



HAL
open science

Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore.

Frédéric Cabanes

► **To cite this version:**

Frédéric Cabanes. Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2006. Français. NNT : 2006INPT001G . tel-04576494

HAL Id: tel-04576494

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04576494>

Submitted on 15 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2316

THÈSE

Présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Matériaux - Structure - Mécanique

Spécialité : Science Génie des matériaux

Par **Frédéric CABANES**

DEPHOSPHATATION DES EFFLUENTS : PRECIPITATION ET VALORISATION DU PHOSPHORE

Soutenue le 16 janvier 2006 devant le jury composé de :

M ^{me} .	B. BISCANS	<i>Directeur de Recherche</i> CNRS ENSIACET, INP, Toulouse	Membre
M ^{me} .	J. CARPENA	<i>Professeur</i> Université Aix-Marseille III	Rapporteur
M ^{me} .	M. FRECHE	<i>Maître de Conférences</i> ENSIACET, INP, Toulouse	Directeur de Thèse
M.	J. L. LACOUT	<i>Professeur</i> ENSIACET, INP, Toulouse	Président
M.	H. MUHR	<i>Chargé de Recherche</i> CNRS ENSIC, INPL, Nancy	Rapporteur
M.	C. VIGNOLES	<i>Expert Chargé de Mission</i> VEOLIA-EAU	Membre

*« Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas,
c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles »*

Sénèque

A ma chérie, Sophie...

A ma famille...

A mes amis...

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux dans l'Equipe Physico-Chimie des phosphates, à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologique de l'Institut National Polytechnique de Toulouse et une partie réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse.

Je remercie en premier lieu Madame Michèle FRECHE, Maître de Conférences à l'ENSIACET, qui m'a encadré tout au long de ma thèse. Je suis entièrement reconnaissant des compétences, des bons conseils, des encouragements que vous m'avez transmis pendant mon travail. Plus particulièrement je vous remercie pour votre omniprésence durant ma thèse, votre patience, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente.

J'assure ma profonde gratitude à Monsieur Jean Louis LACOUT, Professeur à l'ENSIACET, tout d'abord pour l'honneur que vous m'avez fait de présider le jury, et ensuite pour les conseils ainsi que les aides nombreuses et diverses que vous m'avez apportées. Je vous remercie également pour toutes les remarques constructives, lors de la rédaction du rapport notamment. Merci aussi pour les conversations en occitan et les discussions générales sur l'agriculture : vous êtes un vrai « faux paysan » comme vous dites. Vous disi pla merci per tout, e al cop que ven !!!

Mes remerciements vont également à Mme Joëlle CARPENA, Professeur à l'université Aix-Marseille III, pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail en acceptant de participer au jury en tant que rapporteur. Merci pour toutes les remarques constructives apportées à ce manuscrit.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Hervé MUHR, Chargé de Recherche CNRS à l'INPL, d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur, merci pour l'intérêt dont vous avez témoigné.

Je voudrai exprimer toute ma gratitude à Mme Béatrice BISCANS, Directeur de Recherche CNRS, d'avoir participé à ce jury de thèse et plus particulièrement pour m'avoir enseigné la partie génie des procédés. Merci pour tous les bons conseils, les questions que parfois je ne me serais jamais posé, pour vos encouragements permanent et votre disponibilité : même si vous êtes très occupée, vous savez vous partager en 4 voire 5 ...

Merci à Monsieur Christian VIGNOLES, Expert chargé de Mission chez VEOLIA-
EAU, d'avoir accepté l'invitation dans le jury de thèse. Merci pour la discussion intéressante
dont vous m'avez fait part durant la soutenance.

Merci à Ludovic MONTASTRUC, Maître de Conférences à l'université de Lille,
ancien thésard du LGC, de m'avoir aidé au tout début de ma thèse. Merci de m'avoir décrit et
expliqué le fonctionnement du lit fluidisé. Merci aussi pour les publications prêtées et qui
m'ont été bien utile.

Merci à Mme Catherine AZZARO-PANTEL, Maître de Conférences à l'ENSIACET,
et directrice de thèse de Ludovic Montastruc, de m'avoir permis d'utiliser l'appareillage en lit
fluidisé ainsi que les instruments de mesures du phosphore. Merci pour votre gentillesse.

Merci à l'ensemble des personnes présentes au Laboratoire de Galénique de la faculté
de Pharmacie Toulouse pour m'avoir permis d'utiliser leurs appareils de mesures .

Je vais remercier maintenant toutes les personnes du laboratoire en racontant une
anecdote qui les personnalise, ils ont tous permis que ma thèse se déroule dans un climat
agréable.

Christelle, tu es toujours de bonne humeur et on t'entend rigoler même à 100m. Ta
péniche est superbe et je suis content d'avoir fait la connaissance de ton mari Gilles dans un
autre lieu que l'internat du Lycée Rascol.

Albert, vous êtes le seul à garder des choses qui parfois sont bien utiles, je suis ravi
que l'ensemble des programmes OH25, 37 et 60 vous plaise. Merci pour le matériel que vous
m'avez prêté toujours avec gentillesse.

Christian, vous êtes le grand Manitou du laboratoire, j'ai pu apprendre à votre contact
le fameux théorème du PMFCC tant décrit dans la littérature... Vos explications sur l' Infra
Rouge m'ont permis de sauver quelques uns de mes résultats. Vous êtes très aimable, sauf
lorsqu'on vous jète des produits contenu dans le congélateur ... mais en général vous restez
calme et posé.

Christophe, tu es toujours à la pointe des trucs à faire où à dire mais parfois je ne
comprends pas bien tout les sens ... tu t'investis énormément dans la vie du laboratoire et tu
es toujours agréable, de bonne humeur, bonne chance pour tes brevets.

Domi, tu es en quelque sorte la mémoire du laboratoire ... sans dire pour autant que tu
es proche de la retraite ... c'est toi même qui le dit. Tu as toujours été là pour rendre service,

pour discuter de choses et d'autres, pour écouter ce qui parfois me pesait sur le cœur, et avec une grande générosité. On a passé de bons moments de rigolade ... peut être resterai-je proche de Toulouse, et on pourra aller danser un Rock ou une Salsa où tu veux, comme tu veux...

Ingrid, t'es trop gentille!!! Ne te laisse pas marcher sur les pieds !!! c'est très agréable de te voir toujours sourire ... Tu es partie du 3^e étage pour te retrouver dans l'ambiance de ce laboratoire et je pense que toi aussi tu as trouvé ta place au milieu de tant de gens bien et sympa. Dernière chose, fais attention de ne pas casser mon lit...

Anne Cécile, tu es passée dans le laboratoire en apportant ta bonne humeur et ta fougue, tu fait parti du conseil de création de la « cagnotte » et je ne pensais pas que tu sois celle qui la subventionne le plus. Tu resteras notre « sirène » du laboratoire, même si maintenant tu es à plus d'un millier de kilomètres.

Françoise, ton intégration au sein de l'équipe a été un peu rude, mais l'ensemble du laboratoire est formidable et je pense que tout ira de mieux en mieux et tu te sentiras de plus en plus à l'aise.

Maïté, tu n'as pas la langue dans la poche pour dire tout ce que tu penses, ça a toujours été un plaisir de te côtoyer au travail et de te taquiner, d'ailleurs, tu es partie du labo et tu n'as toujours pas fait ton pot de départ tant promis pendant plus d'un an ... je sais, tu n'as jamais le temps ...

Anas, tu es le plus gentil de tous les Marocains... ou plutôt, je pense que personne ne peut être plus gentil que toi ! Anas, n'oublies pas que le Maroc est le premier pays exportateur mondial de phosphore !!!

Cédric, tu es le pro des RX dans le labo et de bien d'autres choses encore à tes dires. Tu as été de bons conseils dans tes spécialités, j'ai pris beaucoup de plaisir à discuter avec un Aurillacois, qui vient d'un pays aussi froid que le mien, et j'espère que je n'ai pas été trop embêtant lorsque tu m'as eu dans ton bureau à la place de Georgiana pour rédiger ma thèse. Je n'oublierai pas toutes les discussions « sérieuses sur des sujets sérieux » que nous avons pu échanger.

Gérard, certes je n'ai jamais fait de test en compression, même si parfois la pression a été forte, mais nous avons travaillé un peu ensemble lors du déménagement des 36 ponts à l'A7, et je voulais juste vous dire « bonne chance pour le prochain à Labège... » même si vous êtes quasi certain de ne pas y participer, on ne sait jamais. Vous avez été toujours très gentil, toujours disponible, de bonne humeur et prêt à aider les gens.

Olivier, l'heureux papa, bon tout d'abord, je m'excuse une dernière fois pour le coup de la tarte aux fraises ... tu te souviens ? j'avais été un peu lourd... Ensuite je te dirais qu'en ce moment, tu es sur les traces de ton grand chef au niveau de ton langage (voir commentaire sur Christian), alors attention Olivier, il ne te faut garder que la partie scientifique des phrases et pas le reste... tu as tendance à faire l'inverse.

Merci donc à toutes ces personnes citées, d'avoir permis de travailler toujours dans une ambiance conviviale et propice pour obtenir de bons résultats !!!! pour tout renseignement sur les anecdotes citées, veuillez demander aux personnes considérées ou autres.

Sans oublier de citer les thésards que j'ai croisé dans ce Labo : Anne (la plus discrète), Georgiana (la plus princesse), Mihaï (le trop gentil), Jean Philippe (le green green qui m'a bien fait rire), Farid (le Marocain le plus joyeux), Hélène (la plus polyvalente) et Ramona (ma « Bonjour chef » de tous les matins).

Sans oublier aussi les stagiaires du labo : Magali, Thibaut, Ramona (que j'ai encadré avec Michèle), Ben, Aline, Audrey, Cécile, Elizabeth, Estéban, Billy, les 3 mousquetaires, Sorina, Vally, Céline, et bien sûr Jasmine.

Merci aux personnes extérieures au laboratoires pour leur sympathie : Aurélia, Dan, Mathieu, Jany, Claude, Marina, Sylvia, Max, Marjorie, Céline, Sébastien, Mallorie, Alain², Jean Baptiste, Alexandre, Yannick, Jonathan.

Merci enfin aux personnes qui m'ont aiguillées vers ce sujet : Elodie et Marie José.

Mon travail dans ce laboratoire s'arrête là, mais ce sera toujours un plaisir de discuter de cette période et de vous revoir, **MERCI A TOUS.**

RESUME

Ce mémoire porte sur la récupération-valorisation du phosphore contenu dans les effluents. Le procédé repose sur la précipitation en milieu basique d'un phosphate de calcium très insoluble (hydroxyapatite) soit en lit fluidisé de particules d'hydroxyapatite, soit en cuve agitée. Dans le cas d'un effluent synthétique ne contenant que du phosphore (50mg/L), la teneur de l'effluent après traitement est abaissée à une valeur inférieure à 1mg/L lorsque sont convenablement choisis la température (35°C) et le pH (7.5). Les phénomènes de précipitation, croissance cristalline, enrobage ont été étudiés. Dans les conditions optimales citées, le traitement réalisé en lit fluidisé permet de retenir entièrement le précipité dans le lit.

Le magnésium favorise l'enrobage en lit fluidisé mais inhibe la croissance. Cependant à pH élevé (supérieur à 9) la récupération quasi totale du phosphore est assurée.

Dans tous les cas le phosphore récupéré est directement valorisable par l'industrie phosphatière.

Mots clés : effluent, déphosphatation, phosphate de calcium, lit fluidisé, hydroxyapatite, valorisation, cuve agitée, recyclage.

ABSTRACT

The subject of this report is efficient phosphorus recovery from effluents by precipitation in basic solution of an insoluble calcium phosphate in either a fluidised bed of hydroxyapatite (HAP) seeds or in a stirred reactor. In the case of a synthetic effluent containing only phosphorus (50mg/L), the final concentration after treatment is reduced to less than 1mg/L when the temperature (35°C) and the pH (7.5) are suitably selected. Precipitation, crystalline growth and coating phenomena were studied. Under the optimal conditions, the treatment using the fluidised bed process allows the precipitate to be retained entirely within the bed.

Magnesium assists the coating in the fluidised bed process but inhibits crystalline growth. However at high pH (above 9) the phosphorus is recovered effectively.

In all cases the recovered phosphorus can be directly reused by phosphate manufacturers.

Key words: effluent, phosphorus recovery, calcium phosphate, fluidised bed, hydroxyapatite, valorization, stirred reactor, recycling.

SOMMAIRE :

NOMENCLATURE :	15
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : SITUATION DU PROBLEME ET GENERALITES.....	23
I.1) La situation du problème.....	25
I.1.1) L'eutrophisation.	26
I.1.1.1) La définition, les valeurs aux bornes.	26
I.1.1.2) Le concept d'élément limitant.	27
I.1.1.3) Les luttes contre l'eutrophisation, les actions préventives (lutte en amont et lutte en aval).	27
I.1.1.4) La législation, mise en place d'une Directive Européenne.....	28
I.1.2) L'élimination du phosphore des effluents.	28
I.1.2.1) Le procédé par traitement biologique.....	28
I.1.2.2) Le procédé par traitement chimique.	29
I.1.2.3) L'utilisation du phosphore et l'état actuel des ressources naturelles.....	31
I.2) Les phosphates de calcium.	33
I.2.1) L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP).....	34
I.2.2) Le comportement des apatites à haute température.....	38
I.2.3) Les phosphates tricalciques (TCP).....	39
I.2.3.1) Le phosphate tricalcique amorphe (TCPam ou ACP).	39
I.2.3.2) Le phosphate tricalcique apatitique (TCPa).	40
I.2.3.3) Le phosphate tricalcique β (β TCP).	41
I.2.4) Les pyrophosphates de calcium.....	44
I.3) La cristallisation en solution.....	46
I.3.1) La sursaturation.....	46
I.3.2) La nucléation.....	48
I.3.2.1) La nucléation homogène.	49
I.3.2.2) La nucléation hétérogène.....	50
I.3.2.3) La nucléation secondaire.....	51
I.3.3) La cristallisation des phosphates de calcium.....	52
I.4) La méthode et le procédé choisis.....	54
I.4.1) La récupération sous forme de struvite.	55
I.4.2) La récupération sous forme de phosphate de calcium.....	57
I.4.3) La méthode de travail.....	58
CHAPITRE II : LE PROCEDE EN LIT FLUIDISE D'HAP	61
II.1) Généralités sur la fluidisation.	63

II.2) Les conditions opératoires du procédé en lit fluidisé d'HAP.	67
II.2.1) Le choix des paramètres expérimentaux.	67
II.2.1.1) Les paramètres concernant le procédé.	67
Le choix du matériau constituant le lit fluidisé.	67
Le dimensionnement de la colonne.	68
II.2.1.2) Les paramètres physico-chimiques.	69
Le choix de la concentration en phosphore et du pH de l'effluent.	69
Le choix des concentrations des réactifs introduits dans la colonne.	69
Le choix de la température de l'effluent.	70
II.2.2) La description du pilote.	70
II.2.3) Le protocole expérimental.	74
II.2.4) Les techniques de caractérisation.	74
II.2.4.1) Caractérisation de la phase liquide.	74
II.2.4.2) Caractérisation du lit fluidisé.	77
II.2.4.3) Caractérisation du solide.	77
II.2.5) Le bilan.	78
II.3) Les résultats.	78
II.3.1) Expériences préliminaires.	79
II.3.1.1) Le mode opératoire.	79
II.3.1.2) Les résultats.	79
II.3.1.3) Discussion.	82
II.3.1.4) Conclusions sur la première expérimentation.	85
II.3.2) L'influence des conditions opératoires.	85
II.3.2.1) L'influence du pH.	85
II.3.2.2) L'influence de la température.	91
II.3.2.3) L'influence du rapport atomique Ca/P du mélange.	94
II.3.2.4) L'influence de la nature des particules support à 35°C.	98
II.4) Le bilan général.	100
CHAPITRE III : LE PROCEDE EN CUVE AGITEE	105
III.1) L'intérêt du procédé en cuve agitée.	107
III.2) La cuve agitée, technique expérimentale.	107
III.2.1) Le principe général.	107
III.2.2) Les conditions opératoires du procédé en cuve agitée.	108
III.2.2.1) Le choix des paramètres expérimentaux.	108
III.2.2.2) La description du pilote de laboratoire.	110
III.2.2.3) Le suivi expérimental.	112
III.3) L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux.	112
III.3.1) L'influence du pH d'entrée de l'effluent.	112
III.3.1.1) Le mode opératoire.	113
III.3.1.2) Les résultats et la discussion.	113
III.3.2) L'influence de la température.	114

SOMMAIRE

III.3.2.1)	Le mode opératoire.....	114
III.3.2.2)	Les résultats et la discussion.	115
III.3.3)	L'influence de la concentration initiale de phosphore dans l'effluent.....	117
III.3.3.1)	Le mode opératoire.....	118
III.3.3.2)	Les résultats et la discussion.	118
III.3.4)	L'influence de la présence de particules dans le réacteur en cuve agitée.....	120
III.3.4.1)	Le mode opératoire.....	120
III.3.4.2)	Les résultats et la discussion.	121
III.4)	La mise en parallèle du procédé en lit fluidisé et du procédé en cuve agitée.	122
III.4.1)	Le procédé.....	122
III.4.2)	Les résultats.....	123
III.4.3)	La discussion sur les mécanismes.	124
III.4.3.1)	A une température de 20°C.	124
III.4.3.2)	A une température de 35°C.	125
III.5)	La conclusion générale du chapitre.	126
CHAPITRE IV : EFFET DE L'AJOUT DE COMPOSES MINERAUX ET ORGANIQUES.....		129
IV.1)	Effet de composés organiques.	132
IV.1.1)	Le tryptophane et la tyrosine.....	132
IV.1.2)	Le mode opératoire.....	132
IV.1.3)	Les résultats et la discussion.	133
IV.2)	Le magnésium.....	137
IV.2.1)	Le choix de cet élément.	137
IV.2.2)	Le procédé en cuve agitée.	139
IV.2.2.1)	L'influence de la concentration en magnésium en fonction du pH.	140
IV.2.2.1.1)	Le mode opératoire.	140
IV.2.2.1.2)	Les résultats et la discussion.	140
IV.2.2.2)	L'influence de la température.....	144
IV.2.2.2.1)	Le mode opératoire.	144
IV.2.2.2.2)	Les résultats et la discussion.	144
IV.2.2.3)	L'influence de l'ajout de particules support.....	145
IV.2.2.3.1)	Le mode opératoire.	145
IV.2.2.3.2)	Les résultats et la discussion.	145
IV.2.3)	Le procédé en lit fluidisé d'HAP.....	147
IV.2.3.1)	Mode opératoire.	147
IV.2.3.2)	Les résultats et la discussion.	147
IV.3)	Etude à Composition Constante de la croissance de l'HAP.....	149
IV.3.1)	Le principe de la méthode.	150
IV.3.2)	Le mode opératoire.....	151
IV.3.3)	Les résultats et la discussion.	152

SOMMAIRE

IV.4) Mise en parallèle des procédés et rappel sur les hypothèses précédentes.....	156
CONCLUSIONS GENERALES	159
BIBLIOGRAPHIE	165
ANNEXES.....	177
Annexe 1 : Situation du problème.....	179
Annexe 2 : Organigrammes du programme de calcul des sursaturations.....	197
Annexe 3 : Feuille de calcul des vitesses minimale et maximale de fluidisation.....	199
Annexe 4 : Diffraction des rayons X (DRX).....	201
Annexe 5 : Détermination du rapport Ca/P par la méthode de diffraction des rayons X.....	203
Annexe 6 : Analyses chimiques.....	205
Annexe 7 : Calcul des concentrations en phosphore à 20°C, 35°C et 50°C.....	207
Annexe 8 : Spectrophotométrie d'absorption atomique.....	209
Annexe 9 : Compléments d'informations sur la méthode de croissance cristalline à composition constante (notée 4C).....	211

NOMENCLATURE :

λ : longueur d'onde = 1.78892Å

μ : potentiel chimique de la phase liquide

Ω : sursaturation

σ : sursaturation relative (S-1)

ε : taux d'expansion du lit

χ : taux de conversion (%)

ΔC : sursaturation absolue (mol/L)

γ_{CL} : énergie interfaciale cristal-liquide (J/m²)

γ_{CS} : énergie interfaciale cristal-solide (J/m²)

γ_{SL} : énergie interfaciale solide-liquide (J/m²)

ΔG^* : enthalpie libre de formation (J/mol)

ρ_l : masse volumique du liquide (kg/m³)

μ_l : viscosité du liquide (Pa/s)

η : rendement du procédé en lit fluidisé(%)

μ_s : potentiel chimique de la phase liquide à l'équilibre

a : activité

a_s : activité du soluté à la saturation

ACP ou TCPam : phosphate de calcium amorphe

C : concentration effective de la solution titrante (mol d'HAP par litre de solution)

Cd : coefficient de traînée

DCPD : phosphate dicalcique dihydrate

d_p : diamètre des particules supports (m)

dv : volume de réactif ajouté pendant un temps dt

g : constante gravitationnelle = 9.81 m/s²

h : hauteur du lit fluidisé (m)

HAP : hydroxyapatite

IP : produit ionique

IS : force ionique (mol/L)

J_N : vitesse de nucléation

k : constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

K_a : constante d'acidité

K_{so} : produit de solubilité ou produit ionique à saturation

MCPA : phosphate monocalcique anhydre

N_a : nombre d'Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$

OCP : phosphate octocalcique

R : constante des gaz parfaits (8.31 J/mol.K)

R_c : vitesse de cristallisation ($\text{mol}/(\text{min.m}^2)$)

Re_p : nombre de Reynolds

S : rapport de sursaturation

SSA : surface spécifique des germes introduits (m^2/g)

T : température ($^{\circ}\text{C}$)

TCP (α ou β) : phosphate tricalcique

TCPa : phosphate tricalcique apatitique

Trp : tryptophane

Tyr : tyrosine

U : vitesse de fluidisation (m/s)

U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation (m/s)

U_t : vitesse terminale de chute de particules sphériques

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.

