation ou le phénomène d'adsorption, le *pH* d'eau est augmenté et le procédé de la précipitation implique d'ajouter généralement du fer, de l'aluminium ou de magnésium, comme : le chlorure ferrique, le sulfate d'aluminium, le chlorure du magnésium ou des polymères, par le dosage de produit chimique (NaOH, CaOH, H₂O₂, calcialite...etc.), pour encourager la précipitation du phosphate. Des particules supports, comme le sable, le charbon actif ou le calcaire sont ajoutées au réacteur, ils favorisent la formation et la croissance des cristaux de phosphate de magnésium sur la surface du support situé au fond du lit [Su *et coll.*, 2013]. Seckler *et coll.*, (1996) ont utilisé les grains de sable de diamètre compris entre 0,1 et 0,3 mm pour optimiser l'opération de précipitation avec une faible vitesse fluidisation de l'ordre de 7.10^{-3} (m/s), et l'efficacité de l'élimination des phosphates était de 80%.

La technologie du réacteur à lit fluidisé (FBR) a émergé ces dernières années comme une approche intéressante pour le biotraitement des flux de déchets de l'industrie chimique. Actuellement, des tentatives ont été faites pour améliorer la demande en énergie et en efficacité de récupération de phosphore en considérant la conception du réacteur [Shimamura *et coll.*, 2003 ; Le Corre *et coll.*, 2007].

Selon de-Bashan et Bashan (2004) dans les installations de traitement des eaux usées, la récupération de 10% à 80% de phosphate est considérée économiquement faisable.

Afin de produire la struvite, trois types de réacteurs ont été testés à ce jour :

- ❖ Un réacteur à agitation mécanique(MSR) [Pastor *et coll.*, 2008b],
- ❖ Un réacteur à lit fluidisé agité de gaz(AAFBR) [Munch et Barr, 2001],

❖ Un réacteur à lit fluidisé agité de l'eau(WAFBR) [Adnan *et coll.*, 2003b].

Ces trois systèmes de réacteurs ont leurs propres avantages et inconvénients. La configuration et le fonctionnement d'un MSR sont simples, mais ils consomment une quantité considérable d'énergie pour le mélange [Doyle et Parsons, 2002]. Dans l'AAFBR et WAFBR, les cristaux de struvite peuvent se développer rapidement, toutefois, la demande d'énergie correspondante est assez élevée [Battistoni *et coll.*, 2005].

Adnan *et coll.*, (2003b) ont réalisé une conception de réacteur constitué de quatre parties en fonctionnant avec un recycleur externe et atteint une moyenne de 57% à 82% des performances. Adnan *et coll.*, (2003a) ont déclaré que la réponse du réacteur (c'est-à-dire de récupération de struvite) à une faible concentration de phosphore (20 - 30 mg/L) était insoutenable. Au contraire, le réacteur conçu par Liu *et coll.*, (2008) a montré l'efficacité de récupération de struvite à une faible concentration de phosphore (21,7 mg/L, 78% d'efficacité de récupération). Le Corre *et coll.*, (2007) ont inséré des prises en acier inoxydable dans la partie supérieure du réacteur à lit fluidisé pour réduire la demande en énergie et réduire les particules fines restantes dans la solution, ce qui améliore la récupération du phosphore. Liu *et coll.*, (2008) ont conçu un nouveau recyclage d'ensemencement interne du réacteur pour la récupération de struvite, suggérant le mécanisme d'auto-ensemencement interne pour l'amélioration de l'efficacité de récupération de phosphore, en réduisant le coût de l'énergie nécessaire à un recycleur externe.

Une autre technique est le processus CSIR, qui a été développé en Afrique du Sud. Il s'agit d'une colonne de cristallisation du lit fluidisé à l'échelle du laboratoire pour l'élimination de phosphate à partir d'une variété de flux affluent. Le phosphate peut être retiré soit sous forme d'hydroxyapatite ou de struvite, selon la composition du courant d'alimentation, et les temps de rétention (de 3 à 10 min) il résulte un retrait de 90% de phosphore, avec un *pH* contrôlé entre 8,0 et 9,5. Le processus prétend être capable de réduire les charges de phosphate à moins de 0,1 mg P/L, et d'un apport des eaux usées contenant de 30 à 80 mg P/L. Des conditions pour la précipitation de struvite sont optimales à *pH* supérieur à 8,0, tandis que ceux pour l'hydroxyapatite sont les meilleurs à *pH* supérieur à 9,5.

Malgré ces modifications des réacteurs de différents chercheurs et les rendements de récupérations effectuées à ce jour, la recherche d'une meilleure conception du réacteur qui fonctionne sur une large gamme de concentrations des eaux usées est encore nécessaire pour le traitement du phosphore durable. Un système de contrôle entièrement automatisé doit être en mesure de définir l'état du processus, définir les paramètres significatifs de chaque phase avant de passer à la phase suivante, et intégrer l'information à partir de mesures dans le processus de sorte que les paramètres de travail peuvent être ajustés. Cela nécessite un système de mesure bien

développée qui peut synchroniser plusieurs mesures de processus et organiser les données pour les modèles analytiques. Les modèles requièrent des modèles expérimentaux complets à effectuer pour s'assurer que les résultats de prévision sont précis et robustes.

D.2.1. Caractérisation du lit fluidisé

L'efficacité d'un procédé de fluidisation est caractérisée par le taux de conversion et le rendement du lit fluidisé. Ces deux paramètres sont mesurés toutes les heures lors de l'expérimentation. Le rendement du lit fluidisé, noté η (en %), est directement relié à la performance du procédé et est égal à la quantité de phosphore qui a été piégée dans le lit divisé par la quantité totale de phosphore initiale. Le taux de conversion, noté χ (en %), est égal à la quantité totale de phosphore qui a précipité divisée par la quantité de phosphore initialement présente dans la solution [Seckler *et coll.*, 1996], comme suit :

$$\eta = 100(w_{P,in} - w_{P,sol}) / w_{P,in} \quad (D.28)$$

$$\chi = 100(w_{P,in} - w_{P,tot}) / w_{P,in} \quad (D.29)$$

Où $w_{p,in}$ en représente le flux de phosphate composante à l'entrée du réacteur, $w_{p,tot}$ donne le débit total de phosphate à la fois comme P-dissout et que des fines à la sortie du sommet du réacteur et $w_{p,sol}$ est le flux de P-dissout à la sortie supérieure du réacteur.

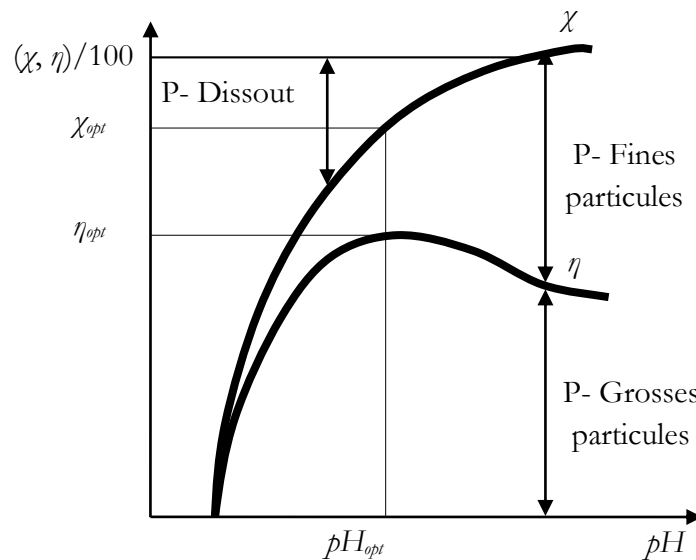


Figure D.4 – Evolution du rendement (η) et du taux de conversion (χ) en fonction du pH [Seckler *et coll.*, 1996].