Le phosphore est un élément indispensable à la vie : il entre dans la composition des os, des dents, il est essentiel pour l'ADN, les nerfs, et pour le fonctionnement des muscles ; il est aussi nécessaire à la croissance des plantes. Son utilisation dans l'agriculture en tant qu'amendement représente 80% de la quantité totale consommée par an pour répondre à une demande croissante en alimentation de la population.

La quantité de phosphore utilisée chaque année sous forme d'acide phosphorique préparé industriellement à partir de minerai est environ de : 15 millions de tonnes.

Toutefois, l'utilisation intensive de phosphore pose deux problèmes environnementaux : le phosphore est responsable, associé aux nitrates, de l'eutrophisation des lacs et des rivières et ses réserves naturelles terrestres ne sont estimées qu'à 1 ou 2 siècles.

Si la nécessité d'éviter le rejet incontrôlé de phosphore dans les effluents est maintenant intégrée dans la démarche de la plupart des utilisateurs du phosphore : industriels, industriels spécialisés dans le traitement des eaux, agriculteurs et même particuliers, la prise de conscience de la nécessité de mieux gérer les réserves en phosphore est plus récente et pas encore partagée par tous.

Cependant, de plus en plus convaincus qu'à l'avenir cet élément n'est pas une ressource inépuisable, et aussi sous les pressions socio-environnementales, les industriels du phosphore et du traitement de l'eau dans les pays dits développés se sont fixés l'objectif de valoriser le phosphore contenu dans les eaux usées (urbaines, industrielles ou agricoles) dans le cadre d'une politique de développement durable. Ces dernières années, en Europe ou au Japon, plusieurs compagnies ont mis au point ou ont testé des systèmes de récupération/valorisation du phosphore et continuent à les améliorer. Certains pays précurseurs (Pays Bas, Allemagne, Suède) ont fait de la valorisation du phosphore un objectif de politique nationale, ce qui a permis la mise en place et le développement de systèmes de récupération à l'échelle industrielle. Cela ne semble malheureusement pas encore être le cas en France.

INTRODUCTION

Il faut reconnaître que malgré l'intérêt de la valorisation et malgré les moyens mis en œuvre, de nombreux verrous restent encore à débloquent avant que le recyclage du phosphore soit développé à une grande échelle. Ces challenges concernent les aspects technologiques, logistiques, économiques et la réutilisation du phosphore récupéré. Disons clairement que les procédés actuels ne paraissent pas économiquement viables.

Un des axes de recherche les plus développés concerne la précipitation du phosphore contenu dans les effluents sous forme de struvite, un phosphate ammoniac-magnésien, ou d'apatite, un phosphate de calcium. En effet ces deux composés sont peu solubles et directement réutilisables : les phosphates de calcium récupérés sont retraités selon les mêmes voies que les minerais de phosphate et la struvite peut être employée directement sous forme d'amendement pour l'agriculture.

Un des appareillages le plus utilisé est fabriqué par l'entreprise DHV Crystallactor ; le phosphore est récupéré sous forme de phosphate de calcium autour de particules supports (souvent de sable) dans un lit fluidisé solide/liquide. De nombreux travaux ont été réalisés en utilisant ce procédé (Seckler, 1994 ; Montastruc, 2003 ; ...). Mais l'obligation de retraiter les particules pour séparer la couche enrobée de phosphate de calcium du support de sable enlève une grande part de l'intérêt de ce procédé.

Notre équipe au sein du CIRIMAT est spécialisée depuis de nombreuses années dans la cristallographie des phosphates de calcium. Nous nous sommes proposés de reprendre les études de récupération du phosphore sous forme de phosphate de calcium (apatite) en choisissant deux types de procédés : l'un à l'échelle semi-industrielle, le procédé en lit fluidisé et l'autre à l'échelle du laboratoire, le procédé en cuve agitée.

Le procédé en lit fluidisé utilisé est identique à celui utilisé par Montastruc (2003) ; cependant nous avons remplacé les particules de sable par des particules d'hydroxyapatite (HAP). Ainsi, le phosphate de calcium précipité se déposera sur un matériau de même composition, ce qui permettra d'éviter l'étape de séparation du solide déposé et de sa particule support. Le procédé en cuve agitée a été mis au point à l'échelle du laboratoire pour appuyer les interprétations des résultats obtenus avec le procédé en lit fluidisé en fonction du pH de précipitation, de la température, du rapport atomique Ca/P de mélange et de la présence ou non de particules supports à l'intérieur du réacteur.

INTRODUCTION

Pour une première étude théorique, l'effluent est composé d'eau et de phosphore, mais par la suite, d'autres éléments (composés organiques, magnésium) ont été ajoutés pour se rapprocher de la composition d'un véritable effluent. Ce travail propose en fait plusieurs objectifs : éliminer le phosphore d'un effluent, le récupérer sous une forme facilement valorisable, déterminer les conditions optimales de récupération, comprendre les procédés mis en jeu et confirmer l'intérêt ou non du lit fluidisé pour un tel traitement. On peut ainsi espérer, en proposant des solutions de mieux en mieux optimisées, commencer à convaincre les industriels.

CHAPITRE I : SITUATION DU PROBLEME ET GENERALITES

Ce chapitre est un chapitre général de présentation qui doit permettre de saisir l'intérêt de ce travail. Il est divisé en quatre parties. La première partie expose et décrit la situation du problème ainsi que les travaux déjà connus. Cette partie a été écourtée pour ne garder que l'essentiel ; une annexe qui la complète est disponible (**Annexe 1**). La deuxième partie est consacrée à la présentation détaillée de la famille des phosphates de calcium que nous rencontrerons au cours de cette étude. La troisième partie est consacrée à la théorie de la croissance cristalline. La dernière partie présentera la démarche et la méthodologie que nous avons suivies au cours de ce travail.

I.1) La situation du problème.

L'extraction annuelle de minerais phosphorés représente environ 200 millions de tonnes de minerai brut soit 140 millions de tonnes de minerai concentré, ou encore 40 millions de tonnes de P_2O_5 (CEEP Phosphate1, 1998). La production se répartit actuellement vers différents secteurs : les engrais, 80%, les détergents, 12%, les aliments pour animaux, 5%, et les applications spéciales, 3%. Il est évident que le développement de la production mondiale de phosphore reste essentiellement lié au développement de l'agriculture, qui est lui-même, imposé par l'accroissement de la population et ses demandes en nourriture.

L'autre utilisation importante du phosphore concerne l'industrie des détergents. En effet, les phosphates diminuent la dureté de l'eau, permettent aux tensioactifs de mieux nettoyer et contribuent ainsi à réduire la concentration en tensioactif ; ils préviennent la redéposition de particules, maintiennent le pH, facilitent la dissolution du détergent. Le phosphore des lessives a été partiellement remplacé en Europe par d'autres composés. Ceux-ci, non recyclables, présentent cependant divers inconvénients pour l'environnement.

Les applications spéciales concernent l'utilisation de composés phosphocalciques dans le domaine de la santé, l'utilisation dans le domaine militaire, l'utilisation dans les extincteurs, la fabrication de verres spéciaux, l'industrie pharmaceutique (phosphore organique)...

Le phosphore présent dans les eaux (rivières, lacs et océans) est apporté soit par des sources ponctuelles soit par des sources diffuses (Durrant A. E., 1999). Les sources diffuses sont les plus difficiles à caractériser et donc à contrôler. Elles représentent la proportion majeure des rejets de phosphore. Certaines pertes de phosphore (érosion, lessivage) des champs peuvent causer l'eutrophisation dans des eaux sensibles à ce phénomène et

l'agriculture peut être considérée comme la principale source. On estime à 10% la quantité totale de phosphore assimilée par les plantes, le reste est soit piégé dans le sol, soit se retrouve dans les cours d'eaux par le phénomène d'érosion du sol par un enchaînement : source => mobilisation => transport (Haygarth, 1998, 1999, 2000 ; Turner, 2001).

Les sédiments des fonds des lacs sont des réservoirs à phosphore et représentent eux aussi une source diffuse. Par leur seule présence, ils peuvent créer un cycle qui s'auto entretient d'année en année même si les apports exogènes en phosphore sont supprimés.

Il existe des difficultés et aussi des incertitudes sur l'estimation de la provenance des sources diffuses.

Les sources ponctuelles sont plus faciles à identifier et à contrôler. L'eau usée constitue la source ponctuelle majoritaire de rejet de phosphore dans les cours d'eau. Les sources ponctuelles agricoles peuvent provenir de stocks intensifs de lisier ou de fumier en un endroit bien localisé. Les sources ponctuelles des industries représentent aussi une part importante en incluant l'industrie alimentaire et de la boisson, l'industrie de production des engrais et de nettoyage de matériels. Tout ceci peut être répandu directement dans les rivières ou retraité dans des stations. Tous les traitements effectués sur les sources ponctuelles ont été imposés et contrôlés par la mise en application d'une Directive Européenne (91/271/EEC) concernant les quantités maximales de phosphore à rejeter dans les cours d'eaux (celle ci est citée dans le paragraphe suivant).

I.1.1) L'eutrophisation.

I.1.1.1) La définition, les valeurs aux bornes.

L'eutrophisation d'un milieu aquatique désigne son caractère *eutrophe* (du grec *eu* « bien, vrai » et *trophein* « nourri ») c'est à dire riche en élément nutritif, initialement sans caractère négatif, mais souvent employé pour désigner le déséquilibre qui résulte d'un apport excessif de nutriments : azote, carbone, et phosphore notamment.

L'eutrophisation a été définie en 1989 (Durrant, 1999) comme un enrichissement de l'eau en nutriments qui a pour conséquence l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, une détérioration de la qualité de l'eau et d'autres symptômes de changement tout autant indésirables (mauvaises odeurs, eau trouble ...) et qui interfèrent dans l'utilisation de l'eau.

Un apport excédentaire et massif de nutriments tel le phosphore accélère le processus d'eutrophisation. On parle alors d'eutrophisation accélérée ou dystrophisation.

Le passage de l'un à l'autre caractérise l'eutrophisation à l'échelle géologique, ou la dystrophisation à l'échelle humaine. Le phénomène d'eutrophisation commence dans une eau lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0.1mg/L. La concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0.01mg/L (Durrant, 1999).

I.1.1.2) Le concept d'élément limitant.

Le facteur limitant (inspiré du livre « l'eutrophisation des lacs et des plans d'eaux ») est un concept introduit en 1840 déjà par Leibig. Celui-ci s'aperçut que le développement des plantes dépendait de nutriments essentiels. Le rendement est limité par le nutriment indispensable le plus rare, c'est le facteur limitant. Ainsi, c'est en agissant principalement sur le ou les facteurs limitants que l'on peut parvenir à lutter contre l'eutrophisation.

La production d'algues consomme du carbone, de l'azote et du phosphore dans les proportions atomiques 106/16/1 de C/N/P (Carbone/Azote/Phosphore), ce qui correspond à des rapports de masses de 40/7/1 (Durrant, 1999). L'azote ou le carbone ne peuvent pas être un facteur limitant, en effet certaines algues peuvent fixer l'azote de l'air et le carbone est présent dans tous les organismes. Donc le phosphore est le seul élément qui ne présente pas de difficulté apparente d'élimination.

I.1.1.3) Les luttes contre l'eutrophisation, les actions préventives (lutte en amont et lutte en aval).

Pour éviter le phénomène d'eutrophisation, les méthodes d'élimination du phosphore peuvent être classées en deux groupes : celles qui agissent dans les sites aquatiques (la lutte en aval), et celles qui agissent hors des sites aquatiques, en prévention (la lutte en amont). C'est ce deuxième groupe qui nous intéresse le plus.

Les actions préventives mises en place dans la lutte en amont des cours d'eaux consistent soit en une prévention locale par l'assainissement péri-lacustre (les effluents sont récupérés puis évacués en aval du lac), soit en une déphosphatation des effluents urbains et industriels sur tout le bassin versant (méthode choisie dans le travail présenté), soit en une lutte contre les apports agricoles dans les bâtiments d'élevage, et dans les champs (lutte contre l'érosion des terres), soit en une limitation des utilisations de phosphore, en particulier dans les lessives.

I.1.1.4) La législation, mise en place d'une Directive Européenne.

Cette législation a été introduite dans le but de limiter le phénomène d'eutrophisation, de plus en plus important dans les années 80, dans les cours d'eaux en Europe. Au niveau international, certains pays possèdent des législations différentes (Etats Unis, Japon, Russie) ou même parfois n'en possèdent pas du tout. La Directive Européenne du 21 mai 1991, 271/91/EEC, impose, dans les zones définies comme sensibles par chaque Etat ($P > 50 \mu\text{g/L}$ et $\text{chlorophylle} > 30 \mu\text{g/L}$) (CEC, 1991, 1998), qu'après épuration, les eaux rejetées doivent contenir des concentrations de phosphore total (moyenne annuelle) inférieures à :

- 2mg/L pour les agglomérations de 10.000 à 100.000 Equivalent Habitant (E. H.)
- 1mg/L pour les agglomérations de plus de 100.000 E. H.

Les agglomérations situées dans les bassins versants « pertinents » des zones sensibles et qui contribuent à leur pollution, devront également mettre en place des traitements plus complets. L'inconvénient de cette directive est qu'elle n'est imposée que pour les villes de plus de 10.000 E. H. et que la plupart de ces villes étaient déjà équipées. Les petites agglomérations ne sont pas obligées d'avoir de telles installations, la plupart d'entre elles n'ont pas les moyens financiers pour leur mise en place.

I.1.2) L'élimination du phosphore des effluents.

Les techniques d'élimination du phosphore sont classées en deux catégories :

- Celles qui font intervenir un procédé biologique qui met en œuvre des microorganismes assurant l'élimination du phosphore.
- Celles qui font intervenir un procédé chimique qui met en œuvre la précipitation d'un sel de phosphore très insoluble.

Les techniques d'élimination du phosphore sont fonction du volume d'eau à traiter et non de la concentration de phosphore dans l'effluent.

I.1.2.1) Le procédé par traitement biologique.

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse. Si des teneurs de 2 à 3% en phosphore dans les boues sont obtenues sous des conditions normales et correspondent aux besoins des bactéries, le

mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (Durrant, 1999). En phase anaérobie, les bactéries relarguent des polyphosphates dans la solution, mais dès qu'elles sont replacées en phases aérobies, elles reconstituent leurs stocks en polyphosphates, cette réabsorption est plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. Ainsi par succession de phases anaérobie-aérobie, une accumulation progressive du phosphore dans ces micro organismes jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 10% de leur poids sec peut être obtenue. Tout ce processus conduit à assurer une élimination du phosphore de l'ordre de 50 à 65% dans les eaux à traiter. Cette limite impose d'envisager des solutions complémentaires où la part de phosphore restante sera précipitée par l'ajout d'un réactif.

Un des principaux avantages du procédé par traitement biologique est qu'aucune demande en réactif n'est nécessaire, et que les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel, tout ceci avec un coût de fonctionnement faible. En revanche, cette méthode exige de mettre en place un bassin d'anaérobiose, une gestion rigoureuse des boues afin d'éviter tout relargage intempestif de phosphore et ne permet pas une élimination poussée du phosphore. Le rendement d'élimination du phosphore est très largement lié à la composition des eaux usées : une forte concentration en DCO facilement assimilable étant favorable à la déphosphatation biologique. Lorsque les eaux brutes sont diluées, soit par des eaux parasites soit par temps de pluie, le rendement de déphosphatation peut descendre à 30-50%.

La quantité de phosphore récupérée actuellement est non négligeable, par exemple en Allemagne, elle se répartit comme suit (Hahn, 2004) :

- traitement des eaux urbaines : 11 350 tonnes P/an
- rejets industriels : 1 250 tonnes P/an
- tempêtes, surplus des eaux d'égouts : 2 570 tonnes P /an
- érosion, eaux de drainage, eaux souterraines, sources diffuses : 22 070 t P /an

I.1.2.2) Le procédé par traitement chimique.

Le procédé par traitement chimique consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la

phase liquide par filtration ou décantation. Les principaux réactifs utilisés en France sont des sels métalliques, plus précisément, des sels d'ions trivalents tels que le fer et l'aluminium.

Lors de l'ajout d'ions métalliques, il peut se former d'autres composés si les ions métalliques s'associent avec d'autres liants (Durrant, 1999). Le dosage des réactifs dépend donc énormément des caractéristiques de l'effluent à traiter (pH, concentration en phosphore, dureté de l'eau...), de la dose à injecter, de la fréquence d'ajout, etc.

Le fer se trouve en solution sous forme di ou trivalente selon le pH. La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène, les ions ferreux et ferriques assurent une bonne efficacité d'élimination à différents pH (ferriques plutôt à pH acide, et ferreux plutôt à pH alcalin). Dans tous les cas une bonne efficacité d'élimination est obtenue à pH 7 (qui est le pH des eaux usées). Les ions Fe sont ajoutés en excès en solution à cause des réactions de compétition en fonction de la composition de l'eau.

L'aluminium est ajouté dans la solution la plupart du temps sous forme de sulfate d'aluminium. Dans les conditions de stœchiométrie, l'ion aluminium (Al^{3+}) réagit avec un ion phosphate (PO_4^{3-}). En réalité, le dosage à appliquer est un dosage en excès de Al pour les mêmes raisons que le fer. Le pH de l'effluent à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH 5,5-6,5. Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium. Le sel $Na_2OAl_2O_3$ est parfois utilisé avec des effluents acides : sa réaction avec le phosphore libère des OH^- qui tamponnent le milieu.

Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est d'autant plus élevé (entre 75 et 95%) que les eaux usées sont chargées en phosphore.

Les atouts majeurs de la déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en œuvre aisée (CEEP Phosphate2, 1998). Cependant, elle se caractérise par un coût de fonctionnement non négligeable (les réactifs employés sont introduits en excès) et une production de boues importante qui doivent ensuite être stockées dans des centres d'enfouissement (CET) Classe I.

Les avantages et inconvénients de cette méthode et de celle par voie biologique sont comparés dans le **Tableau I.1** suivant.

Tableau I.1 : Comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes d'élimination du phosphore par voie biologique et par voie chimique.

	Voie biologique	Voie physico-chimique
Elimination du Phosphore	Rendement instable : 50-70%	Potentiellement très poussé
Equipement nécessaire	Bassin d'anaérobiose équipé	Système d'injection et de stockage des réactifs
Coût de fonctionnement	Faible	Plus élevé
Production supplémentaire de boues	Négligeable	20% environ
Qualité de la boue	Inchangée	Meilleure décantabilité
Impact sur le traitement des boues	Epaississement par voie mécanique obligatoire	Aucun
Impact de la composition de l'eau sur le rendement	Fort	Faible

I.1.2.3) L'utilisation du phosphore et l'état actuel des ressources naturelles.

Le phosphore est l'un des 19 éléments strictement indispensables aux organismes vivants quelles que soient la place qu'ils occupent dans l'arbre de l'évolution. Aucun organisme vivant, et « voulant » le rester, n'échappe à l'utilisation de phosphore (Ehlert, 2003).

Elément clé de toute vie, le phosphore intervient dans la majorité des grands cycles biogéochimiques. C'est pourquoi c'est dans le domaine du vivant, et non dans celui de l'industrie, que se produisent les grands flux planétaires de phosphore originaire des sols. Il en est de même pour le phosphore extrait des mines, puisque c'est son utilisation en agriculture comme engrais qui représente son débouché majeur en terme de tonnage (80% de la quantité totale extraite). Le volume de ce débouché devrait d'ailleurs croître. A l'échelle temporelle humaine, le phosphore n'est pas une ressource renouvelable ; il convient donc d'en assurer une gestion parcimonieuse pour autoriser un développement planétaire durable. La collecte de biens alimentaires doit s'inscrire dans un contexte de durabilité (CEEP Phosphate1, 1998),

non seulement en terme de production mais surtout en terme de développement. La notion de développement durable, introduite par Mme G. H. Brunland en 1987, propose un objectif de développement qui répond aux besoins économiques de l'ensemble des habitants de la planète, de façon aussi égalitaire que possible, sans pour autant compromettre les chances des générations futures, notamment sur le plan de la santé et de l'environnement.

La problématique et les enjeux concernant le phosphore sont simples :

- réduire les sorties de phosphore agricole vers les eaux de surfaces pour lutter contre l'eutrophisation des eaux afin de raisonner les apports de façon optimum pour minimiser les coûts de production et pour maintenir la fertilité
- l'estimation de la durée d'exploitation des réserves en phosphore est variable, aujourd'hui 40 millions de tonnes de P_2O_5 sont extraites par an, les réserves ne seraient estimées qu'à un peu plus d'un siècle (CEEP Phosphate2, 1998).

La qualité de la roche extraite va diminuer et le coût d'extraction augmenter pour 3 raisons :

- les ressources en phosphore sont limitées et diminuent en qualité et en accessibilité
- l'augmentation de la population mondiale, particulièrement aux endroits où le sol est pauvre, qui aura besoin d'augmenter ses rendements à l'hectare et donc sa consommation de phosphore sous forme d'engrais
- la pression pour éliminer les métaux lourds de tous les produits à base de phosphore (même les engrais) dérivé de roches extraites dans les mines va entraîner une augmentation du prix d'extraction.

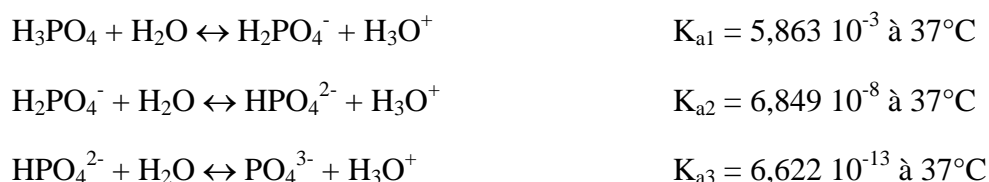
L'estimation à long terme de la consommation de phosphore est très difficile à établir ; elle dépend de facteurs tels que le développement du marché économique et de la politique menée. La durée d'exploitation des réserves est estimée quant à elle entre 60 et 130 ans pour la plupart des ressources, mais 100 ans de plus peuvent être ajoutés avec des prévisions de consommation raisonnable. Il devient donc nécessaire de valoriser le phosphore contenu dans les effluents, à titre d'exemple les nutriments apportés par les rivières dans la mer du Nord ont augmenté de 202 000 tonnes d'azote et 15 000 tonnes de phosphore en 1950 à 918 000 tonnes d'azote et 100 000 tonnes de phosphore en 1980 (Wolfstein, 2000). Pour économiser les ressources naturelles, il faudra dans un futur proche agir à la fois sur la consommation de phosphore et sur la valorisation du phosphore perdu dans les sols, au fond des océans, ou dans

les décharges. Ainsi, le phosphore des effluents représente une quantité non négligeable. La valorisation du phosphore peut se faire sous différentes formes, notamment sous forme d'un précipité de phosphate de calcium. Le prochain paragraphe va être consacré à l'étude de quelques phosphates de calcium qui nous intéressent et que nous allons rencontrer tout au long de notre travail.

I.2) Les phosphates de calcium.

Cette deuxième partie présente de manière rapide les principaux phosphates de calcium qui seront rencontrés au cours de ce travail ainsi que leur caractérisation. Nous aborderons aussi les conditions de formation de ces composés.

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 I-1, 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 réactions acido-basiques suivantes représentent les neutralisations successives des différentes acidités de l'acide orthophosphorique (Heughebaert, 1990) à 37°C par exemple :



Les orthophosphates de calcium présentent de nombreuses compositions chimiques mais également des structures cristallines très variées. Le **Tableau I.2** regroupe les différents orthophosphates de calcium que comprend le système $Ca(OH)_2$ - H_3PO_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.

Tableau I.2 : Les différents orthophosphates de calcium.

Orthophosphates de calcium	Formule chimique	Nom abrégé	Ca/P
Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
Phosphate monocalcique monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphate dicalcique anhydre (monétite)	CaHPO_4	DCPA	1,00
Phosphate dicalcique dihydraté (brushite)	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Pyrophosphate de calcium α, β ou γ	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		1,00
Phosphate octocalcique triclinique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
Phosphate octocalcique apatitique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
Phosphate octocalcique amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP(α, β)	1,50
Phosphate tricalcique apatitique	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
Phosphate tricalcique amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

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 de rapport 1,67 est stœchiométrique.

I.2.1) L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP).

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des composés isomorphes possédant tous la structure apatitique (hexagonale).

L'hydroxyapatite phosphocalcique est l'ultime orthophosphate de calcium dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

L'HAP cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial = P6₃/m) avec les paramètres cristallographiques suivants (Kay, 1964) (JCPDS n°9-432) :

$$a = 9,418 \text{ \AA}, \quad c = 6,881 \text{ \AA}, \quad \beta = 120^\circ.$$

La maille cristalline contient un motif Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Sa structure peut être décrite (Young, 1973) en considérant un empilement hexagonal de groupements PO₄³⁻ qui laisse apparaître deux types de tunnels, parallèles à l'axe c (**Figure I.1**). Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II), et est occupé par les ions OH. La taille de ce type de tunnel (3 Å pour l'HAP) confère aux apatites des propriétés d'échangeur d'ions et d'accepteur de petites molécules (O₂, H₂O, glycine) (Montrejaud, 1973 ; Rey, 1984, 1978).

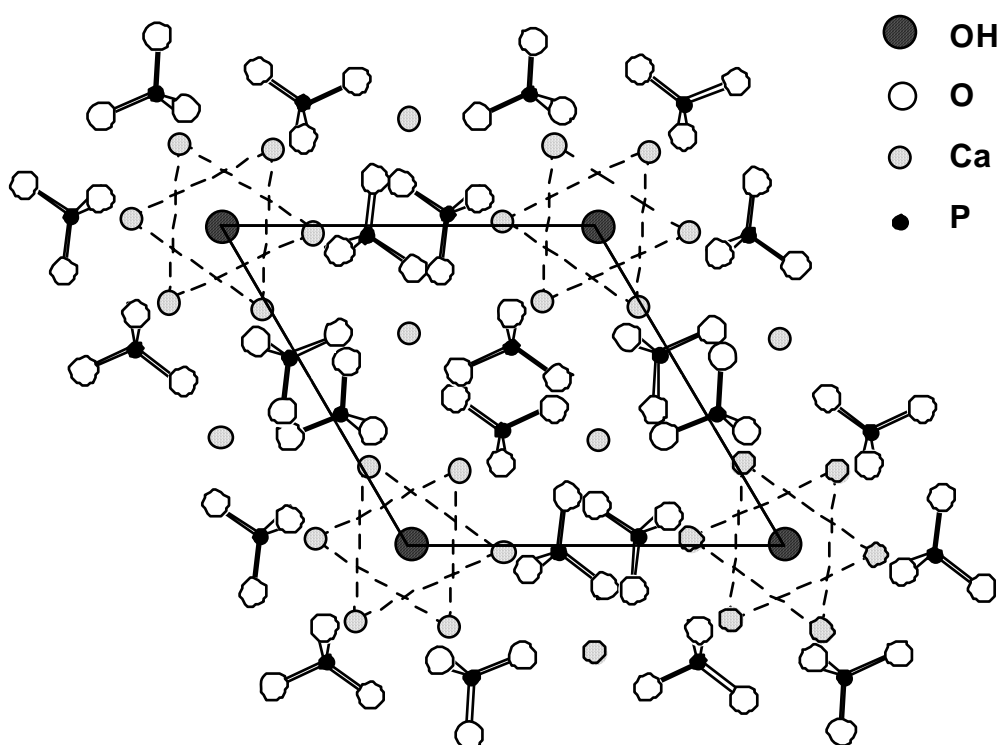


Figure I.1 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP selon Young (Young, 1973).

Le spectre Infrarouge de l'HAP est reporté sur la **Figure I.2**. Les positions des bandes et les intensités sont indiquées dans le **Tableau I.3** (Fowler, 1974).

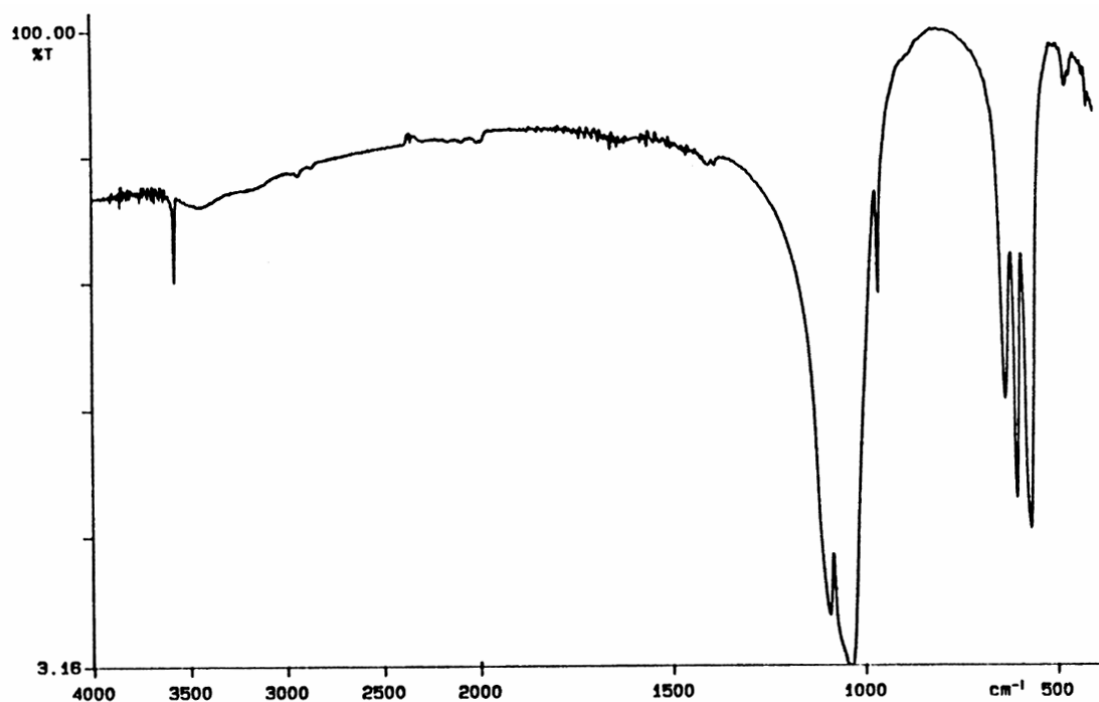


Figure I.2 : Spectre infrarouge (IR) de l'HAP.

Tableau I.3 : Positions et intensités des bandes IR de l'HAP.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
3562	moyenne	(ν_s) OH ⁻
1081	forte	(ν_3) PO ₄ ³⁻
1030	très forte	(ν_3) PO ₄ ³⁻
954	forte	(ν_1) PO ₄ ³⁻
631	moyenne	OH ⁻
601	forte	(ν_4) PO ₄ ³⁻
570	forte	(ν_4) PO ₄ ³⁻
474	moyenne	(ν_2) PO ₄ ³⁻

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP est reporté sur la **Figure I-3**. Les distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction sont indiquées dans le **Tableau I.4**.

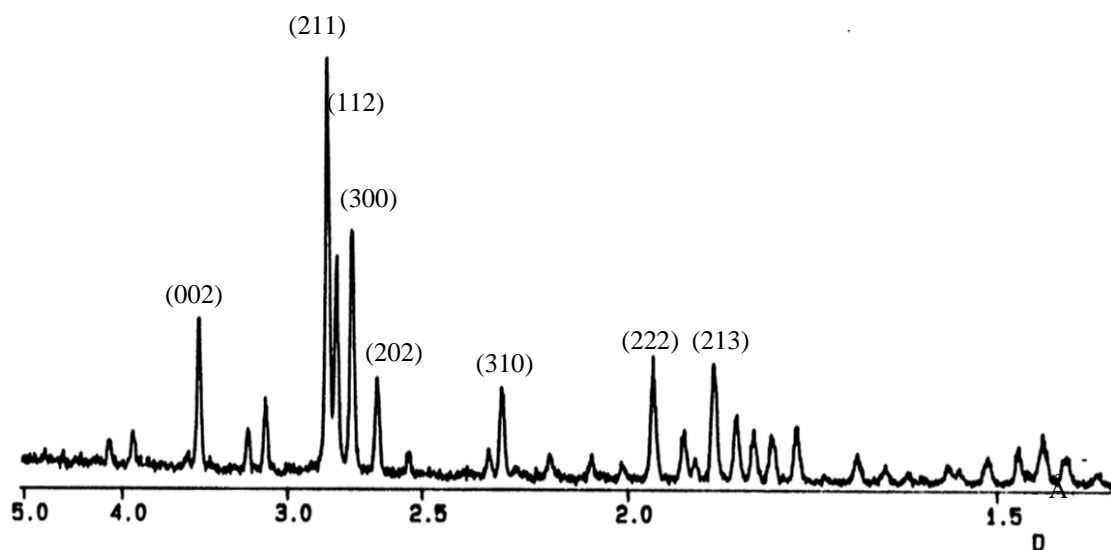


Figure I.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP.

Tableau I.4 : Distances interréticulaires 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

Il existe un grand nombre de méthodes de préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique (Elliot, 1984 ; Young, 1982). Les méthodes les plus utilisées au laboratoire consistent en une précipitation obtenue par :

- neutralisation de la chaux (Walley, 1952 ; Trombe, 1972 ; Osaka, 1991)
- double décomposition d'un sel de calcium et d'un sel de phosphore (Hayek, 1963 ; Trombe, 1972 ; Arends, 1987 ; Bernard, 1999).

L'hydroxyapatite phosphocalcique présente le produit de solubilité le plus faible du système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4$: $K_s = 2.2 \cdot 10^{-117} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^9$ à 25 °C et $K_s = 5.5 \cdot 10^{-118} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^9$ à 37 °C (Mc Dowell, 1977) (valeurs données pour $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). De ce fait, la plupart des phosphates de calcium de rapport Ca/P inférieur à 1,67 évoluent en solution dans des conditions de température et de pH bien définies vers l'HAP (Kanazawa, 1989 ; Legeros, 1991).

Par ailleurs, l'HAP possède des propriétés remarquables d'adsorption de molécules organiques (alcools, acides aminés, protéines) [Elliot, 1994]. De ce fait, elle est utilisée en chromatographie pour séparer des composés biologiques et en catalyse hétérogène solide-gaz (déshydratation d'alcools, substitutions) [Bett, 1993 ; Kawasaki, 1986].

L'HAP présente une structure très stable. Sa décomposition thermique n'intervient qu'à des températures élevées (1300°C) et en l'absence de vapeur d'eau. Du fait de cette très grande stabilité thermique, des céramiques à base d'HAP peuvent être élaborées. Elle présente en outre d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité : elle est ostéoconductrice c'est à dire qu'elle facilite la migration et l'attachement des ostéoblastes (cellules qui fabriquent l'os). De ce fait, l'HAP trouve de nombreuses applications dans le domaine biomédical (substituts osseux, recouvrement de prothèses).

Il existe aussi des apatites appelées non stœchiométriques. Ces apatites possèdent des lacunes dans les tunnels cationiques ou anioniques (calcium ou hydroxyde, jamais de phosphate). Selon le nombre de lacunes, le rapport atomique Ca/P d'une apatite peut varier entre 1.50 et 1.67, 1.67 est le rapport de la structure apatitique la plus complète. Certains auteurs ont réussi à synthétiser en milieu hydroalcoolique des apatites de rapport atomique Ca/P égal à 1.33 (Zahidi, 1985).

I.2.2) Le comportement des apatites à haute température.

Les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment à haute température selon leur composition chimique de départ.

Ainsi, lors de la calcination à 900°C pendant 12h d'un solide de rapport atomique Ca/P :

- supérieur à 1.67, on obtient la formation d'une hydroxyapatite de rapport Ca/P égal à 1.67 et la formation de chaux (CaO)

- égal à 1.67, on obtient la formation d'une hydroxyapatite de rapport Ca/P =1,67. Cela revient à dire que l'hydroxyapatite stœchiométrique n'est pas modifiée lors de la calcination. Simplement, on observe une perte en ion hydroxyle, réversible d'ailleurs
- compris entre 1.50 et 1.67, l'apatite non stœchiométrique se décompose en phosphate tricalcique β de rapport Ca/P =1,50 et en hydroxyapatite stœchiométrique de rapport Ca/P =1,67
- inférieur à 1.50, le solide se décompose en pyrophosphate de calcium de rapport Ca/P =1 et phosphate tricalcique β de rapport Ca/P égal à 1,5

Les études par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge qui mettent en évidence le tricalcique et le pyrophosphate de calcium avec une bonne sensibilité sont deux méthodes d'analyses rapides qui permettent de déterminer le rapport atomique Ca/P du composé après un traitement à haute température.

I.2.3) Les phosphates tricalciques (TCP).

Le TCP présentant un rapport Ca/P de 1,50, est également observé sous différentes formes cristallines : amorphe, apatitique, α ou β .

I.2.3.1) Le phosphate tricalcique amorphe (TCPam ou ACP).

Le TCPam ou ACP présentant la formule, $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$ est une phase de transition lors de la précipitation d'apatites déficientes. Il peut être obtenu par différentes voies :

- En milieu aqueux, par hydrolyse de la brushite (DCPD) (Montel, 1953) ou par double décomposition (Walleys, 1952 ; Heughebaert, 1977)
- En milieu hydroalcoolique par double décomposition (Zahidi, 1984).

Le TCPam 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.

Le TCPam se caractérise par diffraction des rayons X par un large halo correspondant à un produit amorphe.

I.2.3.2) Le phosphate tricalcique apatitique (TCPa).

Le TCPa est la forme cristallisée basse température du TCPam. Il présente une formule différente puisque lors de la cristallisation il se produit une hydrolyse interne d'un groupement PO_4^{3-} (Heughebaert, 1982). Il se forme alors le composé de formule $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$.

Il peut être obtenu grâce aux mêmes méthodes que précédemment (TCPam) (Heughebaert, 1977 ; Zahidi, 1984) puis le gel est séché à l'étuve à 80°C , au lieu d'être lyophilisé.

Le TCPa se caractérise par un spectre infrarouge correspondant à une apatite déficiente (**Figure I.4**). En effet, les bandes de vibrations des groupements PO_4^{3-} se trouvant dans un environnement apatitique sont présentes. Une bande supplémentaire est observée à 875cm^{-1} , elle est caractéristique des groupements HPO_4^{2-} présents dans les apatites déficientes. Son diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'une apatite mal cristallisée (**Figure I.5**).

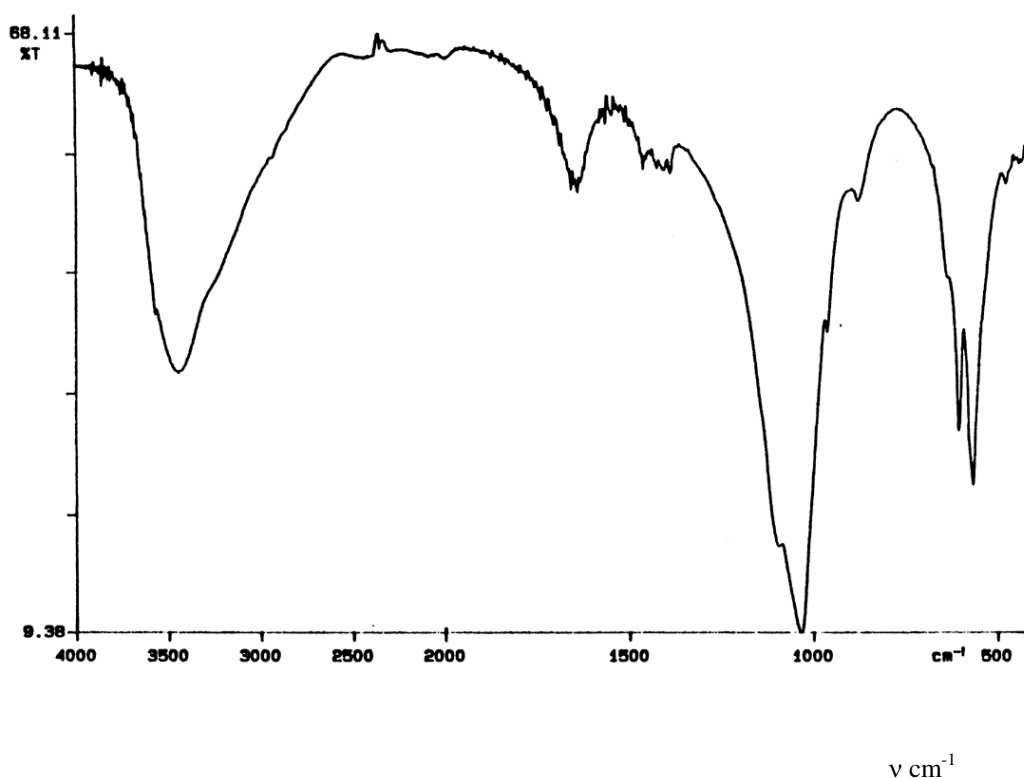


Figure I.4 : Spectre infrarouge du TCPa.

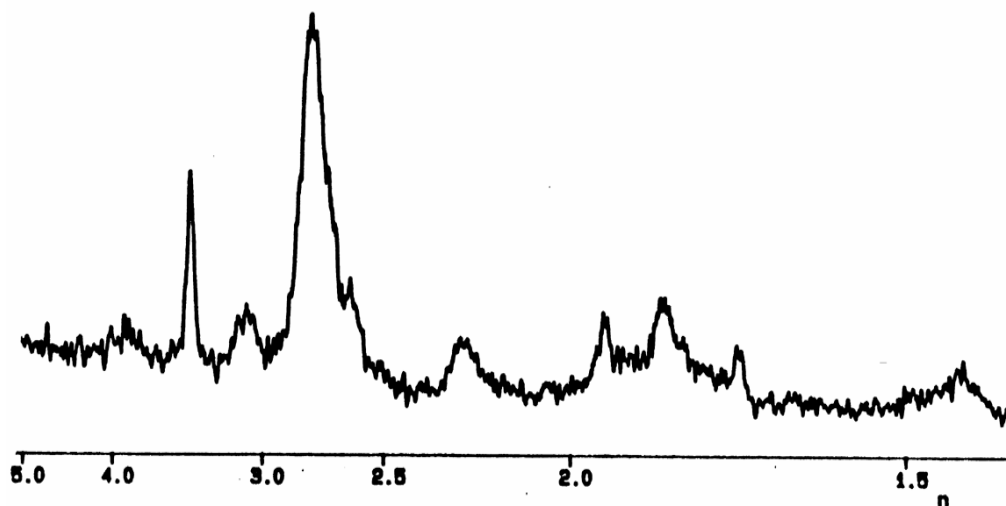


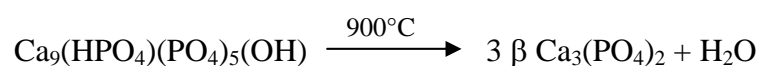
Figure I.5 : Diagramme de DRX du TCPa.