L'évolution générale de ces paramètres en fonction du pH est reportée sur la figure D.4. Les valeurs optimales de pH (pH_{opt}), le taux de conversion (χ) et le rendement (η) pour des conditions données d'entrée étaient définis comme ceux qui donnent le maximum d'efficacité et sont également indiqués.

L'efficacité du procédé est calculée sur la base de l'élimination du phosphate de la solution [Pastor *et coll.*, 2008a]. Deux types d'efficacité ont été calculés :

- Efficacité de la précipitation : représente l'efficacité des processus d'un point de vue thermodynamique en supposant que la sursaturation peut être presque entièrement consommée, ce qui devrait être le cas avec le temps de séjour suffisant. Elle est calculée en déterminant le pourcentage de phosphore soluble entrant qui précipite dans le réacteur.
- L'efficacité de la récupération : il prend en compte les précipitations et l'efficacité de la croissance des cristaux. Elle est obtenue en déterminant le pourcentage du nombre total de phosphores entrant dans le réacteur qui est perdu avec l'effluent (phosphore total entrant dans le réacteur moins le phosphore total sortant du réacteur).

La différence entre l'efficacité de la précipitation et l'efficacité de la récupération correspond à la quantité de cristaux fins dans l'effluent du réacteur.

D.2.2. Résultats de quelques travaux sur le lit fluidisé dans la littérature

Seckler *et coll.*, (1996) ont étudié la précipitation de phosphate de calcium dans deux réacteurs de diamètre intérieur de 2 cm et 5 cm, respectivement. Des eaux usées ont été utilisées qui contiennent une concentration de phosphate comprise entre 5 et 100 mg P/L (figure D.5). Ils ont constaté que l'efficacité d'élimination de phosphate dépend de la composition de l'eau à traiter. Une efficacité maximale de 50% a été atteinte.

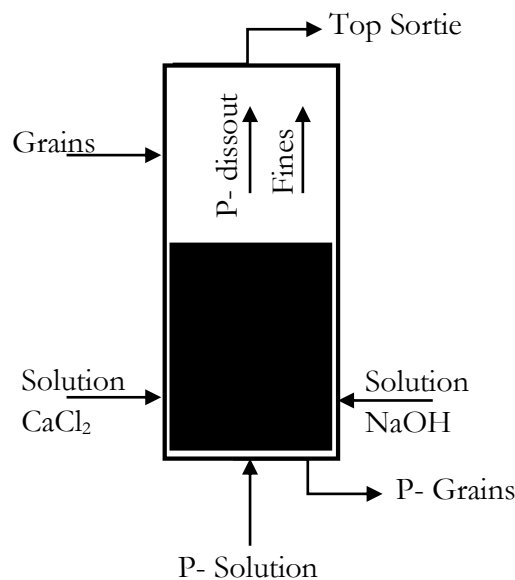


Figure D.5 – Représentation schématique du lit fluidisé [Seckler *et coll.*, 1996].

Par ailleurs, l'alimentation de base devrait suffire pour atteindre une conversion en l'absence des ions de carbonate et de magnésium de 50 à 65% et de 80 à 95% en leur présence. Les valeurs de *pH* de sortie correspondant à ces conditions étaient dans la fourchette de 7,5-9.

Pour les expériences de Seckler *et coll.*, (1996), les ions de calcium et de phosphate ont été combinés dans le courant d'alimentation principale du réacteur pour certaines expériences. Par contre, les ions de calcium du fond du lit fluidisé ont été combinés avec l'addition de 0,1 à 0,2 kmol.m⁻³ de Ca(OH)₂, avec l'apparition de NaOH et de CaCl₂.

D.3. LES ULTRASONS

D.3.1. Généralités

D.3.1.1. Définition

Les ultrasons « ULS » sont l'un des grands succès de la chimie analytique moderne. Ils représentent une source d'énergie qui peut fournir un aperçu de l'échographie dans différents échantillons environnementaux et biologiques [Seidi et Yamin, 2012].

Des investigations portant sur le traitement de systèmes aqueux par des méthodes physiques indiquent que les ultrasons sont un procédé écologique de purification de l'eau des polluants organiques et des micro-organismes qu'elle contient [Goncharuk *et coll.*, 2008 ; Seidi et Yamin, 2012].

L'utilisation des ULS simplifie la conception du réacteur, augmente sa fiabilité et sa durée de vie ; la consommation d'énergie est réduite et les processus de transfert de masse sont accélérés ; la purification de l'eau est améliorée et accompagnée par sa désinfection simultanée, sa désodorisation et sa décoloration.

D.3.1.2. Classification des ultrasons

Dans la pratique, les ultrasons sont classés en trois catégories en fonction de leur fréquence. Ainsi, les hautes fréquences ou diagnostic (2 à 10 MHz) ; les fréquences moyennes ou les ULS d'action sonochimique (300 à 1000 kHz) ; et la bande conventionnelle de basse fréquence [Goncharuk *et coll.*, 2008 ; Seidi et Yamin, 2012]. Aux fréquences moyennes, les réactions chimiques sont accélérées en raison de l'amélioration des températures et des pressions causées par la production, la croissance et l'effondrement des bulles de cavitation [Goncharuk *et coll.*, 2008]. Les Ultrasons ont été utilisés dans de nombreux domaines de la chimie depuis 1920 par Richards et Loomis dans leur enquête classique des effets des ondes sonores à haute fréquence sur une variété de solutions, de matières solides et liquides. Les ULS sont largement utilisés en chimie organique et inorganique, en particulier pour améliorer et accélérer les réactions de synthèse. Lorsqu'on expose une solution à un ultrason, de fines bulles sont générées, appelées bulles de cavitation. À l'intérieur des bulles, il existe un instant où les conditions s'élèvent à environ 5000 K et 2000 atm. La recherche et l'application en utilisant le domaine de la haute

température et haute pression localisée ainsi obtenue par la réaction d'ULS sont appelées sonochimie [Seidi et Yamin, 2012].

Les applications de la sonochimie pourraient être subdivisées en «vraie» sonochimie qui se réfère à des effets chimiques réels induits par cavitation et «fausse» sonochimie qui pourraient être attribuées essentiellement à l'impact mécanique d'effondrement de la bulle [Seidi et Yamin, 2012]. Ces effets mécaniques n'ont pas tenu l'intérêt des chimistes de synthèse autant que les vrais, mais, ils sont certainement importants dans des domaines tels que le traitement, ce qui nous intéresse.

En 2007, Mason a examiné certaines applications pour le traitement des boues d'épuration et le contrôle de la cristallisation.

D.3.1.3. Principe physique de l'ULS

Le but principal de la manipulation en milieu hétérogène est destiné à séparer un solide d'une phase liquide, de dissolution, ou l'amélioration ou l'accélération de la formation d'une phase solide (n'accélère les opérations physiques). L'agglomération est la formation de grosses particules, de petites qui s'agglomèrent rapidement et efficacement lors qu'ils sont soumis à des ultrasons [Mason, 2003].

La sonocrystallisation et la sonoprécipitation sont des applications des ultrasons dans le but de formation de phases solides. Sonocrystallisation est le nom couramment admis utilisé en ultrasons de puissance (supérieur à quelques dizaines de watts) pour contrôler et accélérer le cours d'un processus de cristallisation. Cet effet, qui a été exploité en chimie analytique, peut faciliter la préparation des échantillons dans les méthodes néphélométriques et turbidités métriques [Luque de Castro *et coll.*, 2007].

Dans les systèmes liquides, Les effets des ultrasons sont principalement liés au phénomène de cavitation. L'échographie se propage via une série d'ondes de compression et de raréfaction induites sur les molécules du milieu traversées [Soria *et coll.*, 2010]. Si l'intensité d'ULS est suffisamment élevée, le cycle de détente peut créer des bulles ou des cavités dans le liquide qui varie selon la nature et la pureté de ce dernier [Soria *et coll.*, 2010]. La figure D.6 représente un état de la génération de bulles lorsque l'on émet des ultrasons dans l'eau.