I.2.3.3) Le phosphate tricalcique β (β TCP).

Le β TCP est un phosphate tricalcique anhydre. Il est obtenu par calcination du TCPa ou de l'ACP (Macarovici, 1966 ; Heughebaert, 1977).

Le β TCP est généralement employé lors de la réalisation de céramiques qui constituent à l'heure actuelle un substitut osseux de choix.

Il est obtenu par chauffage à 900°C :



Une calcination à 1125°C conduit à la formation de la phase α TCP.

Il présente une structure rhomboédrique (groupe spatial R3c) (Dickens, 1974) et les paramètres cristallins suivants (JCPDS n°9-169) :

$$\underline{a} = 10,429 \text{ \AA} \quad \underline{c} = 37,380 \text{ \AA}$$

Son spectre infrarouge est reporté sur la **Figure I.6**. Dans le **Tableau I.5** sont indiquées les positions des bandes ainsi que leur intensité.

Tableau I.5 : Positions et intensités des bandes IR du β TCP.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	
3420	faible	H_2O
1112	forte	PO_4^{3-}
1070	épaulement	PO_4^{3-}
1055	très forte	PO_4^{3-}
1036	très forte	PO_4^{3-}
1000	très forte	PO_4^{3-}
956	très forte	PO_4^{3-}
930	forte	PO_4^{3-}
604	forte	PO_4^{3-}
590	épaulement	PO_4^{3-}
544	forte	PO_4^{3-}
503	épaulement	PO_4^{3-}

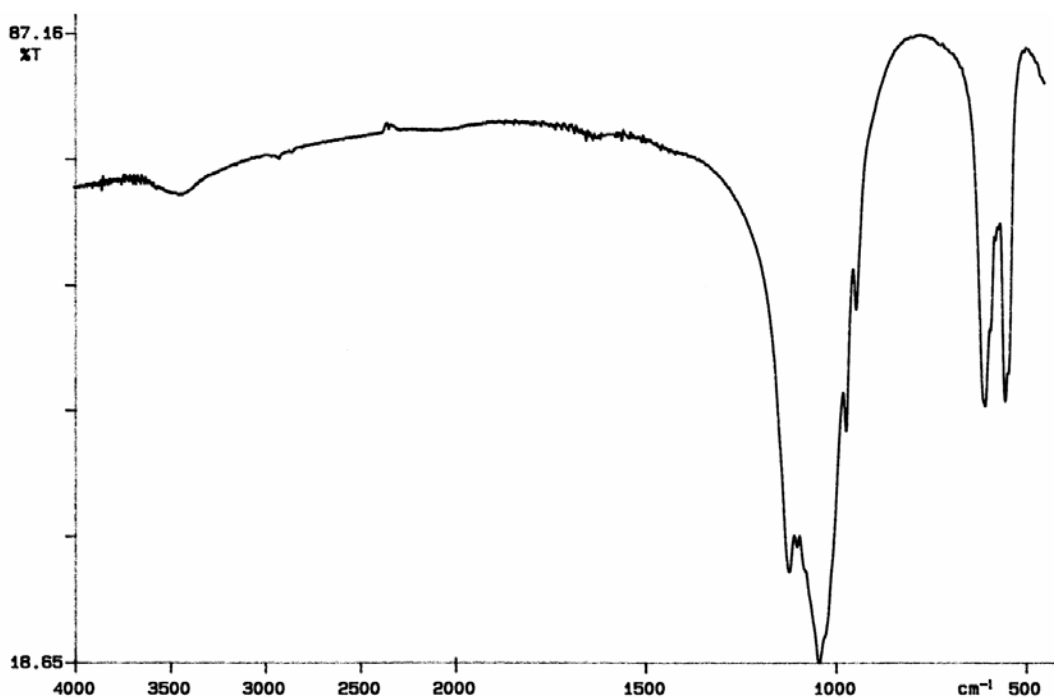


Figure I.6 : Spectre Infrarouge du β TCP.

Le diagramme de diffraction des rayons X est reporté sur la **Figure I.7**. Les distances interréticulaires et les intensités des principales raies de diffraction sont indiquées dans le **Tableau I.6**.

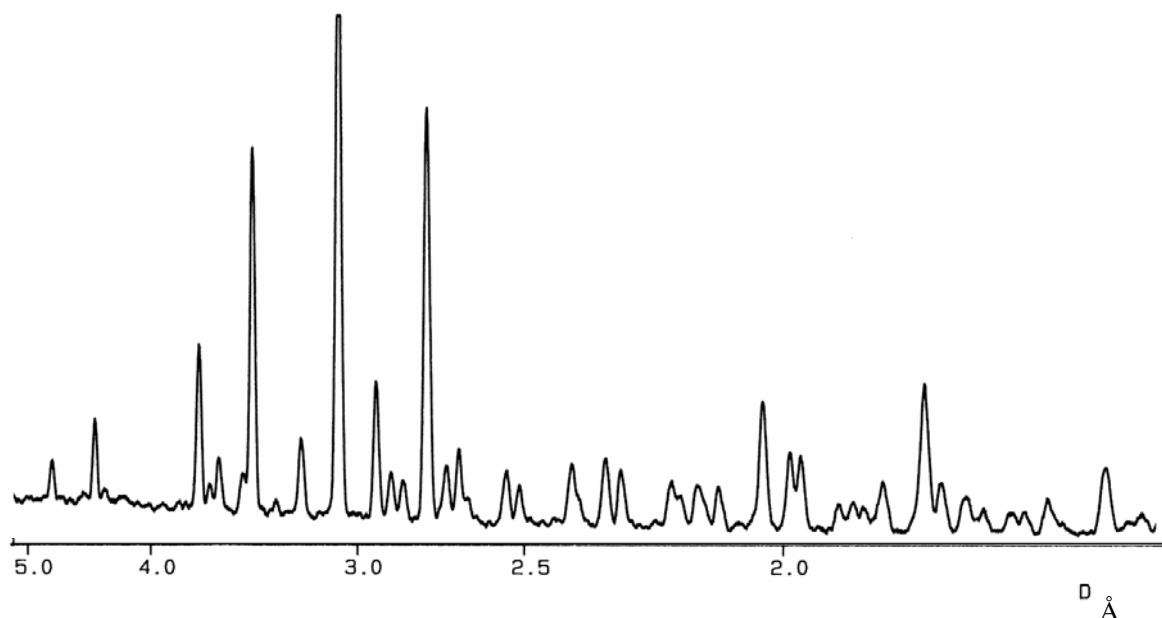


Figure I.7 : Diagramme de diffraction des rayons X du TCP β .

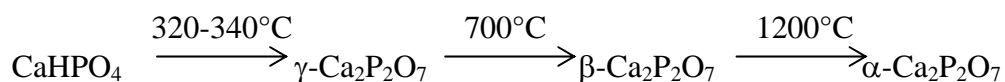
Tableau I.6 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction du β TCP.

D théorique (Å)	I/I ₀	h k l
5,21	20	1 1 0
4,06	16	0 2 4
3,45	25	1 0 10
3,21	55	2 1 4
3,01	16	3 0 0
2,88	100	0 2 10
2,76	20	1 2 8
2,61	65	2 2 0

I.2.4) Les pyrophosphates de calcium.

Les pyrophosphates de calcium γ , β ou α proviennent de la condensation d'orthophosphates, en particulier de la monéteite (CaHPO_4).

Ils sont obtenus par chauffage de la monéteite :



Ne rencontrant que la forme cristalline β durant notre étude, nous ne reporterons ici que son spectre infrarouge (**Figure I.8**) et son diagramme de diffraction des rayons X (**Figure I.9**).

Le pyrophosphate β cristallise dans le système quadratique (groupe spatial : P4_1) (Webb, 1966). Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$\underline{a} = \underline{b} = 6,684 \text{ \AA} ; \underline{c} = 24,144 \text{ \AA}$$

Les distances interréticulaires et les intensités des raies de diffraction du pyrophosphate β sont reportées dans le **Tableau I.7** (JCPDS n°33-297).

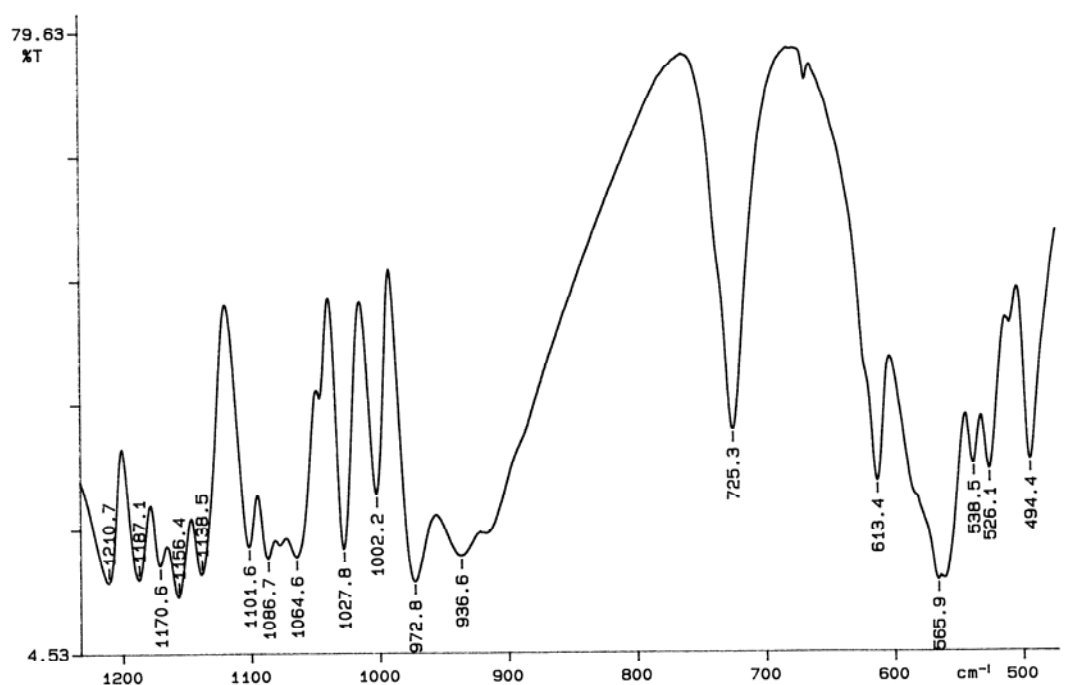


Figure I.8 : Spectre infrarouge de $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

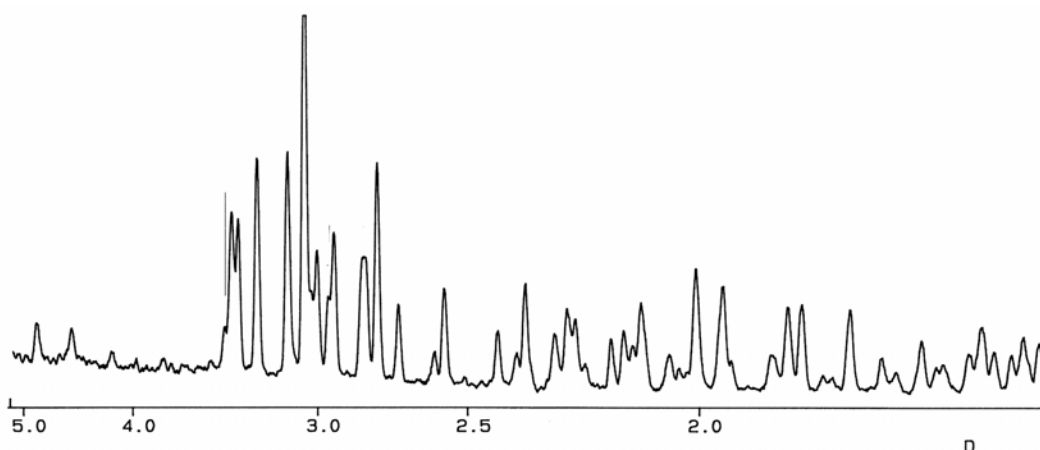


Figure I.9 : Diagramme de DRX de β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Tableau I.7 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction du β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et du α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		
D th (Å)	I/I ₀	h k l
3,34	35	2 0 0
3,31	35	2 0 1
3,22	50	2 0 2
3,09	45	2 0 3
3,02	100	0 0 8
2,966	30	2 1 1
2,903	30	2 1 2
2,749	45	2 0 5

Les phosphates de calcium sont souvent préparés par précipitation. Nous allons, dans le paragraphe suivant, présenter quelques généralités concernant la cristallisation en solution.

I.3) La cristallisation en solution.

Le processus de cristallisation nécessite trois étapes : (a) l'obtention d'une solution sursaturée, (b) la formation de germes stables, et (c) la croissance de ces germes qui donnent naissance à des cristaux.

Dans cette partie nous allons rapidement développer les différentes notions que nous utiliserons au cours des chapitres suivants.

I.3.1) La sursaturation.

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 I.10**).

- 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.

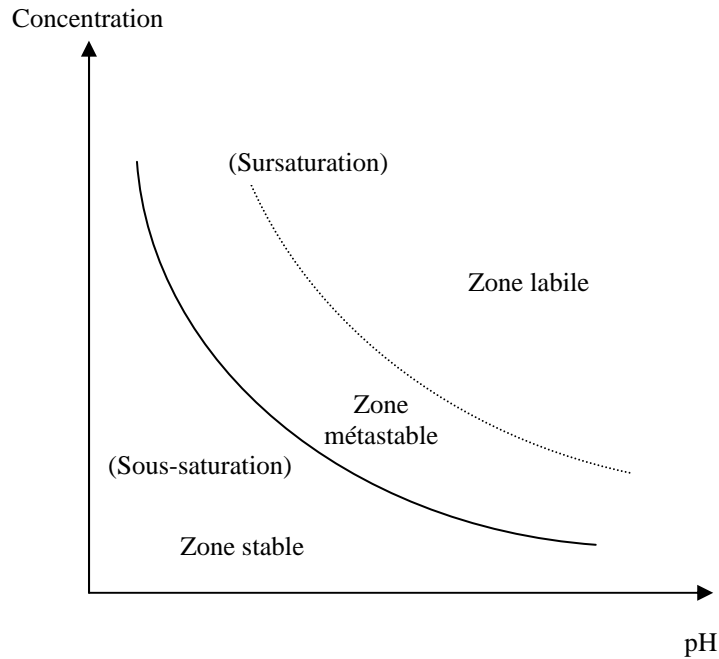


Figure I.10 : Sous-saturation et sur-saturation dans le diagramme de solubilité à température constante.

La sursaturation peut être exprimée de différentes manières en fonction de la concentration c du soluté dans la solution sursaturée et de la concentration c_s correspondant à la saturation :

- Sursaturation absolue $\Delta c = c - c_s$
- Rapport de sursaturation $S = c/c_s$
- Sursaturation relative $\sigma = (c - c_s)/c_s = S - 1$

Dans le cas des composés ioniques, les concentrations sont remplacées par les activités. Thermodynamiquement la sursaturation est définie à partir de la variation du potentiel chimique du soluté dans la solution lors de la cristallisation. Soit le potentiel chimique de la phase liquide, $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, et le potentiel chimique de la phase liquide à l'équilibre, $\mu_s = \mu_0 + RT \ln a_s$ où a et a_s sont les activités du soluté dans la solution et à la saturation, la sursaturation s'écrit donc :

$$\Delta\mu = \mu - \mu_s = RT \ln (a/a_s) = RT \ln S$$

Dans le cas des électrolytes, il est nécessaire de faire intervenir le produit ionique (IP) qui tient compte des activités des différents ions présents dans la solution :

$$\Delta\mu = RT \ln (IP/K_{so}) = RT \ln \Omega$$

avec, pour un électrolyte $A^{\alpha+} B^{\beta-}$

$$IP = \text{produit ionique} = (A^{\alpha+})^{\alpha} (B^{\beta-})^{\beta}$$

K_{so} = produit de solubilité ou produit ionique à la saturation

$$\Omega = IP/K_{so}$$

La différence $\Delta\mu$ est souvent appelée force motrice du système.

I.3.2) La nucléation.

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 en la formation de germes de taille suffisante pour permettre ensuite la croissance. Le processus de nucléation peut se produire soit de façon homogène, soit de façon hétérogène en présence de particules étrangères qui se comportent comme des sites de nucléation. Différents types de nucléation peuvent intervenir (**Figure I.11**).

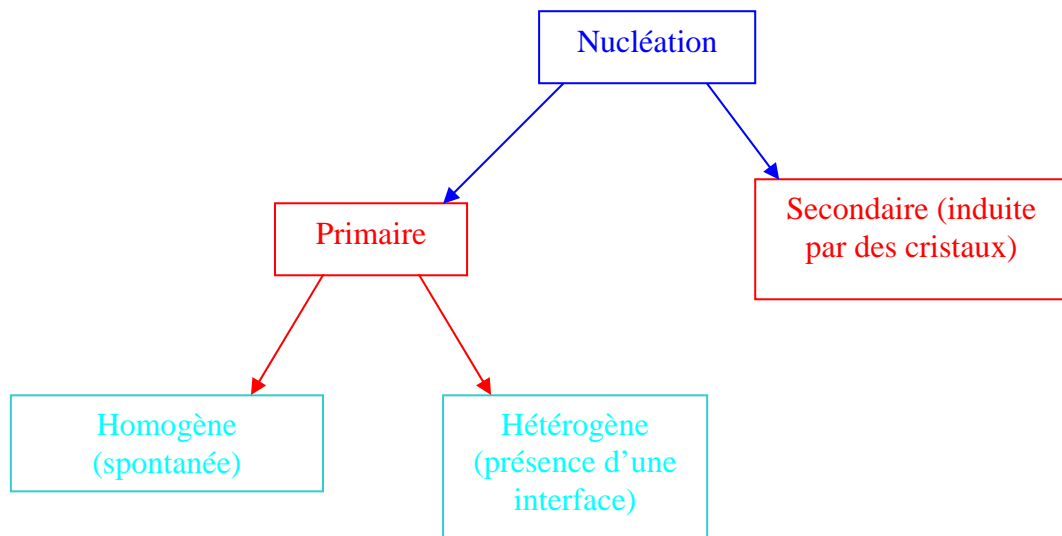
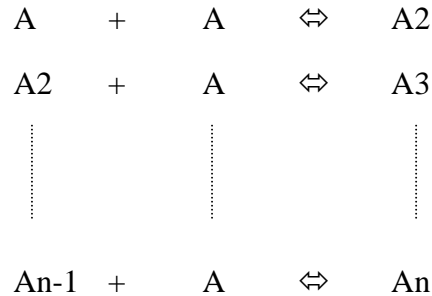


Figure I.11 : Terminologies utilisées pour désigner les différents type de nucléation (Mullin, 1972).

I.3.2.1) La nucléation homogène.

Le modèle de nucléation homogène (Mullin, 1972 ; Ohara., 1973) considère que des fluctuations statistiques dans la solution conduisent à la formation de clusters ioniques (embryons) suivant une série d'additions bimoléculaires :



A chaque étape il peut y avoir soit dissociation, soit augmentation de la taille de l'embryon. Pour une valeur critique de n (=n*), l'embryon atteint une taille suffisante pour que le phénomène de croissance se produise. Ceci peut être expliqué thermodynamiquement.

ΔG^* correspond à l'enthalpie libre de formation du nucleus stable (v = volume de l'unité de croissance) s'écrit :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi v^2 \gamma^3}{3(kT \ln \Omega)^2}$$

La vitesse de nucléation J_N est fonction de la température, de l'énergie de surface γ et de la sursaturation Ω

et

$$J_N = A \exp \left(\frac{-16\pi v^2 \gamma^3}{3k^3 T^3 (\ln \Omega)^2} \right)$$

La représentation de J_N à température constante (**Figure I.12**) montre qu'il existe un domaine de métastabilité dans lequel la vitesse est négligeable, puis pour une valeur critique, la vitesse augmente très rapidement. Cette théorie de la nucléation a été vérifiée avec une bonne approximation dans le cas de nombreux systèmes à condition de faire varier très lentement et avec beaucoup de précaution la sursaturation. Cependant des exceptions existent comme dans le cas de systèmes présentant une forte viscosité (Mullin J. W., 1972 ; Wulff, 1901 ; Walton, 1967, Gibbs J. W., 1968) pour lesquels J_N décroît après être passé par un maximum. Dans de nombreux cas, bien que la sursaturation soit suffisamment élevée, il existe

une période d'induction τ avant que la nucléation se produise. Christiansen et Nielsen (1951) relie ce temps d'induction τ à la dimension des germes critiques.

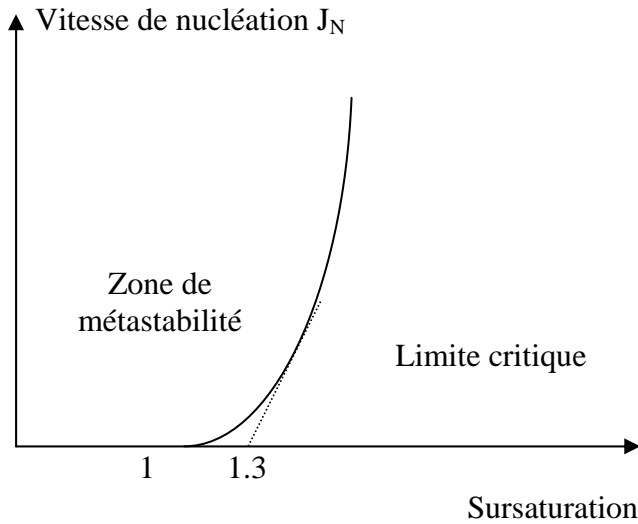


Figure I.12 : Variation de la vitesse de nucléation en fonction de la sursaturation à température constante.

I.3.2.2) La nucléation hétérogène.

La nucléation induite par la présence de corps étrangers tels que les impuretés en solutions, les poussières, ou les parois du réacteur est appelée nucléation hétérogène. Ce phénomène est très difficile à éviter. La présence de surfaces solides entraîne une diminution importante de l'énergie libre de nucléation (Turnbull, 1965). Cependant à sursaturation élevée, la nucléation homogène est prépondérante (Nielsen, 1957).

Volmer (1945) a exprimé l'énergie libre de nucléation hétérogène $(\Delta G^*)_{\text{Hét.}}$. En fonction de l'énergie libre de nucléation homogène $(\Delta G^*)_{\text{Hom.}}$:

$$(\Delta G^*)_{\text{Hét.}} = (\Delta G^*)_{\text{Hom.}} \cdot \phi$$

$$\phi(\theta) = (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 / 4$$

avec
$$\cos \theta = (\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{CS}}) / \gamma_{\text{CL}}$$

où γ_{SL} , γ_{CS} , γ_{CL} sont les énergies interfaciales entre solide-liquide, cristal-solide, cristal-liquide (**Figure I.13**).

Si $\theta = 180^\circ$, $(\Delta G^*)_{\text{Hét.}} = (\Delta G^*)_{\text{Hom.}}$, le substrat n'a pas d'influence sur la nucléation hétérogène.

Si $0 < \theta < 180^\circ$, $(\Delta G^*)_{\text{Hét.}} < (\Delta G^*)_{\text{Hom.}}$, la présence du substrat accélère la nucléation hétérogène.

Si $\theta = 0$, le contact est parfait entre le cristal formé et la surface du substrat, et $(\Delta G^*)_{\text{Hét.}} = 0$. Ce cas correspond à l'ensemencement d'une solution faiblement sursaturée par de petites quantités de germes cristallins de la même phase. Toutefois, cette hypothèse correspond à un cas idéal impossible à réaliser, le nucleus a toujours une hauteur non nulle, au moins égale à une dimension atomique. Il y a toujours une énergie libre de nucléation même dans le cas de la croissance d'un cristal sur un substrat de même composition.

Le rôle essentiel joué par le substrat consiste à réduire la barrière de nucléation que représente l'énergie de surface.

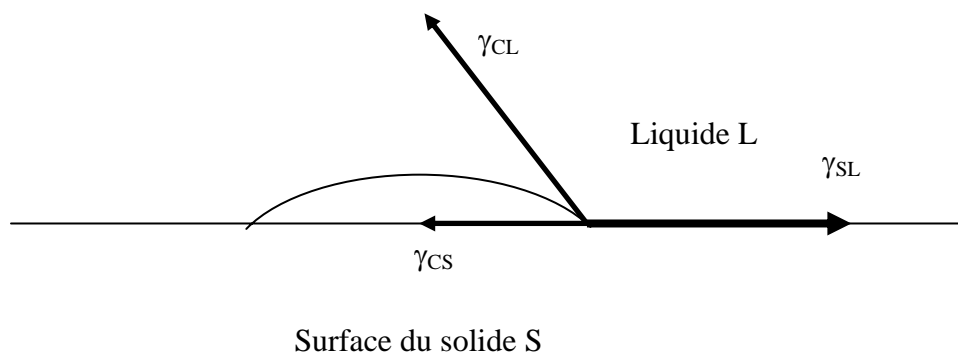


Figure I.13 : Illustration de l'angle de contact θ entre le cristal et le substrat étranger et des différentes énergies interfaciales.

I.3.2.3) La nucléation secondaire.

La nucléation secondaire consiste en la formation de nouveaux nucléi (nucléi secondaires) dans une solution sursaturée contenant déjà des cristaux. Plusieurs sources de nucléation secondaire ont été signalées (Mullin, 1972 ; Nielsen, 1964 ; Heubel, 1963). Cette nucléation secondaire peut être spontanée ou provoquée par les collisions des cristaux entre eux ou contre l'agitateur et les parois du réacteur. La vitesse de production de ces nucléi secondaires dépend aussi de la sursaturation.

La nucléation secondaire est fortement dépendante des conditions de cristallisation, sursaturation, intensité d'agitation, masse et forme des cristaux en suspension.

Après le phénomène de nucléation intervient le phénomène de croissance cristalline.

I.3.3) La cristallisation des phosphates de calcium.

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 I.14**.

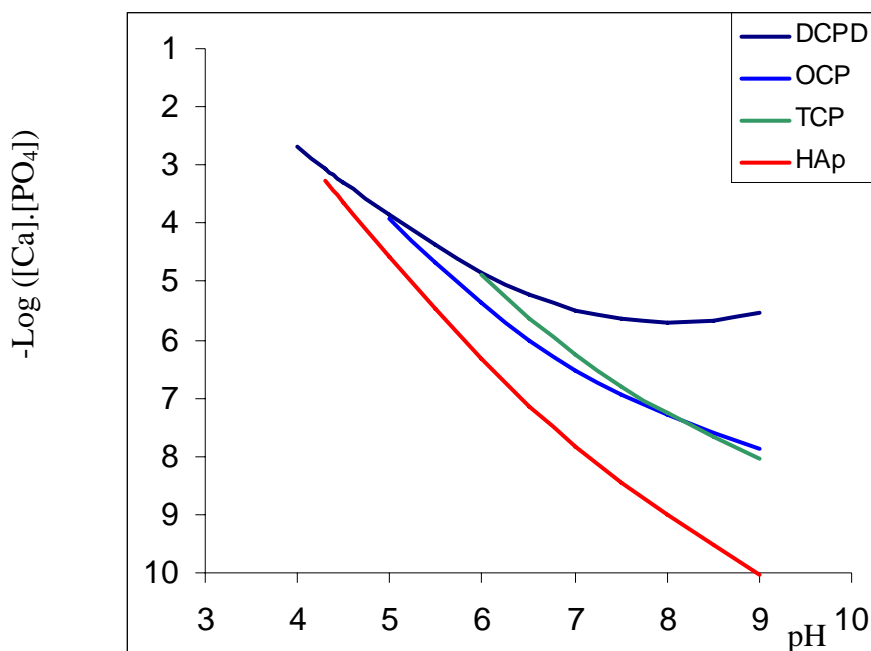


Figure I.14 : Diagramme de solubilité à 25°C de quelques phosphates de calcium en fonction du pH.

Ce diagramme montre que l'HAP est le composé thermodynamiquement le plus stable et le plus insoluble. Ce composé n'existe que dans un domaine de pH compris entre 7 et 11 (domaine d'existence des ions PO_4^{3-}). Dans la nature, le minerai de phosphore se présente en général sous forme de fluoroapatite plus insoluble que l'HAP.

Sur la **Figure I.14**, nous pouvons observer que la solubilité des phosphates de calcium diminue lorsque le pH augmente. Il en est de même pour la température, la solubilité des phosphates de calcium diminue lorsque la température de précipitation augmente ($K_s = 2.2 \cdot 10^{-117}$ à 25 °C et $K_s = 5.5 \cdot 10^{-118}$ à 37 °C (Mc Dowell, 1977) pour l'HAP).

Des protocoles expérimentaux en laboratoire ont été mis au point afin de synthétiser l'HAP. En général, la précipitation se fait à haute température (100°C), à des pH plutôt basiques et pour des sursaturations élevées.

Dans notre travail, nous n'allons pas travailler à une telle température, ni sursaturation, il sera donc difficile de faire précipiter une HAP stœchiométrique. Cependant, pour récupérer un maximum de phosphore présent dans la solution, le phosphate de calcium précipité devra être proche de la composition chimique de l'HAP.

Le pH, la température, la concentration en calcium et phosphate, la force ionique, la présence d'impuretés, interviennent sur la nature des phosphates précipités.

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, comme 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 plutôt 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.

Les phosphates de calcium amorphes peuvent avoir différentes compositions chimiques selon le pH auquel ils ont été synthétisés, ce sont aussi des composés très instables. 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, 1990 ; Seckler, 1996) reportées dans le **Tableau I.8**.

Tableau I.8 : Valeurs des constantes de solubilité de l'ACP trouvées dans la littérature.

Auteur	pKs	Ks
Meyer (1978)	25.2	$63.09 \cdot 10^{-27}$
Seckler (1994)	26.52	$3 \cdot 10^{-27}$
Dean (1999)	26.68	$2.07 \cdot 10^{-27}$
Nancollas (1984)	28.92	$1.2 \cdot 10^{-29}$

Un programme informatique permettant de calculer les valeurs des sursaturations a été mis au point dans un travail antérieur (**Annexe 2**). Il permet, en fonction des constantes de solubilité de l'espèce précipitée considérée, de connaître la concentration de phosphore en

solution à l'équilibre thermodynamique en fonction du pH, de la concentration initiale en réactifs, de la force ionique et de la température (**Tableau I.9**).

Nous avons utilisé ce programme pour calculer les valeurs de la concentration en phosphore à l'équilibre thermodynamique de l'HAP et de deux phosphates de calcium amorphes dont les valeurs du produit de solubilité sont les extrêmes de ceux rencontrés dans la littérature. La quantité de phosphore qui pourrait théoriquement être récupérée en fonction des conditions opératoires est ainsi déterminée.

Tableau I.9 : Valeurs théoriques à l'équilibre thermodynamique de la concentration de phosphore en solution en fonction du pH calculée à l'aide du programme informatique à 20°C.

	[P] ACP1 (mg/L)	[P] ACP2 (mg/L)	[P] HAP (mg/L)
pH	$K_s = 63.09 \cdot 10^{-27}$	$K_s = 1.2 \cdot 10^{-29}$	$K_s = 2.2 \cdot 10^{-117}$
7.5	18.6	0.35	0.0015
8.5	2.17	0.031	0.00006
10.5	0.65	0.009	$4 \cdot 10^{-6}$

Pour les différents pH compris entre 7.5 et 10.5, la formation d'HAP conduit à des teneurs en phosphore très faibles en solution. En revanche, nous pouvons noter que dans le cas où une forme amorphe est obtenue, les valeurs à l'équilibre sont très différentes en fonction du produit de solubilité considéré. Les concentrations en phosphore peuvent être supérieures aux valeurs souhaitables en solution (<1mg/L).

I.4) La méthode et le procédé choisis.

L'industrie du phosphore est maintenant convaincue que la récupération du phosphore et le recyclage sont des voies incontournables (CEEP Phosphate4, 1998). Les procédés existants doivent être améliorés pour les rendre plus attractifs économiquement.

Un des objectifs fixé par la CEE est de réutiliser 25% du phosphore récupéré d'ici 2010 (CEEP Phosphate3, 2001).

La Directive 91/271/EEC va sûrement être modifiée et imposer la récupération du phosphore dans toutes les stations d'épuration, ainsi que limiter les apports dans les champs. Là où l'élimination du phosphore est obligatoire, la récupération du phosphore sera une alternative économique attractive.

En pratique la récupération doit être une option économique dans le cadre de grandes zones urbaines ou industrielles. Dans les zones rurales, l'épandage des boues sera probablement toujours la meilleure option pour recycler les nutriments.

Les coûts sont imposés par le dispositif utilisé (l'incinération est un procédé plus onéreux que l'épandage dans les champs) (CEEP Phosphate2, 1998). L'industrie du traitement de l'eau adoptera à priori le procédé le moins onéreux.

Les industriels sont persuadés que dans le futur, 25% du phosphore utilisé dans les détergents seront récupérés dans les stations d'épuration. Un partenariat sera nécessaire entre les industriels du phosphore et les industriels du traitement de l'eau pour ouvrir de nouveaux marchés. Par dessus tout, la participation de l'Etat et de l'Europe est nécessaire pour stimuler et faire de la récupération et de la valorisation du phosphore une réalité de demain.

Techniquement le phosphore peut être récupéré (Jeanmaire, 2001) par précipitation ou cristallisation quand :

- la concentration en phosphore dans l'effluent est supérieure à 10 mg/L
- l'effluent a une faible teneur de matière en suspension (<200mg/L) pour éviter la présence de trop d'impuretés dans le phosphore récupéré.

Mais il faut :

- un rapport molaire pour les réactifs adapté pour la formation du composé recherché.
- créer une augmentation de pH pour une meilleure insolubilité des phosphates de calcium.

Les deux formes sous lesquelles le phosphore est actuellement récupéré sont la struvite et les phosphates de calcium (CEEP Phosphate2, 1998).

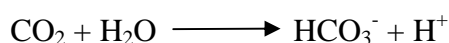
I.4.1) La récupération sous forme de struvite.

La struvite est un composé de formule chimique $\text{NH}_4\text{MgPO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$. Il contient à la fois les ions PO_4^{3-} et les ions NH_4^+ nécessaires tous deux à la croissance des plantes. La struvite peut donc être considérée comme un composé fertilisant (Scherer, 2002). Elle a prouvé son efficacité dans des sols de pH compris entre 5,5 et 6,5. Faire précipiter la struvite permet d'éliminer à la fois le phosphore, l'azote (sous forme ammoniacal) et le magnésium présents dans les eaux à traiter. Très souvent, la struvite précipite spontanément dans les

canalisations entraînant l'obturation. La struvite est un excellent fertilisant (CEEP Phosphate2, 1998) mais elle est très peu utilisée par les industriels du phosphore en général parce qu'elle est difficilement retransformée par la suite pour des applications autres que les engrais.

Les procédés de précipitation existants sont des procédés en lit fluidisé solide – liquide ou des procédés en cuve agitée. Au Japon, la précipitation de la struvite a été testée dans un pilote de traitement de boues (Yoshino, 2002). Pour avoir une bonne performance du procédé, il est nécessaire d'optimiser à la fois les phénomènes de nucléation et de précipitation en optimisant le temps de contact dans le réacteur entre la suspension et les particules supports ainsi que le choix de la nature des particules supports.

La présence de certains éléments diminue le rendement de précipitation, comme par exemple la présence de carbonates solubles dans l'eau, connue pour être un obstacle majeur. Plus il y a de CO₂ et plus la solubilité de la struvite augmente, celle-ci est liée à la présence de carbonates qui se forment par la réaction chimique suivante :



Le pH de la solution diminue, ce qui augmente la solubilité de la struvite.

Il existe des problèmes liés à la présence de produits organiques dissouts. Ceux-ci ont été éliminés en calcinant le produit final. A GREESTMERAMBATCH, le Crystallactor Process (Giesen, DHV) est composé d'un lit fluidisé où ont été introduites des particules de 5 calcites différentes. Les carbonates sont éliminés par une pré acidification avant passage dans la colonne. Les expériences se sont déroulées avec des eaux de concentrations égales à 10 mg/L en entrée. La concentration a été réduite considérablement à 4 mg/L et même 2 mg/L avec un temps de rétention plus long. Le procédé en lit fluidisé compact, développé par DHV Crystallactor, permet d'obtenir des particules supports enrobées du précipité avec peu d'impuretés et peu d'eau (Giesen, DHV). Ainsi, les particules supports peuvent être réutilisées plus facilement.

Un procédé de récupération de la struvite (Adnan, 2003), qui utilise la technique de fluidisation liquide-solide, a été développé au Canada, avec un système de recirculation et des diamètres de colonne de plus en plus grand au fur et à mesure que la suspension monte. Ce système permet de diminuer le nombre de fines particules qui s'échappent de la colonne en diminuant la vitesse d'ascension. La précipitation du phosphore est optimale à pH 7,3 et pour un rapport atomique Mg/P élevé. Lorsque ce rapport Mg/P est égal à 1,4, la même efficacité

est obtenue à pH 7,8. L'inconvénient d'ajouter du magnésium en excès est de risquer une précipitation ultérieure de la struvite ou d'un autre composé dans les canalisations.

I.4.2) La récupération sous forme de phosphate de calcium.

Un des principaux procédés utilisés pour récupérer le phosphore sous forme de phosphate de calcium est le lit fluidisé (Seckler, 1994). Le phosphore est récupéré sous forme d'un phosphate de calcium amorphe (ACP) déposé sur des particules de sable la plupart du temps. Selon la nature du matériau constituant les particules supports introduites dans la colonne de fluidisation, le précipité formé aura une plus ou moins grande affinité avec la surface de ces particules. Des paramètres tels que le pH et la température du milieu peuvent intervenir aussi. Des travaux ont été réalisés (Kaneko, 1972) avec différents matériaux supports : phosphate naturel (P_2O_5 34%, CaO 46%, CO_2 5%), noir d'os (noir d'animal, P_2O_5 34%, CaO 45%, C 10%, CO_2 5%), scorie de magnésie (MgO 95%, CaO 5%), hydroxyde de zirconium ($ZrO(OH)$ 100%), pierre ponce (Al_2O_3 18%, SiO_2 73%), terre colloïdale japonaise (Al_2O_3 39%, SiO_2 38%) et sable. Tous ces matériaux ont été utilisés pour des pH compris entre 8.5 et 9 en lit fluidisé de 2 m de hauteur avec des particules de diamètre compris entre 0.5 et 1mm ; les concentrations en entrée de colonne sont fixées à 35 mg/L de P et 50 mg/L de Ca^{2+} (grande consommation de réactifs). L'hydroxyde de zirconium présente une bonne réactivité de surface, mais sa faible résistance à l'écrasement réduit son utilisation. La pierre ponce n'a pas une bonne réactivité par rapport aux scories de magnésium ou aux phosphates naturels. Les phosphates naturels et le noir d'os sont affectés par la présence de carbonates en milieu basique, ce qui réduit considérablement leur réactivité. Joko (1984) a obtenu de bons résultats en lit fluidisé avec le phosphate naturel. Monberg (1992) a montré, dans une étude comparative, que l'utilisation de sable comme matériau support du précipité présente des avantages liés à un retraitement facile afin de valoriser le phosphore déposé. D'autres auteurs, dont Angel (1999), proposent l'utilisation de l'oxyde de magnésium (MgO), moins soluble que $Ca(OH)_2$. Ce matériau possède un double intérêt : son efficacité n'est pas altérée à des pH basiques et il peut être directement réutilisé par la suite comme fertilisant. D'après ces études, les matériaux les plus utilisés sont le sable et l'oxyde de magnésium. Le matériau choisi doit présenter une affinité de surface avec le précipité formé et les ions présents en solution.

Après précipitation d'ACP à des pH supérieurs à 7, en utilisant le procédé en lit fluidisé constitué de particules de sable, Seckler (1994) a obtenu un rendement de déphosphatation égal à 80% à pH 7.5. Ce procédé en lit fluidisé est développé par l'entreprise

DHV Crystallactor qui préconise, lors du traitement chimique tout comme pour la précipitation de la struvite, d'éliminer les carbonates avant la précipitation et de travailler à des pH supérieurs à 10 pour rejeter une quantité de phosphore inférieure à 0.5mg/L. Les conditions optimales, pour une élimination efficace du phosphore, en respectant la norme européenne actuelle, sont une précipitation à un pH supérieur à 9.5 et l'addition de calcium dans des quantités supérieures à la stœchiométrie de l'HAP (rapport atomique Ca/P de mélange supérieur à 1.67).

Le paragraphe suivant présentera, après une analyse critique des travaux présentés ci-dessus, le choix de la méthode de travail.

I.4.3) La méthode de travail.

A partir des considérations que nous avons présentées nous avons fait un choix pour le développement de méthodes de récupération du phosphore dans des effluents, agricoles, urbains ou industriels.

Tout d'abord, nous avons examiné exclusivement le cas de la précipitation de phosphates de calcium afin d'obtenir un produit immédiatement réutilisable par toutes les industries du phosphore. Les résultats précédents, en particulier ceux de Seckler (1994), ont mis en évidence l'intérêt de la méthode en lit fluidisé. Nous étudierons particulièrement cette méthode. Cependant, tant pour des raisons de compréhension des phénomènes physico-chimiques que pour des utilisations ponctuelles dans des petites entreprises, nous avons aussi étudié le cas de la précipitation en système discontinu en cuve agitée.

La présence de cristaux favorise la croissance cristalline : il nous est donc apparu intéressant d'utiliser des phosphates de calcium de type apatitique qui peuvent servir à la fois de germe de précipitation mais aussi de particules support dans un lit fluidisé. Notre choix s'est porté sur l'HAP de synthèse. De plus, ce choix évitera par la suite d'avoir à séparer le dépôt du support pour une utilisation dans le circuit industriel.