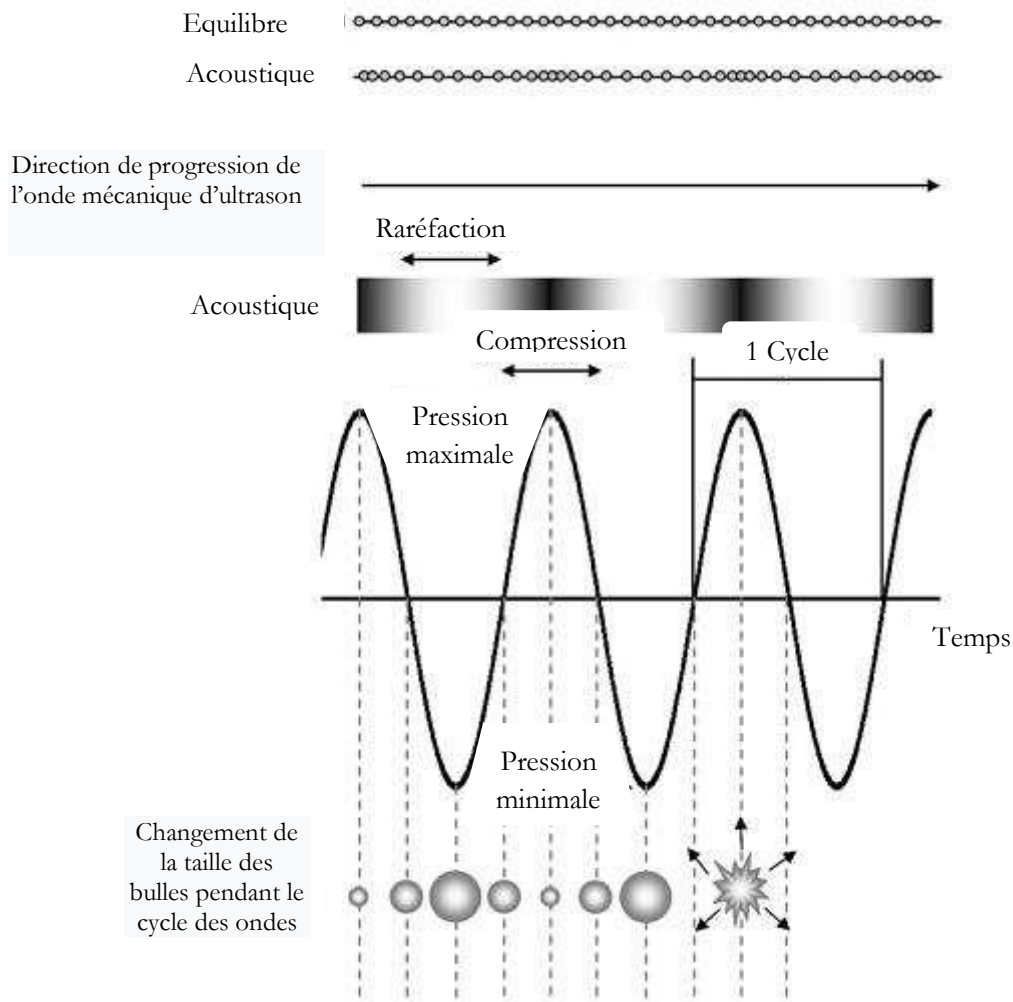


Figure D.6 – Cavitation ultrasonique [Soria *et coll.*, 2010].

Après quelques secondes, les bulles mécaniquement instables grossissent, et atteignent une taille particulière à partir d'une contraction rapide. Le processus de formation des bulles est «cavitation». La taille d'une bulle remarquablement dépend de la fréquence et de l'intensité ultrasonique. Différents facteurs ont une influence notable sur le phénomène de la cavitation, tels que les propriétés des gaz et des particules, la pression externe, la viscosité du solvant, la tension superficielle du solvant, la pression de vapeur du solvant, la fréquence appliquée, la température, l'intensité, le type de champ, l'atténuation des ultrasons et les types de cavitation.

D.3.1.4. Mécanismes d'action d'ULS

D.3.1.4.1. La cavitation

La cavitation peut provoquer le dégazage du liquide ; commencer des réactions de radicaux libres ; accélérer les réactions chimiques dues à faciliter le mélange des réactifs ; augmenter la vitesse d'émulsification ; améliorer les processus de diffusion ; créer des émulsions à forte concentration ou des dispersions homogènes de particules ; contribuer à l'extraction de

substances ; et enlever ou détruire les particules de micro-organismes spécifiques [Seidi et Yamin, 2012].

Le résultat le plus important de la cavitation est l'initialisation des réactions de radicaux libres, principalement, en raison de la formation d'un radical hydroxyle, qui est l'oxydant connu le plus fort [Seidi et Yamin, 2012]. Le rôle joué par les radicaux libres est particulièrement important dans l'oxydation des polluants organiques durables, notamment par biodégradation [Seidi et Yamin, 2012]. Ceci est spécifié par le fait que ces derniers temps en raison d'une présence accrue dans les eaux usées des molécules résistant à l'action de micro-organismes, les procédés biologiques classiques ne peuvent pas être utilisés pour le traitement de déchets ultimes. C'est pourquoi il devient nécessaire d'introduire de nouveaux procédés de désintégration de ces molécules en molécules plus petites durables qui peuvent être oxydées par des méthodes biologiques.

L'action chimique d'ULS peut être décrite comme suit. Les bulles remplies de vapeurs de matières liquides volatiles et dissoutes participent à la cavitation [Luque de Castro *et coll.*, 2007].

D.3.1.4.2. Effets structurels (Traitement de liquide)

Le mélange dynamique et la pression de cisaillement dans le champ d'ULS résultent dans les changements de propriétés structurelles du liquide, en particulier, sa viscosité. En général, les liquides newtoniens maintiennent leurs caractéristiques, mais les liquides dilatant et thixotropique, ont tendance à être soit plus rigide ou moins visqueux [Linares *et coll.*, 1988]. Dans les eaux usées contenant de fortes concentrations de matières organiques de polarité différente, la variation de viscosité après le traitement d'ULS est possible en raison de la formation de fragments de la structure ou de la coagulation en raison de sa décomposition.

D.3.1.4.3. Turbulence

L'échographie assistée du mélange peut être utilisée pour changer l'état de l'interface des particules en suspension. Sur la surface de l'interface liquide/solide ou gaz/liquide interface, ULS produit de fortes turbulences [Goncharuk *et coll.*, 2008]. Sous son impact, la couche limite de diffusion s'amincit, le transfert de masse de convection augmente et la diffusion accélère de manière significative dans les systèmes, où le mélange classique est impossible ou inefficace.

Il convient de noter que la haute intensité d'ULS contribue au nettoyage des surfaces. Ce mécanisme est utilisé pour la prévention de la liaison ou de la formation du sédiment sur un filtre et l'amélioration de la vitesse de filtration lors du traitement de l'eau. ULS donne lieu à une coalescence des particules de nature différente qui peuvent être efficacement utilisées dans des suspensions de boues faibles pour accélérer leur décantation [Mason *et coll.*, 2003].

D.3.2. Limitations des ultrasons

Dans le cas d'échantillons liquides, l'émulsification est le principal problème qui existe dans des systèmes dynamiques et doit être évité. Ainsi, des ultrasons ne peuvent pas être un système privilégié pour le transfert de masse entre deux phases non miscibles. Dans les deux méthodes assistées par des ultrasons discrets et continus, la sélection du type et les caractéristiques de l'appareil ont besoin de haute précision, car il peut être la clé de la réussite du développement de ces techniques [Seidi et Yamin, 2012].