Certains éléments naturellement présents dans les effluents sont connus pour avoir des effets inhibiteurs de croissance sur les phosphates de calcium, par exemple le magnésium empêche la transition de la phase OCP vers la phase HAP plus stable thermodynamiquement. En général, la concentration d'inhibiteur atteint une valeur critique à partir de laquelle la croissance est complètement stoppée. Des réactions de compétition entre différentes espèces peuvent aussi diminuer le rendement de déphosphatation, par exemple en présence d'ions métalliques (Fe, Al, Cd, Pb ...). Ce travail étant en partie fondamental nous avons utilisé

initialement un effluent synthétique ne contenant que du phosphore ; par la suite, en fonction des résultats obtenus nous avons chargé cet effluent avec d'autres éléments : magnésium, composés organiques, ... afin de se rapprocher d'un effluent naturel.

CHAPITRE II : LE PROCEDE EN LIT FLUIDISE D'HAP

Ce chapitre est consacré à l'étude de la valorisation du phosphore par le procédé en lit fluidisé d'HAP. Dans ce chapitre nous allons étudier les effets des différents paramètres opératoires sur les paramètres physico-chimiques de l'effluent, du procédé et du solide. Dans la dernière partie du chapitre nous essaierons d'émettre des hypothèses de mécanismes réactionnels susceptibles de se produire dans le lit fluidisé en fonction des conditions opératoires.

II.1) Généralités sur la fluidisation.

La « fluidisation » consiste à faire circuler une phase fluide (un gaz ou un liquide) à travers un lit de particules, pour les mettre en suspension. Le terme **fluidisation** vient du fait que la suspension liquide/solide ou gaz/solide est amenée dans un état semblable à celui d'un fluide. Un objet peut être plongé dans le lit fluidisé sans rencontrer une résistance particulière de la suspension, comme dans le cas d'un fluide. Cet état est dû au fait que les forces de frottement particule/particule sont généralement négligeables (exception faite des poudres cohésives) bien que les particules soient relativement libres de leurs mouvements. Cette technique de mise en contact présente un certain nombre d'avantages qui sont à la base de son véritable développement dans les années 1950. Les principaux avantages sont :

- une parfaite homogénéisation au sein de la suspension, que ce soit en température, ou en concentration et en distribution des particules
- un bon coefficient de transfert entre les différents éléments du lit
- un fonctionnement en mode opératoire discontinu ou continu
- la vidange et le nettoyage très faciles.

Le lit fluidisé présente quelques inconvénients :

- le phénomène d'attrition des particules supports par frottement permanent entre elles est possible dans certaines conditions, ce qui cause une diminution progressive de la taille des particules d'une part et la formation de fines susceptibles de s'échapper de la colonne d'autre part
- l'apparition de phénomènes de ségrégation dans des conditions particulières.

Pour un lit de particules donné, l'état de la suspension change en fonction de la vitesse de fluidisation. En augmentant de façon progressive le débit de fluidisation (en pratique, on

utilise la notion de **vitesse de fluidisation** qui correspond à la vitesse en fût vide), on observe les phénomènes suivants :

- aux très faibles vitesses du fluide, les particules sont immobiles, aucune fluidisation ne se produit
- à une vitesse U_{mf} , appelée vitesse minimale de fluidisation, les particules bougent légèrement et se mettent en suspension. La suspension reste homogène sous cette condition
- au fur et à mesure que la vitesse de fluidisation augmente, l'agitation de la suspension devient de plus en plus violente. Cette agitation est produite par le flux ascendant, elle peut devenir turbulente lorsque la vitesse de fluidisation est trop élevée
- quand on dépasse la vitesse terminale de chute libre des particules (U_t), celles-ci quittent le lit fluidisé avec le courant ascendant.

Les différents paramètres qui caractérisent le lit fluidisé sont la porosité ou taux d'expansion noté ε dont l'expression générale est : $\varepsilon = 1 - \frac{M}{\rho_s * S * h}$ (1) avec M : masse de particules introduites, ρ_s : masse volumique des particules supports, h : hauteur de lit, la vitesse minimale de fluidisation et la vitesse terminale.

La vitesse minimale de fluidisation peut être obtenue par la loi d'Ergun : (Kunii, 1991.)

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p \rho_l U_{mf}}{\mu_l} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf}) d_p \rho_l U_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \mu_l} = \frac{d_p^3 \rho_l (\rho_s - \rho_l) g}{\mu_l^2} \quad (2)$$

avec ε : taux d'expansion du lit fluidisé (égal à 0.4 au minimum de fluidisation lorsque les particules sont supposée sphériques)

d_p : diamètre des particules supports ; dans notre étude, les particules fluidisées sont considérées sphériques et possèdent un diamètre moyen de $300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

ρ : masse volumique. Si le liquide est de l'eau, $\rho_l = 1000 \text{ kg/m}^3$, si le solide considéré est de l'HAP, $\rho_s = 2700 \text{ kg/m}^3$

U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation (m/s)

μ_l : viscosité du liquide. Pour l'eau, $\mu_l = 0.001 \text{ Pa/s}$ à 20°C

La vitesse minimale de fluidisation de particules d'HAP de 300µm de taille moyenne est donc égale à $1.8 \cdot 10^{-3}$ m/s (**Annexe 3**).

Le calcul de la vitesse maximale de fluidisation utilise l'équation donnant la vitesse terminale de chute de particules sphériques :

$$U_t = \left[\frac{4d_p(\rho_s - \rho_l)g}{3\rho_l C_d} \right]^{1/2} \quad (3) \text{ valable pour } 0.4 \leq Re_p \leq 500 ; C_d = 10Re_p^{-0.5}$$

avec C_d : coefficient de traînée

$$Re_p : \text{nombre de Reynolds } Re_p = \frac{d_p \cdot U \cdot \rho_l}{\mu_l} \quad (4)$$

Dans notre cas, Re_p (nombre de Reynolds de la particule) est égal à 7.6 et $U_t = 0.035$ m/s.

Ces calculs préliminaires permettent de déterminer la plage possible de vitesse de fluidisation U comprise entre $U_{mf} < U < U_t$ et donc le débit de circulation de l'eau. Dans notre cas, pour un diamètre de colonne fixé, compte tenu des valeurs des vitesses minimale et maximale de fluidisation, du diamètre des particules d'HAP, nous avons choisi un diamètre de colonne de 5cm, ce qui correspond à un débit minimum de fluidisation de 13L/h et un débit maximum de fluidisation de 250L/h. Cela permet de travailler avec une cuve contenant 1000L d'effluent à traiter sur une durée pouvant aller jusqu'à 10h.

Dans notre étude, des particules dites « supports » seront fluidisées par l'effluent à traiter. Le phosphore contenu dans l'effluent sera transformé en phosphate de calcium par précipitation en milieu basique par l'ajout de deux solutions, l'une de chlorure de calcium et l'autre d'hydroxyde de potassium, à la base du lit fluidisé. La réaction chimique mise en œuvre, en considérant que le précipité est de forme apatitique, est la suivante :



La présence de particules support dans le réacteur augmente la vitesse de nucléation du phosphate de calcium et permet de recueillir le précipité, puisque le phosphate de calcium peut dans certaines conditions se former ou se déposer sur les particules supports.

Le schéma de principe du procédé est donné sur la **Figure II.1**. Nous pouvons noter que les fines particules de phosphate de calcium n'ayant pas été retenues par le lit fluidisé

sont récupérées dans un décanteur positionné à la sortie du lit. Une description détaillée du pilote est fournie au paragraphe II.2.2.

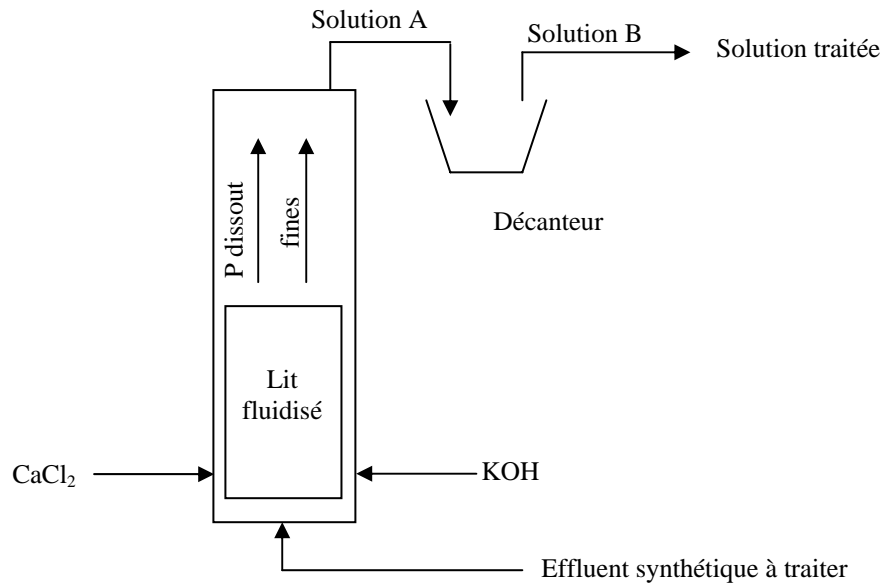


Figure II.1 : Représentation schématique simplifiée du lit fluidisé.

Dans le cas d'une expérimentation de cristallisation en lit fluidisé, qui est le cas de notre étude, le lit fluidisé, outre les avantages déjà donnés précédemment, présente les avantages suivants :

- le risque de colmatage du lit lié à l'agglomération de particules supports entre elles est évité
- la surface disponible de contact entre le fluide et la phase solide est grande, ce qui permet de travailler avec un réacteur de faible dimension
- le diamètre des particules supports peut doubler avant qu'elles soient retirées de la colonne.

II.2) Les conditions opératoires du procédé en lit fluidisé d'HAP.

II.2.1) Le choix des paramètres expérimentaux.

Le pilote en lit fluidisé utilisé au cours de nos expériences a été dimensionné lors d'une étude antérieure effectuée au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse et utilisé par Monstastruc (thèse de Doctorat, 2003). L'objectif du travail précédent était essentiellement de montrer la faisabilité de la technique de précipitation de phosphate de calcium en lit fluidisé sur des particules « supports » de sable et de déterminer le dimensionnement optimal en fonction des conditions opératoires de ce lit en envisageant lors de simulation du procédé, différents scénarios d'agencement. Dans ce travail, nous avons utilisé le dispositif expérimental en modifiant la nature des particules supports.

II.2.1.1) Les paramètres concernant le procédé.

Le choix du matériau constituant le lit fluidisé.

Dans le travail présenté, le choix du matériau constituant les particules supports s'est orienté vers une hydroxyapatite synthétique (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) de qualité pharmaceutique et fournie par la société TEKNIMED. Ce choix a été fait avec un double intérêt : chimiquement, il est plus facile de déposer un phosphate de calcium sur un phosphate de calcium à cause de l'affinité entre composés de même nature et économiquement, le composé formé pourra être utilisable en l'état par les industriels du phosphore quel que soit le domaine d'application. Avant leur introduction dans la colonne, les particules d'HAP ont subi un prétraitement afin d'améliorer leur réactivité de surface. Les particules ont d'abord été calcinées à 900°C pendant 10h, puis broyées et tamisées pour obtenir des particules de taille comprise entre 200 et 400µm (distribution de taille : 10% inférieure à 200µm, 88% comprise entre 200µm et 400µm et 2% supérieure à 400µm). Par la suite ces particules ont été lavées dans de l'eau de chaux avant d'être rincées avec de l'eau désionisée et séchées dans une étuve. 450g de ces particules sont ensuite introduites dans la colonne à chaque manipulation. Elles sont récupérées à la fin de chaque expérimentation avant d'être réutilisées en partie pour la suivante (450g uniquement). Leur densité apparente est égale à 2.7, la densité de l'HAP étant de 3.4, nous pouvons calculer le degré de porosité qui est égal à 0.2. D'après le diagramme de Geldart (Technique de l'ingénieur, J 3 390 3), nous avons vérifié qu'en

fonction du diamètre choisi et de la densité des particules d'HAP, celles-ci sont facilement fluidisables. Les particules supports introduites sont de formes assez régulières (**Figure II.2**).

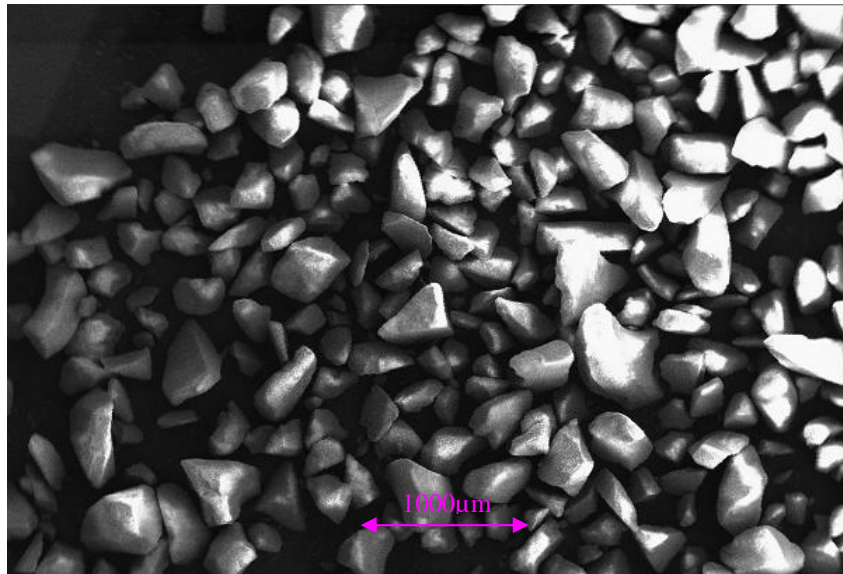


Figure II.2 : Image obtenue par Microscopie Electronique à balayage des particules de départ.

Le dimensionnement de la colonne.

Le choix de la hauteur de la colonne (2m) ainsi que de son diamètre (5cm) a été fait de manière à travailler avec des quantités de consommables gérables au laboratoire. Le pilote utilisé, dimensionné et mis au point par L. Montastruc (2003) comportait un lit constitué de 1kg de particules de sable de granulométrie comprise entre 200 μ m et 400 μ m.

Nous avons choisi d'introduire des particules supports de même diamètre, compte tenu du diamètre de la colonne et de la densité des particules supports d'HAP introduites (2.7), proche de celle des particules de sables (2.4). Le débit de l'effluent a été choisi égal à 40L/h (vitesse supérieure à la vitesse minimale de fluidisation). La quantité de particules supports introduites dans le lit a été choisie égale à 450g afin de ne pas dépasser une hauteur de lit égale à 1m et afin d'éviter que les particules soient entraînées par le flux ascendant. En effet, les particules d'HAP sont de même taille et de même densité que le sable mais leur arrangement au repos dans la colonne est différent. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : la porosité des particules d'HAP, les agglomérats plus ouverts (les particules d'HAP ont tendance à flotter), les charges de surfaces ou encore un coefficient de traînée différent.

II.2.1.2) Les paramètres physico-chimiques.

Le choix de la concentration en phosphore et du pH de l'effluent.

Différents travaux ont été réalisés sur des effluents ayant des concentrations en phosphore comprises entre 5 et 100mg/L. Le procédé en lit fluidisé a été défini comme intéressant économiquement pour le traitement d'effluents ayant une concentration supérieure à 10mg/L (Brett et al., 1997). Les rejets industriels ont une teneur en phosphore maximale autorisée, avant d'être traités dans une station d'épuration, de 50mg/L (Arrêté du 2 février 1998). Nous avons décidé d'utiliser cette concentration pour travailler sur ce type d'effluent. La valeur moyenne du pH d'un effluent est de 5.5, mais peut varier selon le type d'effluent entre 4.5 et 8.5. Dans notre étude, dans un souci d'économiser la quantité de KOH à ajouter pour obtenir un pH dans la colonne compris entre 7.5 et 10.5, le sel choisi est le K_2HPO_4 qui est le phosphate de potassium le plus basique. Le pH de l'effluent est alors égal à 8.5.

Le choix des concentrations des réactifs introduits dans la colonne.

Pour maîtriser à la fois le pH de la solution et la quantité de calcium nécessaire à la précipitation, deux alimentations distinctes en réactifs, l'une contenant la base, et l'autre la source en calcium, sont placées à la base du lit fluidisé (**Figure II.3**). L'apport des réactifs se fait en une seule fois à la base de la colonne.

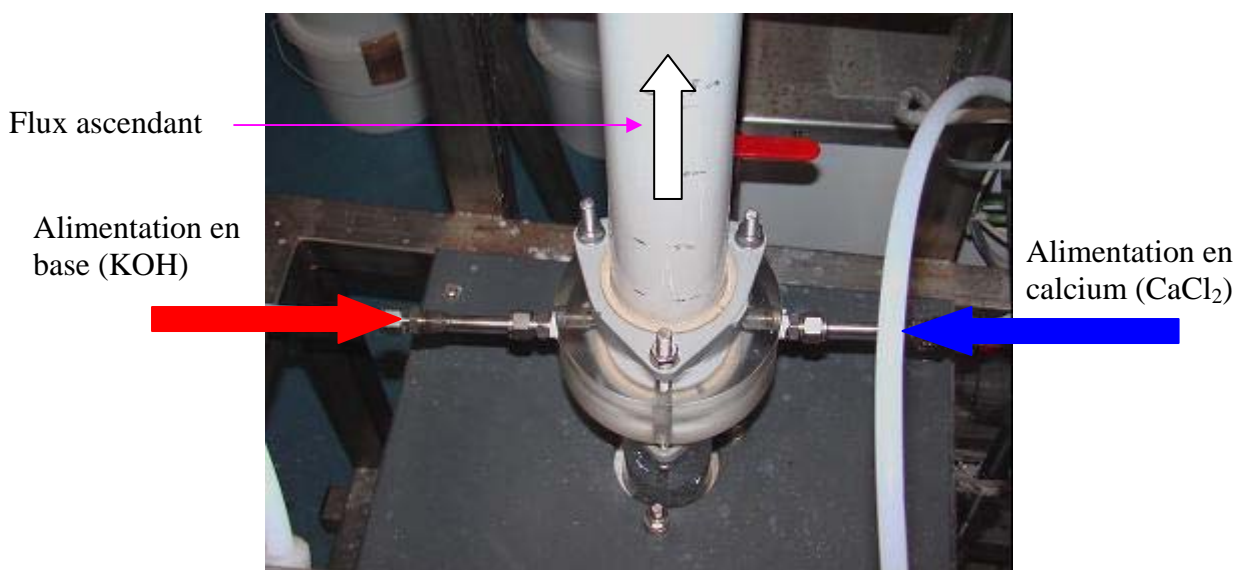


Figure II.3 : Photo de la zone de mélange à la base de la colonne au lieu d'injection des réactifs.

La source de calcium est une solution de CaCl_2 (la concentration est donnée dans le **Tableau II.2**). Les ions OH^- nécessaires pour maintenir la solution au pH désiré sont fournis par une solution de KOH (la concentration est donnée dans le **Tableau II.2**), l'hydrodynamique du lit est assurée par l'effluent liquide. Pour ne pas perturber cette hydrodynamique, il est nécessaire de travailler avec des débits d'injection des réactifs complémentaires faibles (solution de KOH , solution de CaCl_2) et donc d'utiliser des solutions de forte concentration par rapport à l'effluent.

La concentration de la solution basique est adaptée en fonction du pH de l'effluent à traiter et du pH souhaité dans la colonne. Celui ci est mesuré en haut de colonne. Nous avons préalablement vérifié que le pH est constant tout au long de la colonne, à l'exception très localisée du lieu d'injection des réactifs où il peut être différent. Nous avons décidé de travailler dans un domaine de pH compris entre 7.5 et 10.5 parce que nous souhaitons précipiter un phosphate de calcium proche de l'HAP qui cristallise en milieu basique.

Le rapport atomique Ca/P correspondant à la précipitation de l'HAP stœchiométrique est de 1.67. Le calcium est ajouté en excès pour déplacer les équilibres chimiques vers la consommation de phosphore. Des rapports atomiques Ca/P égaux à 2 et 3 ont été choisis pour que les réactifs soient introduits en excès mais dans des quantités qui restent raisonnables d'un point de vue industriel.

Le choix de la température de l'effluent.

L'effluent contenu dans la cuve de stockage est à température ambiante (20°C). Avant d'être injecté dans la colonne, l'effluent passe dans un serpentin plongé dans un liquide caloporteur. Ce système permet de régler la température d'entrée de l'effluent dans la colonne dans une plage de 5°C à 80°C. Dans notre étude, deux températures ont été testées : 20°C qui est la température ambiante et la température moyenne de traitement d'un effluent, et 35°C parce que nous avons vu dans le premier chapitre que les phosphates de calcium ont une solubilité rétrograde et que cette température est facilement accessible à l'échelle industrielle.

II.2.2) La description du pilote.

Le procédé utilisé est basé sur la précipitation du phosphore par ajout de calcium en milieu basique afin de précipiter un solide peu soluble. Le phosphate de calcium que l'on souhaite précipiter peut se former spontanément à la base du lit ou/et sur les particules supports présentes. Les particules précipitées les plus petites qui ne sont pas retenues dans le

lit sont entraînées par le courant ascendant et s'échappent de la colonne ;elles seront appelées par la suite « fines », et sont séparées de l'effluent final dans un décanteur placé en sortie de colonne. La quantité de phosphore en sortie de lit (solution A) est égale à la quantité de phosphore encore présente dans la suspension (solution + fines). La quantité de phosphore en sortie de décanteur (solution B) est égale à la quantité de phosphore encore présente en solution après précipitation et filtration. Le schéma général est expliqué par les **Figure II.4** et **II.5**.