La combinaison d'ultrasons avec d'autres techniques auxiliaires redevient perceptible et des améliorations intéressantes dans l'efficacité et les temps d'extraction.

D.3.3. Conclusion

Afin de donner une vue générale du potentiel des ultrasons, une brève description de la compréhension théorique de cette méthode ainsi que les différentes étapes qui peuvent être facilitées par cette énergie ont été examinées. Ces étapes vont de celles qui sont largement utilisées par la communauté analytique pour ceux qui à peine connus par les chimistes analytiques. L'objectif principal a porté sur les techniques de préparation des échantillons à ultrasons assistée dans les deux modes micro et macro échelle. Le principal avantage d'ULS dans la préparation des échantillons par rapport à des techniques d'extraction classiques est la réduction du temps de préparation. En outre, d'autres avantages tels que la faible consommation de réactif dans des conditions plus douces de température et de pression, son utilisation simple, doivent également être pris en compte.

D.4. APPROCHES EXISTANTES

D.4.1. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

D.4.1.1. Introduction

Le calcul thermodynamique est une approche efficace pour évaluer les effets des conditions de la solution sur la précipitation des phosphates de calcium [Koutsoukos *et coll.*, 1980]. Le calcul thermodynamique, à l'aide d'un programme informatique, peut guider le développement et l'optimisation des technologies de récupération des phosphates des eaux usées. Il existe un grand nombre de facteurs qui peuvent contrôler ou influencer la précipitation des phosphates de calcium de la solution, comme les concentrations en phosphate et en calcium, la valeur du *pH*, la force ionique, la température et les impuretés de la solution [Song *et coll.*, 2002].

Peu de travaux ont porté sur la détermination de grandeurs thermodynamiques des phosphates [Ben Abdelkader *et coll.*, 2004]. Sur le plan thermodynamique, peu d'études de la stabilité thermodynamique à partir des fonctions ou des diagrammes de phases de systèmes

phosphatés sont accessibles. La stabilité thermodynamique d'une phase est donnée par sa fonction enthalpie libre. Cette grandeur fondamentale est rarement obtenue directement, mais par dissolution des divers termes de la réaction de formation dans un solvant bien choisi. Des composés de faible solubilité sont souvent produits par un procédé de précipitation.

D.4.1.2. Calculs thermodynamiques

Afin d'en vérifier la faisabilité de la précipitation de phosphate de calcium, l'indice de saturation (SI) de phosphate de calcium dans la solution à l'intérieur du réacteur doit être calculé [Pastor *et coll.*, 2010]. Le SI est utilisé pour décrire l'état de saturation de la composition de phase aqueuse par rapport à différents solides. Lorsque $SI = 0$, la solution est en équilibre ; lorsque $SI < 0$, la solution est sous-saturée et aucune précipitation ne se produit ; lorsque $SI > 0$, la solution est sursaturée et la précipitation se produit spontanément. Par conséquent, les valeurs SI peuvent être utilisées pour évaluer l'effet de la composition de la solution sur la tendance de la précipitation, selon l'équation suivante [Song *et coll.*, 2002 ; Rahman *et coll.*, 2014 ; Hosni *et coll.*, 2007 ; Pastor *et coll.*, 2010].

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (D.30)$$

L'énergie libre de Gibbs (ΔG) aussi est donnée par la relation :

$$\Delta G = - \frac{2,203RT}{n} SI \quad (D.31)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, IAP et K_p sont respectivement l'activité ionique du produit libre et le produit de solubilité thermodynamique du précipité de la phase, et n est le nombre d'ions dans le composé précipité.

Lorsque $SI = 0$, d'où $\Delta G = 0$, la solution est à l'équilibre ; quand $SI < 0$, $\Delta G > 0$, la solution est sous-saturée et la précipitation est impossible ; quand $SI > 0$, $\Delta G < 0$, la solution est sursaturée et la précipitation est spontanée. SI est un bon indicateur pour afficher le type d'un sel à partir de son état d'équilibre, c'est-à-dire la force d'entraînement thermodynamique pour la précipitation d'une phase de phosphate. Entre la zone sous-saturée et la zone de précipitation spontanée, il est encore une zone métastable, où la solution est déjà sursaturée, mais la précipitation ne se produit pas sur une période relativement longue [Stumm et Morgan, 1996]. La frontière entre la zone métastable, et la zone de précipitation spontanée peut être appelée la sursaturation critique [Joko, 1984].

La cristallisation et la croissance cristalline des phosphates de calcium dépendent de la sursaturation et donc de leur solubilité. Le diagramme de solubilité de quelques phosphates de calcium est représenté sur la figure D.7.

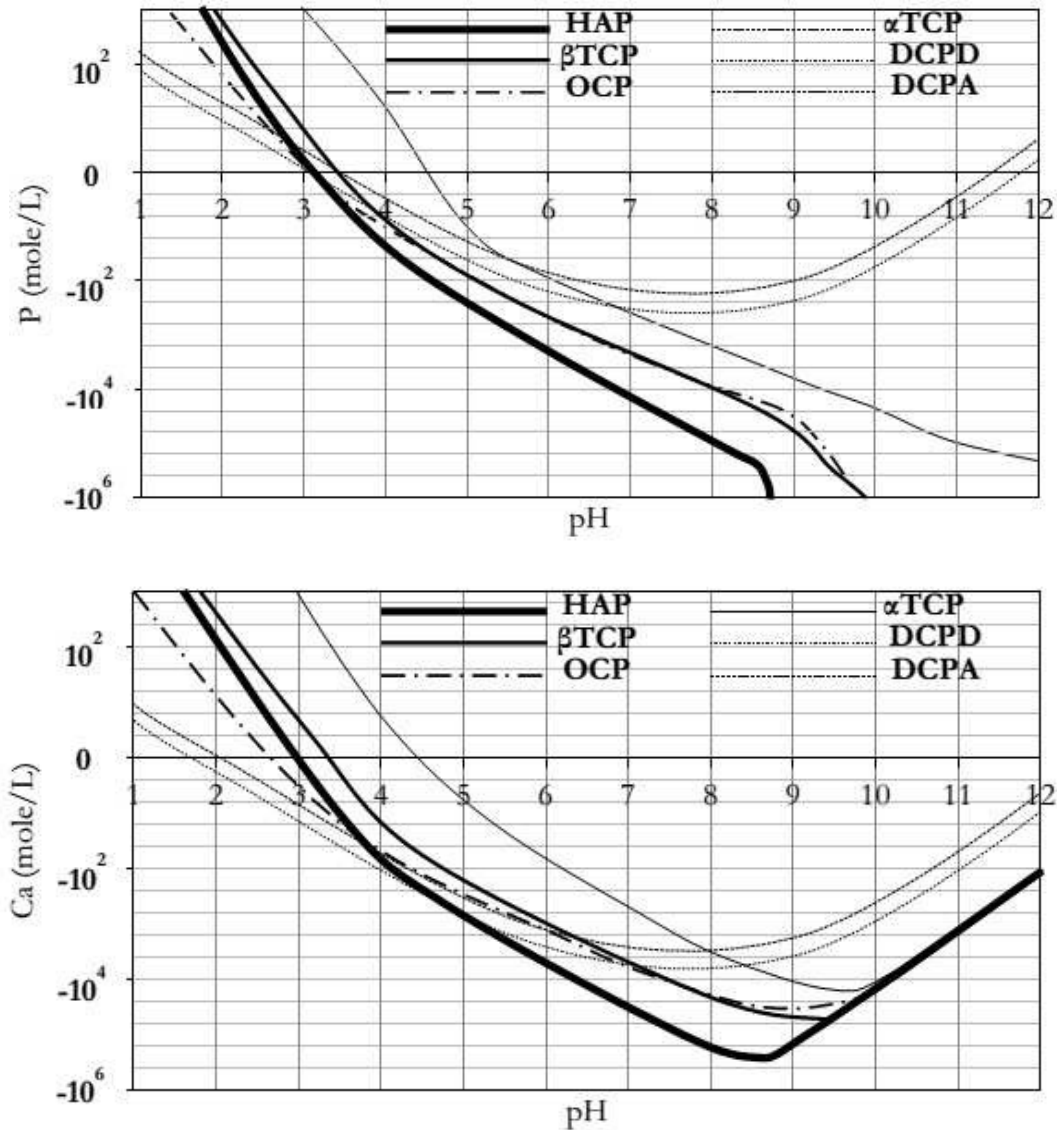


Figure D.7 – Diagramme de solubilité de quelques phosphates de calcium en fonction du pH pour un système ternaire $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [Dorozhkin, 2012].

Ce diagramme montre que l'HAP est le composé thermodynamiquement le plus stable et le plus insoluble. Sur la figure D.7, nous pouvons observer que la solubilité des phosphates de calcium diminue lorsque le pH augmente jusqu'à un pH de 9.

Lorsque l'équilibre thermodynamique du composé le plus stable n'est pas atteint, la solution se trouve dans un état d'équilibre métastable et évolue lentement vers l'état d'équilibre du composé le plus stable. Différents paramètres peuvent accélérer cette évolution, par exemple le pH de précipitation, la température et l'ajout d'un réactif en excès. Lors de la précipitation de phosphates de calcium, une ou plusieurs phases intermédiaires peuvent apparaître avant d'obtenir le composé le plus stable au pH de précipitation. Ainsi, pour des pH plutôt acides, la transformation du DCPD vers l'HAP a été observée. Pour des pH plutôt basiques, la phase précurseur est une phase mal cristallisée qui peut évoluer vers l'OCP puis vers l'HAP ou

directement depuis la phase mal cristallisée vers l'HAP selon le pH et la température de précipitation. Dans tous les cas, l'équilibre chimique de l'HAP n'est pas atteint de façon instantanée [Song *et coll.*, 2002 ; Cabanes, 2006].

Le calcul de leur constante de solubilité est assez difficile et plusieurs auteurs ont proposé des valeurs ou des méthodes de calcul de cette constante [Christoffersen *et coll.*, 1989 ; Seckler *et coll.*, 1996] reportées dans le tableau D.4.

Tableau D.4 : Valeurs des constantes de solubilité de l'ACP et de β -TCP trouvées dans la littérature.

Composé phosphaté	pK_s (T=25°C)	Auteur
ACP	25,20	Meyer (1978)
	26,52	Seckler <i>et coll.</i> , (1996)
β -TCP	28,77	Song <i>et coll.</i> , (2001)

D.4.1.3. Résultats de quelques travaux sur l'approche thermodynamique dans la littérature

Nous avons essayé de faire une étude bibliographique sur des études déjà entamées par différents chercheurs sur les grandeurs thermodynamiques, parmi ces études, nous citons :

En 2002, Song et ces collaborateurs ont étudié l'influence de différents facteurs thermodynamiques qui influent sur la réaction de précipitation du phosphate de calcium. Ces conditions sont les suivantes : un système de précipitation chimiquement défini, qui contient du phosphate de 1 à 200 mgP/L, avec Ca/P de 1 à 10, dans une plage de pH de 7,0 à 11,0. Les résultats montrent que le SI est respectivement la fonction logarithmique de la concentration de phosphate et de la concentration de calcium, qui augmente avec l'augmentation de l'une ou l'autre d'entre eux ; le SI est augmenté d'une fonction polynomiale avec l'augmentation du pH solution, à la plage de températures de 5 - 30°C, le SI augmente linéairement avec l'augmentation de la température de la solution. Cette étude montre que, dans une solution proposée à une certaine concentration de phosphate, le pH de la solution et le rapport Ca/P sont deux facteurs de contrôle pour la récupération de phosphate, par précipitation.

Pastor *et coll.*, (2008a) ont montré que l'effet de pH , et les rapports molaires N/P et Mg/P sur la précipitation de struvite, peut être observé avec un seul paramètre qui comprend tous ces effets. La valeur de l'indice de saturation (SI_{MAB}) est utilisée pour établir l'ordre de la stabilité de précipitation ou de dissolution de solides. Les valeurs de SI ont été prédites pour toutes les expériences à l'aide d'un modèle MINTEQA2, en supposant un mélange complet des trois flux d'alimentation. Les coefficients d'activité ont été obtenus à partir de l'équation de Davies avec un paramètre de Davies B de 0,3. Cette équation est tout à fait satisfaisante pour des valeurs de force ionique allant jusqu'à 0,2 mol/L. La force ionique de la solution d'alimentation utilisée dans

toutes les expériences réalisées est comprise de 0,02 à 0,03 mol/L. Le pK_{SMAP} de struvite utilisé était de 13,31.

$$SI_{MAP} = \log \frac{[Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}]}{K_{SMAP} \gamma_{Mg} \gamma_{NH_4} \gamma_{PO_4}} \quad (D.32)$$

Où $[Mg^{2+}]$, $[NH_4^+]$ et $[PO_4^{3-}]$ sont les concentrations de magnésium, d'ammonium et de phosphate (mol/L) ; γ_{Mg} , γ_{NH_4} et γ_{PO_4} sont les coefficients d'activité ; K_{SMAP} est la constante du produit de solubilité de struvite.

La représentation des deux rendements obtenus à différents SI_{MAP} traduit par deux lignes droites à peu près la même pente (34,4 et 35,7 pour l'efficacité de la récupération et de la précipitation, respectivement). Cela signifie qu'un SI_{MAP} plus élevé n'implique pas une différence entre les deux efficacités supérieures, ce qui impliquerait une formation supérieure de fins cristaux. En outre, aucune relation entre le pourcentage de la quantité totale de phosphore perdu avec l'effluent et le SI_{MAP} n'a été trouvée.

En 2004, Ben Abdelkader et ses collaborateurs ont réalisé la dissolution d'un mélange de trois réactifs : $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ et $CaHPO_4$ dans les mêmes conditions que pour la whitlockite $Ca_{18}Mg_2H_2(PO_4)_{14}$. Le mélange a été préparé en ajoutant les trois réactifs avec les proportions stœchiométriques indiquées par la réaction D.33. Le mélange préparé de masse totale 200 mg a été broyé et homogénéisé dans un mortier en présence d'alcool.



L'enthalpie de la réaction (D.33) est alors de $-203,3 \pm 26,2$ kJ.mol⁻¹.

Tableau D.5 : Enthalpies standard de formation des solides de référence et de la whitlockite.

	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹) à T= 298 K	Référence
$Ca_3(PO_4)_2$	-4056	Ben Abdelkader <i>et coll.</i> , 1999
$Mg_3(PO_4)_2$	-3706	Ben Abdelkader <i>et coll.</i> , 1999
$CaHPO_4$	-1814	Parker <i>et coll.</i> , 1971
$Ca_{18}Mg_2H_2(PO_4)_{14}$	$-27,93.10^3$	Ben Abdelkader <i>et coll.</i> , 2004

L'enthalpie standard de formation de la whitlockite est calculée à partir de cette dernière valeur et des enthalpies de formation des trois réactifs (tableau D.5).

D.4.2. APPROCHE HYDRODYNAMIQUE

D.4.2.1. Introduction

Les mélanges de poudres peuvent montrer une hystérésis entre les courbes de fluidisation et de défluidisation [Chiba *et coll.*, 1979]. Un ensemble de particules différentes en masse volumique et en diamètre moyen peut avoir des conséquences sur les régimes de la fluidisation. Le système peut être constitué par une couche bien mélangée (mélange) ou par des couches distinctes (ségrégation), mais plus fréquemment par une zone intermédiaire (ségrégation partielle) [Formisani *et coll.*, 2001].