Une pompe type moineau permet d'alimenter le pilote en solution à traiter (effluent synthétique) pour des débits variant de 10 à 100L/h. Cette pompe est adaptée pour des solutions contenant des matières en suspension dans le cas d'une recirculation ou de la présence de particules solides dans la solution à traiter. Un échangeur, placé entre la pompe et la colonne, permet de maintenir une température du fluide constante à l'entrée du lit. Une mesure de débit fiable est garantie par l'intermédiaire d'un débitmètre électromagnétique (qui calcule le débit en fonction de la masse et non du volume, d'où une certaine influence de la température sur la mesure) placé en sortie de l'échangeur. Les pompes d'alimentation en réactifs (KOH et CaCl₂), appelées respectivement P2 et P3 ont été dimensionnées afin que la somme de leurs débits ne dépasse pas 20% (soit 4L/h chacune) du débit à traiter afin de ne pas perturber l'hydrodynamique du lit. Les bacs d'alimentation et de stockage ont été dimensionnés de façon à avoir une autonomie de fonctionnement de 10h, soit une journée de travail. Le **Tableau II.1** résume l'ensemble des caractéristiques des différents éléments du pilote.

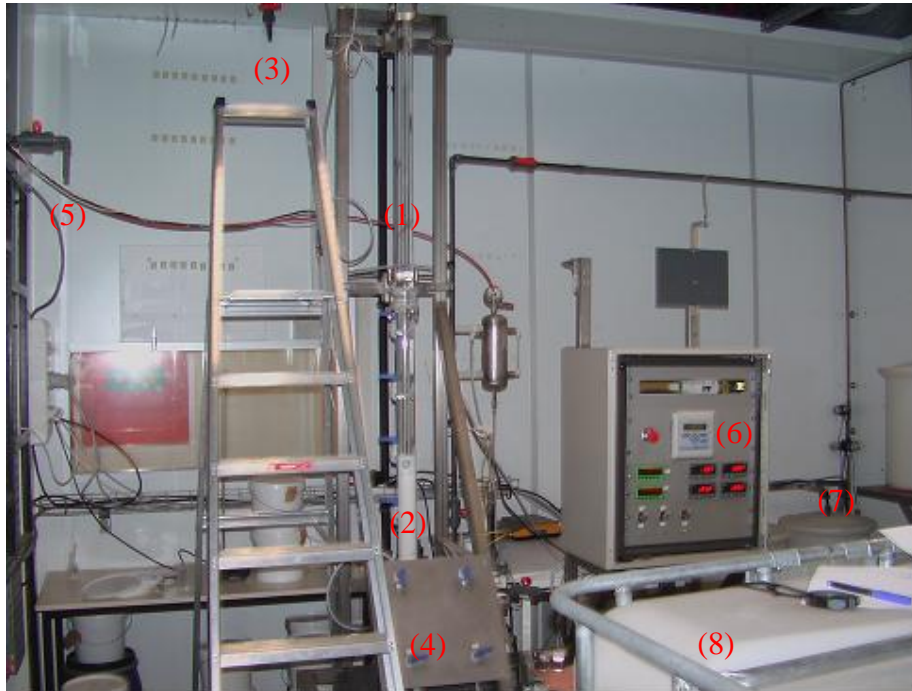


Figure II.4 : Photo d'ensemble du procédé en lit fluidisé (1) colonne de fluidisation, (2) lit fluidisé, (3) récupération des échantillons en sortie de lit, (4) robinets d'ouverture et de vidange des réactifs, (5) robinet de récupération du solide contenu dans le décanteur, (6) console de commande des pompes et de mesure des températures et du pH, (7) bacs contenant les réactifs, (8) cuve contenant l'effluent.

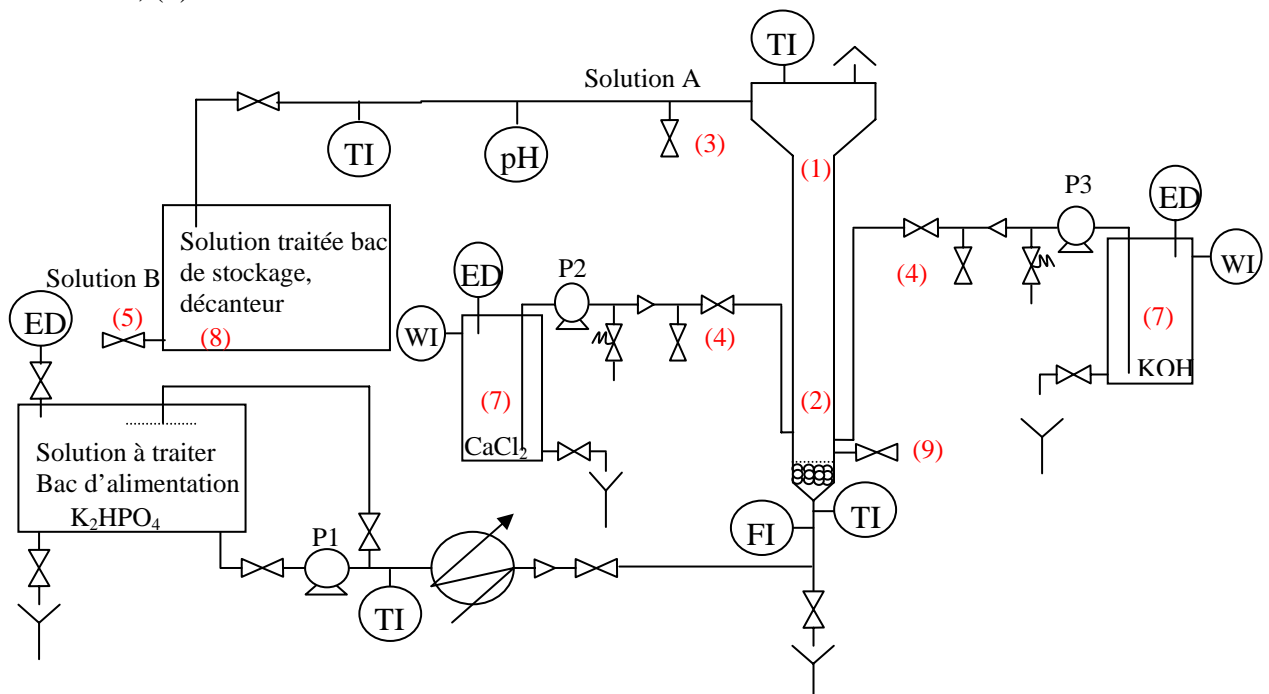


Figure II.5 : Représentation schématique de l'ensemble du lit fluidisé avec : ED : eau désionisée, TI : Indicateur de Température, FI : Indicateur de débit, WI : Indicateur de masse, pH : mesure de pH, les numéros notés de (1) à (8) représentent les mêmes composants que ceux décrits dans la Figure II.4, et (9) représente la vanne de soutirage des particules supports.

Tableau II.1 : Caractéristiques de l'appareillage.

Appareillage	Caractéristiques	Volume, géométrie, débit
Bac d'alimentation (solution à traiter)	Polyéthylène	1000L
Bac d'alimentation (CaCl ₂ , KOH)	Polyéthylène	60L
Pompe P1	Volumétrique (type moineau) avec variateur de fréquence 0-100Hz	0-130L/h
Pompe P2	Volumétrique à engrenage avec variateur de fréquence 0-50Hz	2.5-17L/h
Pompe P3	Volumétrique à engrenage avec variateur de fréquence 0-50Hz	2.5-17L/h
Colonne	Verre	H = 2m, diamètre 5cm

Quatre zones distinctes peuvent être définies dans le pilote : les zones d'homogénéisation, de mélange, de prélèvement et de décantation. La zone d'homogénéisation à la base du lit est constituée d'un lit de billes de verres de 4mm de diamètre disposées sur une hauteur de 20cm. Au dessus de cette couche de billes de verre servant de distributeur de liquide, se situe la couche fluidisée de particules supports. La zone de mélange, située au dessus de la zone d'homogénéisation, caractérise la zone dans laquelle les réactifs sont injectés dans la colonne. Une vanne placée au dessus de la zone d'homogénéisation et au même niveau que la zone de mélange permet de soutirer les particules après chaque expérimentation. Les prélèvements de solution sont effectués toutes les heures en sortie de colonne au niveau du robinet (3) de la **Figure II.4** et **Figure II.5** afin de déterminer la concentration de phosphore dans l'effluent. Le solide déposé au fond du décanteur est soutiré par la vanne (5) de la **Figure II.4**. Les particules constituant le lit fluidisé sont soutirées par la vanne (9) de la **Figure II.5**.

Les solutions de CaCl₂ et de KOH sont préparées à l'aide de réactifs de qualité Normapur dissous dans de l'eau désionisée. L'acheminement de ces solutions s'effectue par l'intermédiaire de deux circuits indépendants et commandés par deux pompes volumétriques P2 et P3.

L'effluent traité 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 entrée et sortie de colonne pour contrôler les variations de température.

II.2.3) Le protocole expérimental.

Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2 : Conditions expérimentales.

Concentration de l'effluent en phosphore	50mg/L
Concentration en KOH	0.01-0.04mol/L
Concentration en CaCl ₂	0.036-0.048mol/L
Débit de l'effluent à traiter	40L/h
Débit de KOH	3.5-4.5L/h
Débit de CaCl ₂	4L/h
Masse de particules supports	450g

La gestion d'une opération peut être décomposée en différentes phases :

- Phase de préparation des solutions (effluent, solution contenant le calcium, solution contenant la base)
- Phase de démarrage (amorçage des différentes pompes, introduction des particules supports dans la colonne)
- Phase de fonctionnement pour atteindre l'équilibre
- Phase d'équilibre atteinte au maximum au bout de 6 heures
- Phase d'arrêt et récupération des solides

II.2.4) Les techniques de caractérisation.

II.2.4.1) Caractérisation de la phase liquide.

La concentration en phosphore des solutions est déterminée par une méthode de spectrophotométrie à l'aide de l'appareil LASA 50 du Dr Lange et de tubes à réactifs

LCK049 (molybdate d'ammonium et vanadate d'ammonium). Cette technique d'analyse permet d'obtenir un résultat immédiat fiable entre 1 et 50mg/L de phosphore en solution.

L'efficacité du procédé est caractérisée sur la **Figure II.6** par le taux de conversion et le rendement du lit fluidisé. Ces deux paramètres sont mesurés toutes les heures lors de l'expérimentation. Dès que leur valeur est stable, celle-ci est reportée dans le tableau des résultats. En général, le taux de conversion se stabilise en même temps que le pH tandis que le rendement se stabilise moins rapidement.

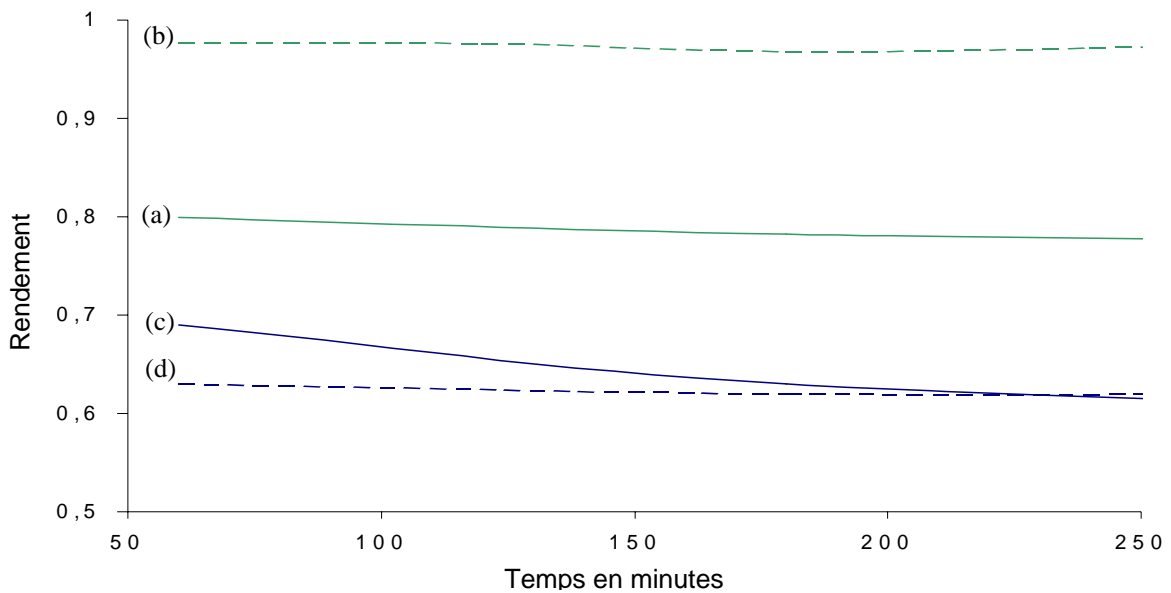


Figure II.6 : Taux de conversion et rendement du lit fluidisé en fonction du temps à 20°C, pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 3, (a) :taux de conversion à pH 7.5, (b) taux de conversion à pH 8.5, (c) : rendement à pH 7.5, (d) : rendement à pH 8.5.

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 piégé dans le lit divisée par la quantité totale de phosphore initiale. Il est mesuré toutes les heures en acidifiant instantanément la solution prélevée en sortie de colonne par ajout d'une goutte d'acide chlorhydrique : le phosphate de calcium précipité sous forme de fines se dissout en milieu acide. Lorsque la valeur du rendement est stable, celle-ci est reportée dans le tableau des résultats.

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 (exprimée en pourcentage). Il est mesuré toutes les heures en filtrant la solution grâce à un filtre millipore de 0.22 μ m directement en sortie de colonne, ceci afin d'éliminer toutes les fines qui

se sont échappées de la colonne. Lorsque la valeur du taux de conversion est stable, celle-ci est reportée dans le tableau des résultats.

L'évolution générale de ces paramètres en fonction du pH est reportée sur la **Figure II.7**.

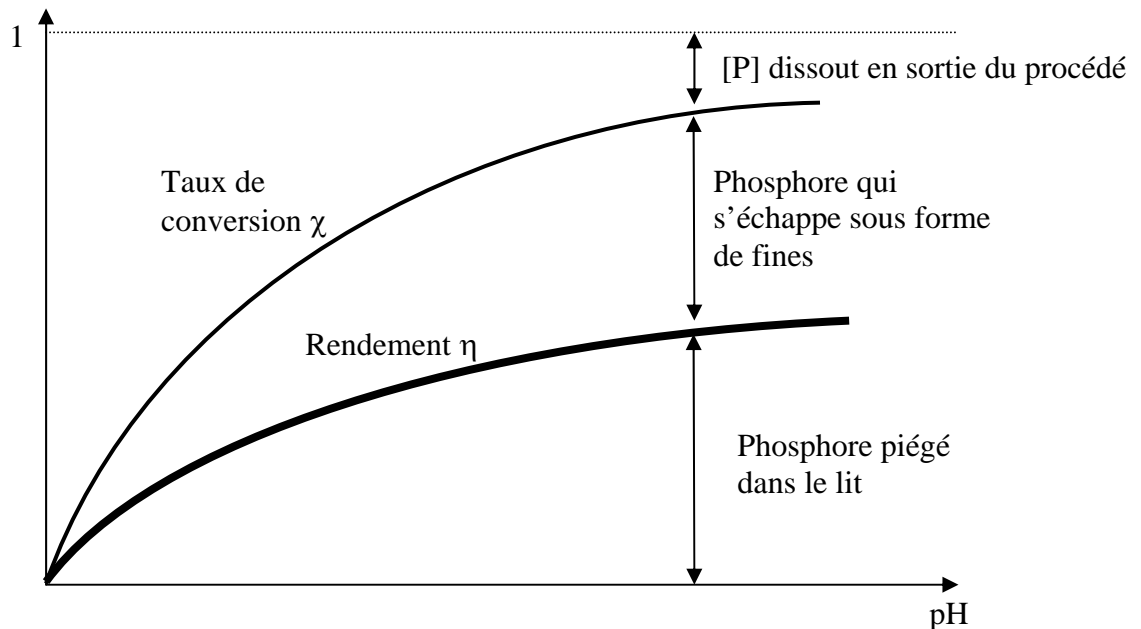


Figure II.7 : Représentation des variations du taux de conversion et du rendement en fonction du pH.

L'expérimentation est considérée en régime stationnaire lorsque le taux de conversion, le pH et le rendement sont stabilisés à une valeur constante. Le taux de conversion ainsi que le pH se stabilisent très vite, après une demi heure environ, contrairement au rendement ou à la hauteur du lit dont la stabilité dépend énormément des paramètres expérimentaux choisis. 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 5h d'expérimentation . La durée d'une expérimentation a donc été fixée à 6h, soit après 1h au moins de stabilité.

L'augmentation de la masse dans le réacteur a pour conséquence une augmentation de la hauteur du lit fluidisé. Pour cette raison, la hauteur du lit fluidisé n'est pas constante en fonction du temps. Dans le **Tableau II.4** sont reportées les hauteurs de lit après 30min puis 6h d'expérimentation.

II.2.4.2) Caractérisation du lit fluidisé.

- La hauteur du lit fluidisé (en cm) est mesurée toute les 30 minutes
- La dimension des particules support est mesurée par tamisage avant la première expérimentation et en fin de chaque expérimentation
- Le taux d'expansion du lit est calculé par la formule : $\varepsilon = 1 - \left(\frac{M}{\rho * A * H} \right)$ avec

ρ = masse volumique des particules constituant le lit fluidisé, A = aire de la section de la colonne M : masse de particules introduites et H = hauteur du lit fluidisé.

II.2.4.3) Caractérisation du solide.

Différentes analyses physico-chimiques ont été effectuées sur le solide récupéré afin de déterminer son état de cristallisation et sa composition chimique par des méthodes décrites dans les **Annexes 4** et **5**. Pour tenter de quantifier un état de cristallisation, il faudrait mettre en place des abaques du composé le mieux cristallisé au plus amorphe. Nous n'avons pas réalisé d'abaques mais nous avons classé les solides du mieux cristallisé, noté ++, jusqu'au moins bien cristallisé noté --. Les solides récupérés sont soit les fines contenues dans le décanteur, soit les fines piégées dans le lit fluidisé, soit les particules supports enrobées. Les fines piégées dans le lit sont récupérées par décantation de la suspension : les plus grosses sédimentent au fond du récipient tandis que les plus fines sont entraînées par le liquide. Ces trois lots sont lavés à l'alcool pour éliminer toute trace d'eau résiduelle et bloquer ainsi toute évolution ultérieure, puis séchés dans une étuve ventilée à 40°C. Les particules supports sont par la suite pesées, tamisées avant d'être réutilisées pour la prochaine manipulation (450g exactement).

Les seuls solides qui ont pu être analysés sont les fines récupérées dans le décanteur ou les fines piégées dans le lit. Le précipité qui s'est aggloméré à la surface des particules supports n'a pas pu être identifié : aucune méthode discriminatoire entre la particule support et le dépôt n'a permis de les dissocier. Toutefois, il n'y a aucune raison de penser que le précipité qui s'est déposé à la surface des particules supports n'ait pas la même composition chimique que le précipité récupéré sous forme de fines.

Les produits solides sont analysés par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER 1600, par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil INEL 120 CPS (λ

= 1.78892Å). Les particules supports ont été observées par Microscopie Electronique à Balayage JEOL (JSM 6400) afin de vérifier l'existence d'un dépôt et d'en mesurer l'épaisseur si possible.

La composition chimique du solide précipité a été déterminée à la fois par dosage chimique (décrit dans l'**Annexe 6**) et par la diffraction des rayons X, (dissociation de l'apatite après calcination à 900°C) à l'aide d'abaques (**Annexe 5**).

II.2.5) Le bilan.

Les paramètres contrôlés directement lors de toutes les expériences sont :

- les pH d'entrée et de sortie de l'effluent
- la température de l'effluent à la base de la colonne
- la hauteur du lit fonction du débit d'injection de l'effluent et des réactifs.

Les mesures effectuées sont :

- la nature et la quantité des particules constituant le lit fluidisé
- la concentration en phosphore (notée [P]) en sortie de lit
- la concentration en phosphore (notée [P]) en sortie de colonne
- la granulométrie, le gain de masse des particules supports
- la composition chimique des fines piégées dans le lit
- la composition chimique des fines récupérées dans le décanteur.

II.3) Les résultats.

Nous décrirons dans cette partie l'ensemble des expériences que nous avons réalisées en lit fluidisé. Des expériences préliminaires ont permis d'optimiser les conditions opératoires. L'influence des paramètres principaux (température, pH, concentration,...) sur les résultats obtenus (rendement, taux de conversion, localisation du précipité etc.) a été ensuite analysée.

II.3.1) Expériences préliminaires.

II.3.1.1) Le mode opératoire.

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler à température ambiante avec une température d'effluent de 20°C, un pH en haut de colonne égal à 7.5, et un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 3. 450g de particules d'HAP (200µm-400µm) prétraitées ont été introduites dans la colonne. Dans tous les cas, la concentration en phosphore dans l'effluent est de 50mg/L. Cette expérience de référence a été répétée plusieurs fois dans le souci de vérifier et d'assurer la reproductibilité du procédé.

II.3.1.2) Les résultats.

Les résultats obtenus ont été reportés dans les **Tableaux II.3** et **II.4** il s'agit de la moyenne des 3 essais répétés.