Les définitions des vitesses caractéristiques d'un mélange binaire sont nombreuses dans la littérature [Delebarre *et coll.*, 1994]. On note qu'il existe deux paramètres, la vitesse de fluidisation des particules flottables (U_F) et la vitesse des particules immergeables (U_P).

Chiba *et coll.*, (1979) ont distingué trois types de comportement pour un mélange binaire de particules non dispersées :

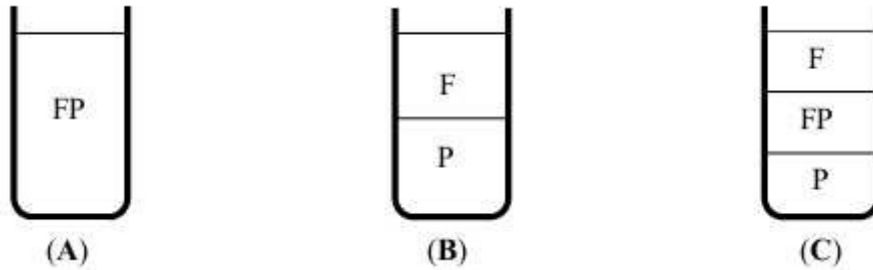


Figure D.8 – États typiques d'un mélange binaire : (A) Mélange parfait, (B) Ségrégation parfaite, (C) Mélange partiel [Chiba *et coll.*, 1979].

D.4.2.2. Calcul de la vitesse minimale de fluidisation et complète d'un mélange binaire ou d'une couche des particules dispersées

Goossens *et coll.*, (1971) ont utilisé la corrélation de Wen et Yu (1966), en prenant en considération les différentes définitions relatives à la masse volumique du mélange (ρ_M) et au diamètre moyen du mélange (d_M) (Delebarre *et coll.*, 1994) :

$$\frac{1}{\rho_M} = \frac{x_F}{\rho_F} + \frac{x_P}{\rho_P} \quad (D.34)$$

$$\frac{1}{\rho_M d_M} = \frac{x_P}{d_P \rho_P} + \frac{x_F}{d_F \rho_F} \quad (D.35)$$

x_F, x_P : fractions massiques des particules flottables (F) et immergeables (P), respectivement.

Le deuxième type de corrélation pour déterminer la vitesse de fluidisation caractéristique des particules dispersées est illustré par la méthode de Delebarre (1994), qui calcul simplement la

moyenne arithmétique du poids des vitesses de fluidisation minimale de chaque composant «*i*» du solide, pour obtenir la vitesse complète de fluidisation U_{fc}' :

$$U_{fc}' = \sum x_i U_{mfi} \quad (D.36)$$

Les corrélations établies pour un mélange binaire, par exemple celles mentionnées par Couderc *et coll.*, 1985, peuvent être plus ou moins bien adaptées à l'extension de particules poly dispersées.

D.4.2.3. Vitesses caractéristiques d'un mélange de particules

Pour la courbe de défluidisation, avec la diminution de la vitesse de fluidisation, la chute de pression reste constante jusqu'à la vitesse complète de fluidisation (U_{fc}), suivie par une diminution légère jusqu'à la vitesse initiale (U_i), qui se termine par une diminution rapide. Sur la courbe de la défluidisation, on considère comme vitesse minimale de ségrégation ($U_{mf,s}$), l'intersection des deux portions linéaires de la courbe ($\Delta P/\Delta P_\infty$) en fonction de la vitesse de fluide, correspondant aux domaines où la couche est entièrement fluidisée ($U_g > U_{fc}$) avec celle entièrement fixe ($U_g < U_i$) [Chiba *et coll.*, 1979].

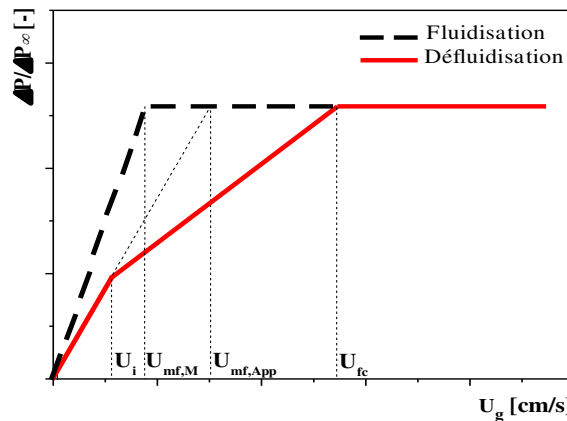


Figure D.9 – Évolution de la perte de charge en fonction de la vitesse de fluidisation au cours des deux modes de fluidisation pour un mélange de poudres [Chiba *et coll.*, 1979].

Par ailleurs, la courbe de défluidisation présente généralement quatre zones distinctes délimitées par deux vitesses. Dans le domaine des vitesses comprises entre la vitesse de fluidisation initiale (U_i), et celle de fluidisation complète (U_{fc}), la couche est en état de ségrégation totale ou partielle [Mourad *et coll.*, 1994]. La vitesse minimale de fluidisation apparente est égale respectivement $U_{mf,M}$, $U_{mf,s}$ et $U_{mf,MS}$, pour les états typiques (A), (B) et (C) (figure D.8).

D.4.2.3.1. Vitesse minimale de fluidisation apparente de mélange ($U_{mf,App}$)

Suarez et Beaton (2003) ont étudié diverses propriétés physiques des coques de café de trois diamètres moyens. La vitesse minimale de fluidisation du mélange a été corrélée par :

$$U_{mf,App} = 0,19 e^{0,305 d_M} \quad (D.37)$$

d_p : diamètre moyen de particules (mm).

Ainsi, l'équation de Leaper *et coll.*, (2004) peut être écrite sous la forme :

$$U_{mf,S} = \frac{\mu_f}{\rho_f d_M} 0,000742 \cdot Ar_M^{0,945} \quad (D.38)$$

D.4.2.3.2. Vitesse minimale de fluidisation de mélange ($U_{mf,M}$)

Peu de corrélations permettent d'estimer la vitesse minimale de fluidisation d'un mélange. Chiba *et coll.*, (1979) ont proposé une corrélation pour estimer la vitesse de mélange. Elle est de la forme :

$$U_{mf,M} = U_{mf,F} \frac{\rho_M}{\rho_F} \left(\frac{d_M}{d_F} \right)^2 \quad (D.39)$$

Cheung (1973) a proposé une équation empirique [Asif et Ibrahim, 2002] :

$$U_{mf,M} = U_{mf,F} \left(\frac{U_{mf,P}}{U_{mf,F}} \right)^{x_p} \quad (D.40)$$

Ainsi, l'équation de Leaper *et coll.*, (2004), peut être écrite sous la forme :

$$U_{mf,M} = \frac{\mu_f}{\rho_f d_M} 0,00067 Ar_M^{0,939} \quad (D.41)$$

D.4.2.3.3. Vitesse complète d'un mélange (U_{fc})

La vitesse complète de fluidisation est le minimum à partir duquel toutes les particules sont en suspension dans le lit par le fluide [Tannous *et coll.*, 1994].

Vaid et Gupta (1978) ont proposé une corrélation qui ressemble à la forme de l'équation d'Ergun :

$$Re_{fc} = \sqrt{138,24^2 + 0,0605 Ar_M} - 138,24 \quad (D.42)$$

Leaper *et coll.*, (2004) ont obtenu une vitesse complète directement à partir de la relation :

$$Re_{fc} = 0,001914 Ar_M^{0,893} \quad (D.43)$$

D.4.2.3.4. Vitesse terminale d'un mélange (U_t)

Suarez et Beaton (2003) ont proposé une corrélation pour prédire la vitesse terminale :

$$U_t = 1,55 e^{0,081 d_M} \quad (D.44)$$

D.4.2.4. Porosité au minimum de fluidisation d'un mélange ($\epsilon_{mf,M}$)

La porosité du lit est souvent écrite selon l'équation suivante (Epstein *et coll.*, 1981) :

$$\frac{1}{(1-\varepsilon_{mf,M})} = \frac{X_l}{(1-\varepsilon_p)} + \frac{1-X_l}{(1-\varepsilon_F)} \quad (D.45)$$

Une des méthodes pour la détermination du degré de vide est basée sur la mesure de la hauteur au minimum de fluidisation, selon l'équation :

$$\varepsilon_{mf,M} = 1 - \frac{1}{A_c H_{mf}} \left[\frac{m_F}{\rho_F} + \frac{m_p}{\rho_p} \right] \quad (D.46)$$

m_p, ρ_p : masse et masse volumique des particules immergeables,
 m_F, ρ_F : masse et masse volumique des particules flottables.

D.4.2.5. Expansion des couches fluidisées ($H/H_{mf,M}$)

L'expression la plus utilisée de l'expansion est définie comme le rapport de la hauteur du lit fluidisé à la hauteur régulière initiale du lit. Avec l'augmentation de la vitesse de fluide, les plus petites particules sont entraînées dans la phase diluée dans le mélange binaire du lit fluidisé et le coefficient d'expansion est susceptible de se réduire.

Une autre définition de l'expansion du lit exprimée par la porosité du lit fluidisé [Trushin *et coll.*, 2015] :

$$H = a - b \left[2 \varepsilon^{-0,5} + \frac{1}{1,5} \varepsilon^{-1,5} + \frac{1}{2,5} \varepsilon^{-2,5} + \frac{1}{3,5} \varepsilon^{-3,5} + \varepsilon^{-4,5} - \ln \left(\frac{1+\sqrt{\varepsilon}}{1-\sqrt{\varepsilon}} \right) \right] \quad (D.47)$$

L'identification des coefficients a et b à partir de l'expérimentation nous permet de trouver la relation entre H et ε .

D.4.3. APPROCHE CINÉTIQUE

D.4.3.1. Introduction

Des modèles cinétiques ont été utilisés afin de décrire correctement la cinétique de précipitation, trois équations cinétiques ont été utilisées pour ajuster les résultats expérimentaux.

Réaction d'ordre 0 :

Les réactions d'ordre 0 sont des réactions dont la vitesse ne dépend pas de la concentration des réactifs, la vitesse est donc constante.

$$-\frac{d[A]}{dt} = Cte \quad (D.48)$$

$$[A] - [A]_0 = k_0 \cdot t \quad k_0 \text{ (mole.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \quad (D.49)$$

Où k_0 est la constante de vitesse du ordre zéro, et [A] et $[A]_0$ sont des concentrations de phosphates dans la solution à l'instant t et t_0 , respectivement.

Réaction d'ordre 1 :

La vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif A.

$$-\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (D.50)$$

Donc,

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1.t \quad [A] = [A]_0(1 - e^{-k_1.t}) \quad k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (D.51)$$

Où k_1 est la constante de vitesse du premier ordre, l'équation D.51 peut être réarrangée sous la forme linéaire :

$$\text{Log}([A]_0 - [A]) = \text{Log}[A]_0 - \frac{k_1}{2,303}.t \quad (D.52)$$

Réaction d'ordre 2 :

La vitesse est proportionnelle à la concentration des réactifs A et B.

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \quad (D.53)$$

Pour un seul réactif A, la réaction est : $2.A = \text{Produit}$, l'équation D.50 est devenue comme suit :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_2.t \quad k_2 \text{ (L.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)} \quad (D.54)$$

$$\text{Donc : } [A] = \frac{[A]_0}{1 + 2k_2[A]_0.t} \quad (D.55)$$

Pour deux réactifs A et B, la réaction est : $A+B = \text{Produit}$.

$$\ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = ([B]_0 - [A]_0).k_2.t \quad (D.56)$$

Où k_2 est la constante de vitesse du deuxième ordre.

D.4.3.2. Résultats de quelques travaux sur l'approche cinétique dans la littérature

L'agitation de la solution a un effet dramatique sur la cinétique de nucléation : la période d'induction est diminuée d'un facteur de 100 à 10000 dans des solutions non agitées par rapport aux solutions agitées. Le mécanisme de contrôle de la diffusion relative et la réaction de la précipitation chimique (Magnésium-Phosphates à partir de solutions sursaturées) ont montré que les précipitations inorganiques spontanées de *Mg-Phosphates* (struvite et bobbierite) en milieu marin moderne sont impossibles en raison de la cinétique très lente [Golubev *et coll.*, 2001].

D.4.4. APPROCHE ENVIRONNEMENTALE

D.4.4.1. Introduction

Les paramètres environnementaux régissant l'incubation des eaux usées, comme le *pH*, le phosphore, le magnésium, le calcium et le potassium, le temps d'incubation, le temps de rétention des boues, la température, l'aération excessive jouent tous un rôle majeur dans l'élimination de phosphate dans les eaux usées [de-Bashan et Bashan, 2004].

D.4.4.2. Effet des paramètres environnementaux

D.4.4.2.1. Influence du *pH*

En solution aqueuse, la prédominance de l'une ou l'autre des formes du phosphate dépend du *pH* de la solution et leur concentration est gouvernée par la relation d'équilibre (figure D.10) :

$$pK_s = -\log K_s \tag{D.57}$$

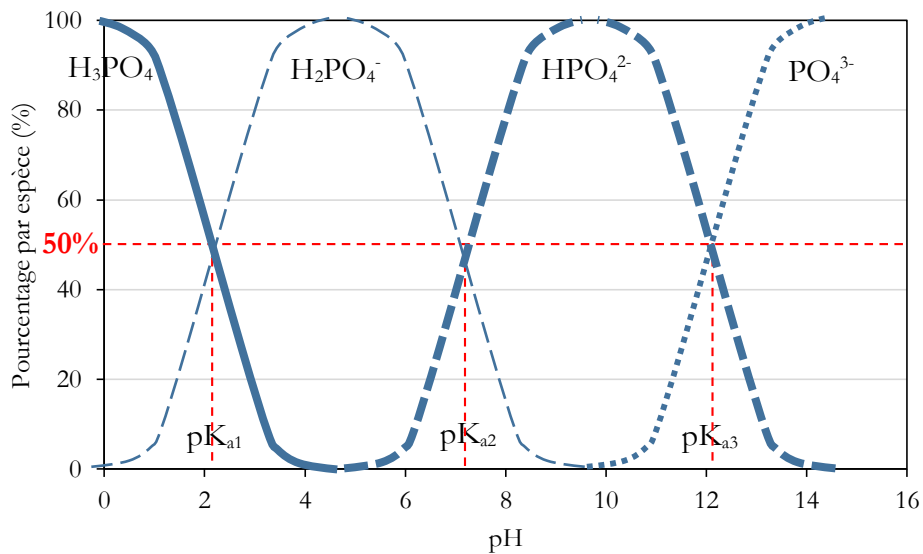


Figure D.10 – Diagramme de prédominance des anions de phosphates en fonction du *pH* de la solution.

Selon Cabanes (2006), le *pH* de la solution n'a aucune influence sur la hauteur du lit fluidisé. Les phosphates de calcium sont moins solubles à *pH* élevé à l'intérieur de la colonne. La solubilité des phosphates de calcium diminue lorsque le *pH* augmente. De plus, la formation d'un phosphate de calcium de rapport atomique Ca/P proche de celui de l'HAP est favorisée par une augmentation de *pH* [Song *et coll.*, 2002].

D.4.4.2.2. Influence du rapport molaire Ca/Mg, Ca/P, Mg/P

Le doublement de la concentration de magnésium dans l'affluent (de 15 à 31 mg/L) améliore l'élimination du phosphore de 85% à 97% [de-Bashan et Bashan, 2004]. Ca, Mg et K ont été les principaux composants métalliques de différents types de polyphosphate [Schönborn *et coll.*, 2001].

D.4.4.2.2.1. Influence du rapport molaire Ca/Mg

Pastor *et coll.*, (2008a) ont montré que, l'augmentation de la concentration en calcium dans l'influent dans un intervalle du rapport molaire Ca/Mg de 0 à 1,8 conduit à une augmentation de 58 à 92%, et de 60 à 93% dans l'efficacité de la récupération et de la précipitation, respectivement. Cela était dû à une éco-précipitation du phosphore sous forme de struvite et de calcium de phosphates. Prenant la diminution de la concentration du magnésium et du phosphate en compte, le pourcentage de phosphore précipité qui précipite sous forme de struvite ($P_{MAP}\%$) peut être estimé par :

$$P_{MAP} \% = \frac{[Mg^{2+}]_{in} - [Mg^{2+}]_{ef}}{[PO_4]_{in} - [PO_4]_{ef}} \cdot 100 \quad (D.58)$$

Ce calcul aboutit à un plus faible pourcentage de phosphore précipité sous forme de struvite lorsque la concentration de calcium entrant dans le réacteur a été augmentée. Pour Ca/Mg de 0,1 ; 0,6 ; 1,0 et 1,8% des valeurs de P_{MAP} de 93, 62, 39 et 12% ont été obtenues, respectivement.

Afin d'observer l'effet du rapport molaire Ca/Mg sur la taille des cristaux, la distribution de taille des cristaux (CSD) de la matière solide obtenue dans des expériences de $Ca/Mg = 0,1$ et $Ca/Mg = 1,0$ a été déterminée par une granulométrie laser Mastersizer de la société Malvern Instruments. Ces analyses ont montré que le rapport molaire Ca/Mg augmente, la proportion de cristaux de taille comprise entre 10 et 100 μm (petite taille) ont également augmenté.

D.4.4.2.2.2. Influence du rapport molaire Ca/P

Salas *et coll.*, (2009) ont étudié la transformation de $Ca(OH)_2 \cdot (NH_4)_2HPO_4$ avec différents rapports Ca/P : 1 ; 1,5 ; 1,67 et 1,75 et un temps varié de 10 min à 24 heures dans un broyeur à vibration horizontale. On a une transformation complète à l'hydroxyapatite au cours des 5 premières heures de broyage, avec de rapports de 1,5 à 1,7. La synthèse de l'hydroxyapatite nanométrique a été obtenue après seulement 5 heures de broyage avec l'utilisation des flacons en acier et un rapport Ca/P de 1,67 et 1,75. Pour un rapport $Ca/P=1,5$, le HAP déficient en calcium a été obtenu qui a transformé de β -TCP après chauffage à 800°C.

D.4.4.2.2.3. Influence du rapport molaire Mg/P

Korchef *et coll.*, (2011) ont étudié l'effet des concentrations de magnésium, de phosphate et d'ammonium sur la précipitation de struvite par la technique d'élimination de CO_2 . À une concentration de phosphate fixe, l'augmentation de la concentration de magnésium en solution à 510,4 mg/L ($Mg/H_nPO_4^{n-3}=5$), a diminué le pH de précipitation et amélioré de manière

significative l'efficacité d'élimination du phosphate. Toutefois, cette amélioration a conduit à la co-précipitation avec de struvite d'autres phosphates de magnésium. De plus, le dépôt de cristaux sur les parois du réacteur a été réduit (à 2%) en même temps de précipitation de struvite dans la solution en vrac a été améliorée. Les concentrations des ions constitutifs de struvite qui s'ajoutent dans les solutions sursaturées de manière à optimiser l'élimination du phosphore doivent être ajustées en fonction des concentrations de phosphate et de magnésium de départ et des conditions de fonctionnement, c'est à fluidisation hydrodynamique. L'addition de phosphate à la solution à une concentration en magnésium fixe de 92,3 mg/L retardé ou complètement supprimé la formation de struvite, en fonction de la concentration ajoutée. Pour des valeurs du rapport molaire $Mg/H_nPO_4^{n-3}$ égal à 1/2, 1 et 2, ~32% de phosphate a été éliminé. Pour $Mg/H_nPO_4^{n-3}$ supérieur à 2 ou inférieur à 1/2, aucune précipitation n'était détectée. Pour toutes les expériences, la taille des particules de struvite, la forme et la pureté ont été affectées par l'augmentation de la concentration de magnésium ou phosphate. Excédent de l'ammonium a été trouvé pour favoriser la précipitation de struvite. L'élimination du phosphore augmenté de 21 à 75% à la concentration croissante d'ammonium à partir de 18,93 à 227,27 mg/L. Contrairement à l'addition de magnésium, l'augmentation de la concentration d'ammonium dans la solution supprime la cristallisation de la struvite dans la solution en vrac et une adhérence améliorée sur des parois cellulaires. D'autres expériences sont nécessaires, qui devraient se concentrer sur l'amélioration de l'élimination des phosphates par précipitation de struvite par addition de magnésium sans co-précipitation d'autres sels.

D.4.4.2.3. Relation entre l'élimination du phosphore et élimination de l'azote

L'élimination du phosphore dans les eaux usées est apparemment liée à l'élimination de l'azote. La présence d'une petite quantité de nitrate au début de la phase anaérobie stimulé la croissance des organismes dénitrifiants, de phosphate d'accumulation dans un système anaérobie-aérobie [de-Bashan et Bashan, 2004].

D.4.4.2.4. Influence de la température

L'étude calorimétrique de la précipitation au phosphate de calcium a révélé la grande influence de la température sur la précipitation au phosphate de calcium. Température semble affecter la composition et les propriétés texturales des solides dans les produits finaux tout temps conduit cette composition dans la forme plus stable de HAP. Normalement, un système multiphase est obtenu dans les températures plus basses, qui sont lentement transformées en un système à deux phases à des températures plus élevées et des temps de vieillissement [Mitsionis et Vaimakis, 2010].

D.4.4.2.5. Influence du temps de rétention des boues

Pour l'élimination complète de phosphore, pas moins de 15 jours ont été nécessaires que le temps de rétention des boues [Merzouki *et coll.*, 2001]. Le HRT (temps de rétention hydraulique) dans un intervalle de 2 à 11 heures n'a aucun effet notable sur l'extension de précipitations, mais des niveaux plus élevés de la production de petits cristaux ont été observés lorsqu'elle THS a diminué.

D.5. ENROBAGE EN LIT FLUIDISÉ

L'enrobage des particules est un procédé qui consiste à appliquer une couche à la surface d'un produit de base afin de conférer des propriétés particulières (surface et/ou fonctionnalité). L'enrobage est présente des enjeux considérables dans l'industrie : pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, etc [Ouabbas *et coll.*, 2009]. Selon Hemati *et coll.*, (2000) cette technique permet aussi de déposer les éléments actifs à la surface interne des particules microporeuses.

Les particules peuvent être enrobées pour les raisons suivants : - l'enrobage de fines particules, dans l'intention de les isoler, de les protéger contre leur environnement (humidité, lumière, oxygène,...), - de leur attribuer certaines propriétés surfaciques (hydrophobies, catalytique, écoulement), - de les faire grossir.

Plusieurs paramètres ont un impact sur la qualité et le type d'enrobage obtenu (Hudon, 2016). Les principaux sont :

- La nature des composantes de la formulation ;
- La taille des particules et le ratio de taille entre les espèces ;
- La composition volumique relative entre les particules invitées et les particules hôtes ;
- Les paramètres d'opération de l'équipement (pourcentage de remplissage, intensité de mélange et le temps de résidence) ;
- La rugosité de la surface des particules hôtes ;
- Le type d'équipement sélectionné.