Tableau II.3 : Résultats concernant les paramètres de l'effluent pour un pH de 7.5, une température de 20°C et un rapport atomique Ca/P dans le mélange égal à 3.

pH	7.5
Taux de conversion χ	80%
[P] rejeté	10mg/L
Rendement η	60%
[P] rejeté en sortie de lit	20mg/L

La quantité de phosphore rejetée après filtration est égale à 10mg/L ce qui correspond à un taux de conversion de 80%. La quantité de phosphore rejetée en sortie de lit est égale à 20mg/L, ce qui correspond à un rendement de lit égal à 60% (**Tableau II.3**). Rappelons que la différence entre la valeur du taux de conversion et la valeur du rendement correspond aux fines qui s'échappent de la colonne.

Tableau II.4 : Résultats concernant les paramètres du lit fluidisé d'HAP pour un pH de 7.5, une température de 20°C et un rapport Ca/P de mélange égal à 3.

pH	7.5
Hauteur de lit en début et en fin de manipulation	104cm 119cm
Taux d'expansion initial final	0.92 0.92
Gain de masse du lit après 6h d'expérimentation	30g
Granulométrie initiale <200µm 200-400µm >400µm	10% 88% 2%
Granulométrie finale <200µm 200-400µm >400µm	28% 65% 7%

La hauteur du lit fluidisé augmente tout au long de l'expérience et a du mal à se stabiliser. Elle est de 104cm en début d'expérience et de 119cm après 6h.

Le taux d'expansion, voisin de 0.9, est élevé par rapport à la valeur correspondant au régime de fonctionnement d'un lit fluidisé constitué de particules de sable qui est de 0.8. De plus il est constant tout au long de la manipulation malgré l'augmentation de la hauteur. En effet la distribution granulométrique à l'intérieur du lit a changé entre le début et la fin de la manipulation et les intervalles interparticulaires du lit sont comblés par les fines piégées entre les particules supports.

L'analyse granulométrique confirme l'augmentation des fines dans le lit. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) (**Figure II.8**), montre une faible augmentation de la taille des particules, donc un faible enrobage.

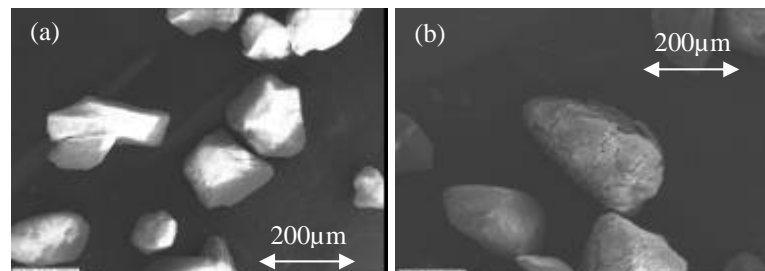


Figure II.8 : Image par microscopie électronique à balayage des particules avant (a) et après (b) expérimentation.

L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure II.9**) montre que le solide qui a précipité présente une structure apatitique, il est assez bien cristallisé, et de rapport atomique Ca/P, déterminé par analyse chimique (**Annexe 6**), égal à 1.49. Ce résultat est en accord avec l'analyse effectuée par spectroscopie infra rouge qui met en évidence la présence après calcination du β TCP et du pyrophosphate sous forme de traces (**Figure II.10**).

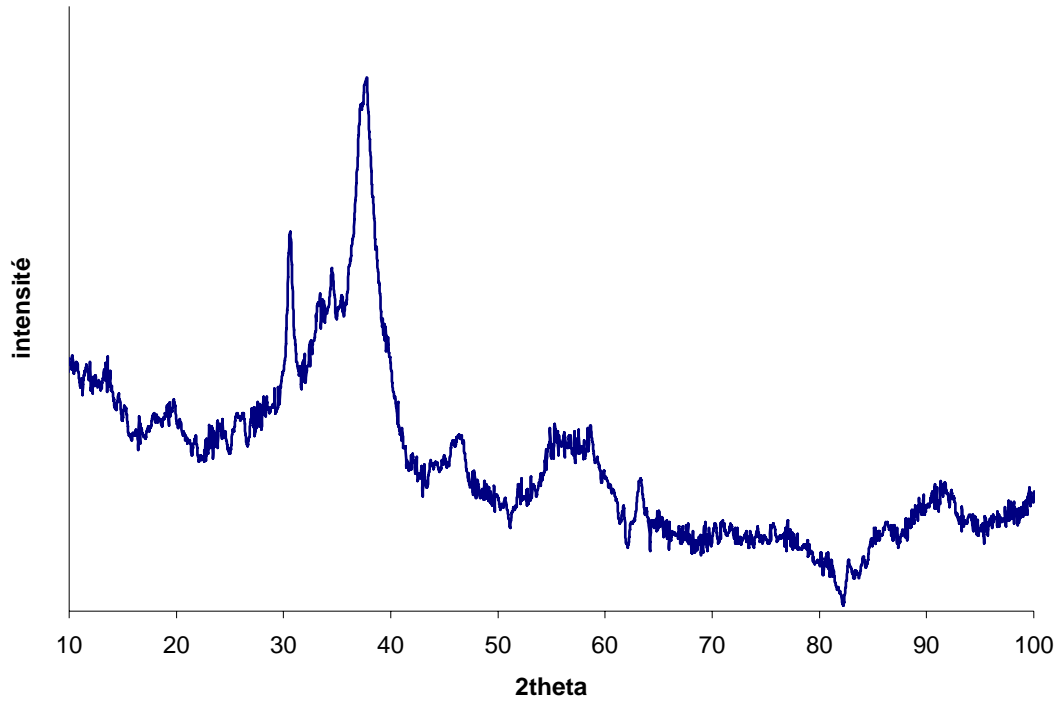


Figure II.9 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide précipité pour un pH de 7.5 et une température de 20°C de structure apatitique notée (+).

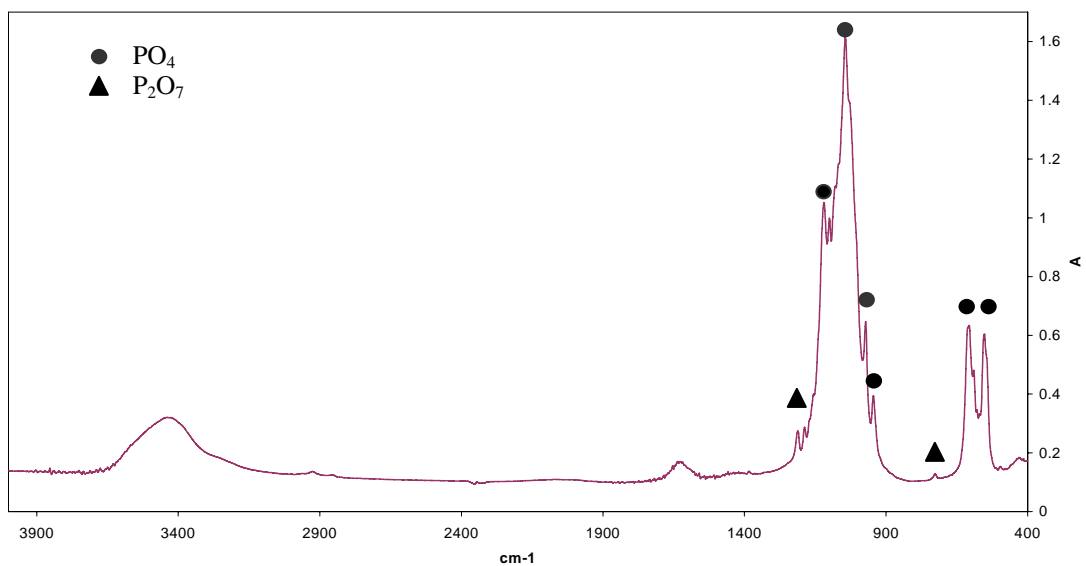


Figure II.10 : Spectre Infra rouge du solide calciné à 900°C.

II.3.1.3) Discussion.

Le taux de conversion est égal à 80%, le rendement du lit est de 60%, c'est à dire qu'une quantité importante de fines s'échappe hors du lit, entraînée par le flux ascendant. Cette mauvaise rétention peut être reliée à une hauteur de lit élevée et donc au taux d'expansion. En effet, un taux d'expansion élevé signifie que les particules supports sont éloignées les unes des autres et donc que le lit fluidisé ne peut pas retenir avec efficacité le précipité. Nous avons observé que les particules du lit ont peu grossi et donc que le précipité s'enrobe peu autour de celles-ci, les fines sont nombreuses dans les espaces inter-particules et sont plus facilement emportées hors de la colonne par le flux ascendant.

La hauteur du lit fluidisé est supérieure à la valeur attendue et obtenue en utilisant des particules de sable. Lorsque les particules support utilisées sont des particules d'HAP, le taux d'expansion est supérieur à 0.9. Une des hypothèses possible est que ces particules possèdent une charge de surface, caractérisée par le potentiel zêta, susceptible de créer des répulsions entre elles ou entre les particules supports et le précipité et cette force supplémentaire n'est pas prise en compte dans la détermination du taux d'expansion.

Le potentiel zeta de l'HAP étant dépendant du pH (Somasundaran, 1984), une série d'expériences a été menée sur des particules support d'HAP en l'absence de phénomène de précipitation en faisant varier à la fois le débit et le pH dans la colonne. La variation de la hauteur du lit en fonction de ces paramètres a été mesurée à 20°C.

Une solution de KOH, dont le pH a été ajusté à 12, est injectée à la base de la colonne avec un débit décroissant de 60L/h à 10L/h. La solution traverse le lit, constitué de 450g de particules d'HAP de granulométrie comprise entre 200µm et 400µm ayant subi le même prétraitement que les particules supports servant lors des expériences. Pour un débit de 60L/h dans la colonne, la hauteur de lit se stabilise au bout de 20 minutes (**Figure II.11**). Puis le débit est diminué, la hauteur se stabilise alors plus rapidement (une mesure de la hauteur est effectuée au bout de 2 minutes 30 secondes et une autre au bout de 5 minutes, si aucune différence n'est constatée, la valeur est retenue) et ainsi de suite jusqu'à un débit de 10 L/h. Ces mêmes expériences ont été réalisées pour des pH compris entre 12 et 7.

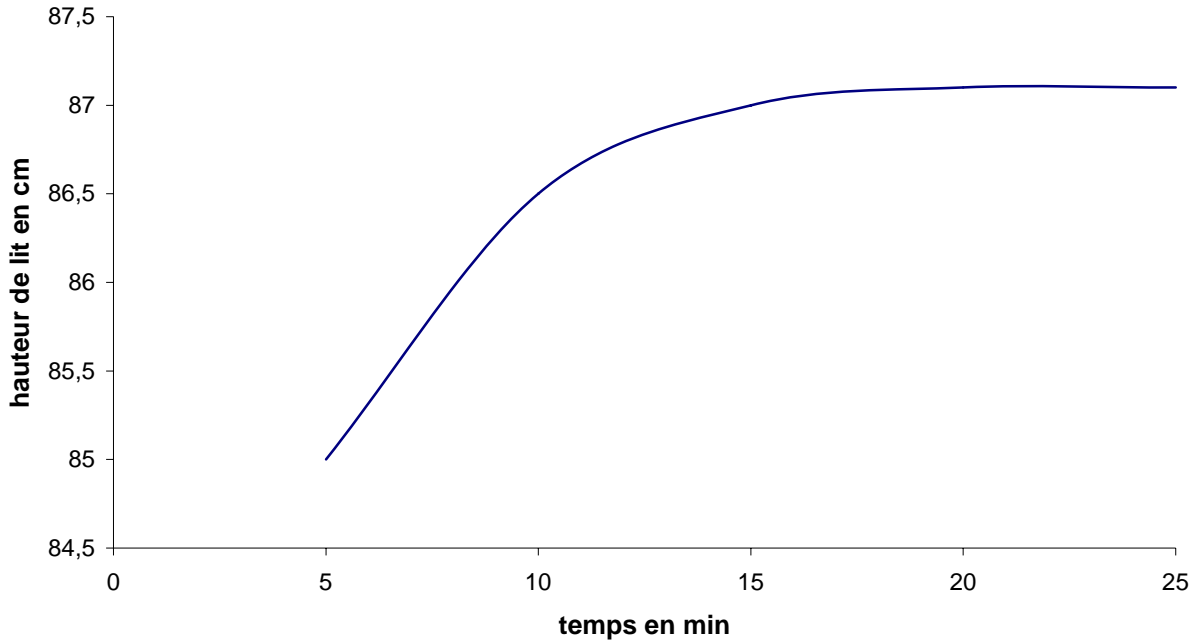


Figure II.11 : Hauteur du lit pour un débit de 60L/h en fonction du temps.

La variation de la hauteur du lit en fonction du pH et du débit est reportée **Figure II.12**

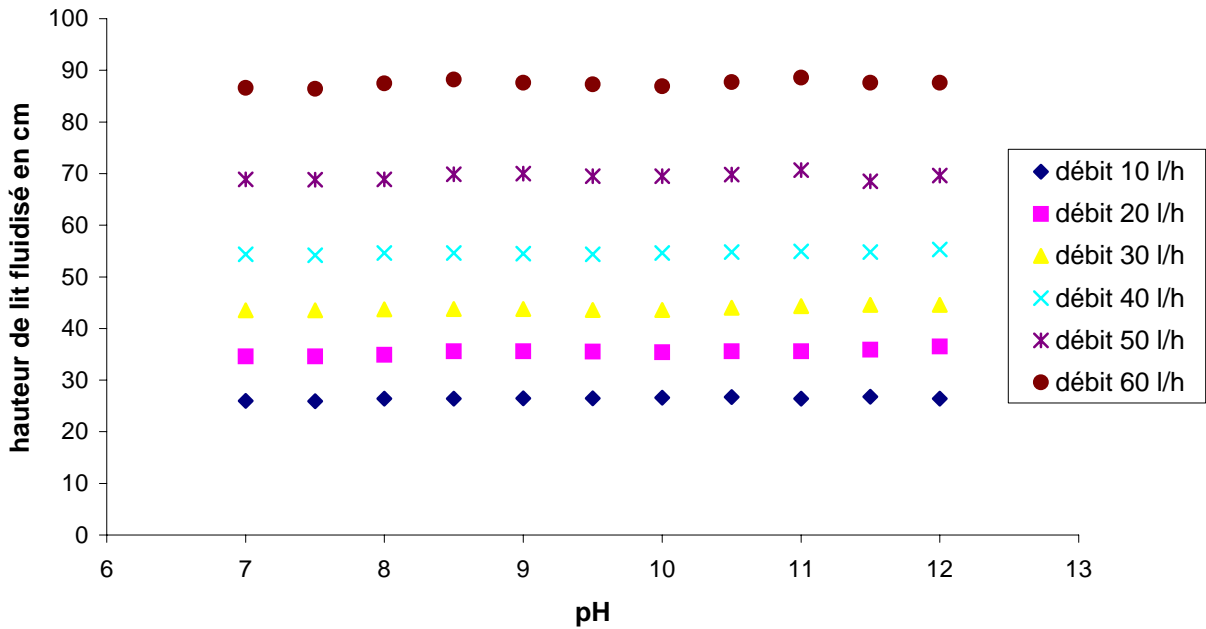


Figure II.12 : Hauteur du lit lors de la mise en suspension en fonction du pH et du débit dans la colonne.

Le pH de la solution n'a aucune influence sur la hauteur du lit fluidisé.

Le potentiel zêta des particules supports a été mesuré à l'aide de l'appareil zetasizer 4 (Malvern) après broyage de celles ci pour une mise en suspension lors de la mesure. Les valeurs mesurées en fonction du pH, **Figure II.13**, montrent que le potentiel zêta est toujours négatif et présente un minimum pour un pH voisin de 8 puis reste quasi constant pour des pH supérieurs à 9. Cependant, la hauteur de lit reste constante quel que soit le pH. Ces observations faites sur les valeurs du potentiel zêta sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature (Somasundaran, 1984 ; Tung, 2001).

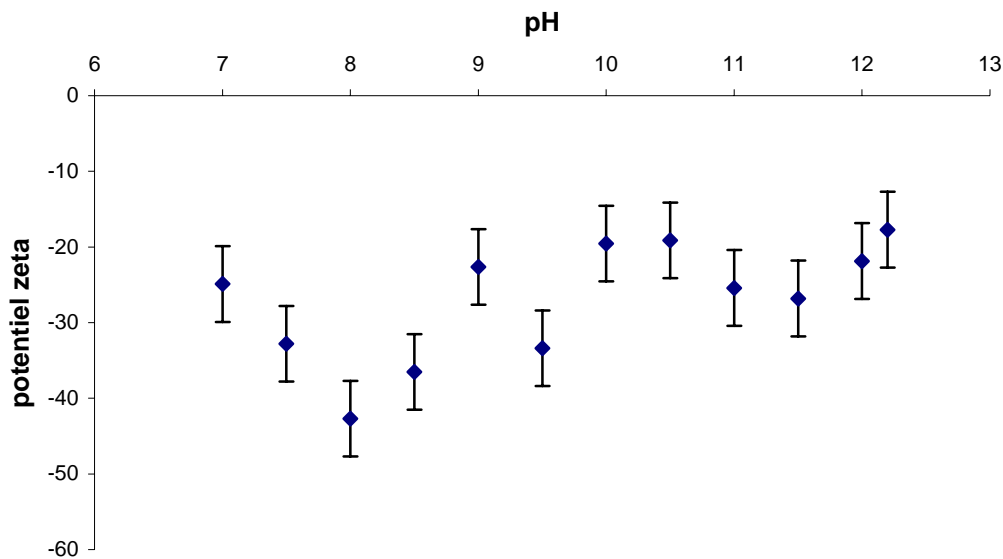


Figure II.13 : Valeurs mesurées du potentiel zêta des particules supports.

Ces expériences ont été réalisées sans prendre en compte le phénomène de précipitation du phosphate de calcium. Quand la précipitation intervient, il y a alors grossissement des particules supports mais aussi formation de 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 : voisin de 80cm sans précipitation et voisin de 120cm avec précipitation. Les fines piégées entre les particules constituant le lit jouent donc un rôle important sur la hauteur du lit soit par encombrement soit par un phénomène de répulsion.

Le précipité formé est de structure apatitique et son rapport atomique Ca/P est égal à 1.49. Ce rapport est loin de la valeur de 1.67 correspondant à l'HAP. Le composé le plus stable, qui est l'HAP, n'a pas précipité, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint.

II.3.1.4) Conclusions sur la première expérimentation.

Dans les conditions expérimentales utilisées (pH=7.5, T=20°C), la quantité de phosphore rejetée est élevée. De plus, une grande quantité de fines est entraînée hors de la colonne ce qui rend nécessaire une étape de filtration en sortie de lit. Par ailleurs, le précipité formé a un rapport atomique Ca/P voisin de 1,50. Cette valeur est éloignée de celle de l'HAP stœchiométrique (Ca/P = 1.67). Ce n'est pas l'HAP qui précipite mais un phosphate de calcium assez mal cristallisé ou considéré comme amorphe par certains auteurs. Seckler et al (1996) ainsi que Montastruc (2003) ont obtenu le même résultat dans des conditions expérimentales comparables, sur lit de sable.

Améliorer le procédé, nécessite de changer les conditions expérimentales. Pour cela, nous pouvons envisager de modifier plusieurs paramètres en vue d'augmenter l'efficacité :

- augmenter le pH à l'intérieur de la colonne : les phosphates de calcium sont moins solubles à pH élevé
- augmenter la température de précipitation : les phosphates de calcium sont des composés à solubilité rétrograde
- modifier la quantité de calcium introduite pour faire précipiter le phosphore : déplacer les équilibres chimiques dans le sens de la formation de phosphates.

Dans la suite du travail nous allons étudier l'influence de ces différents paramètres.

II.3.2) L'influence des conditions opératoires.

II.3.2.1) L'influence du pH.

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. Nous avons donc examiné l'effet du pH entre 7.5 et 10.5 en conservant la température égale à 20°C et le rapport atomique Ca/P du mélange initial égal à 3

Les résultats obtenus sur un effluent contenant 50mg/L sont reportés dans le **Tableau II.5.**

Tableau II.5 : expériences effectuées à 20°C et un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 3.

pH	7.5	8.5	10.5
Taux de conversion χ	80%	96%	>98%
[P] rejeté	10mg/L	1.7mg/L	<1mg/L
Rendement η	59%	60%	40%
[P] en sortie de lit	20mg/L	19mg/L	30mg/L

Une augmentation du pH à 10,5, s'accompagne d'une diminution du rendement du lit, la quantité de fines qui s'échappe s'accroît. En revanche, le taux de conversion augmente fortement lorsque le pH varie de 7.5 à 8.5 alors que le rendement du lit fluidisé reste quasi constant. Pour un pH égal à 10.5 la quantité de phosphore rejetée est inférieure à 1mg/L ce qui correspond à un taux de conversion supérieur à 98%. Mais, ainsi que nous venons de le dire, dans ces conditions, une grande quantité de fines (60% de la quantité totale précipitée) est emportée hors de la colonne.

Les valeurs qui permettent de caractériser le lit fluidisé sont reportées dans le **Tableau II.6.**

Tableau II.6 : Expériences effectuées sur un effluent contenant 50mg/L de phosphore à une température de 20°C pour un rapport Ca/P de mélange égal à 3.

pH	7.5	8.5	10.5	
Hauteur de lit en début et en fin de manipulation	104cm	95cm	90cm	
	119cm	134cm	113cm	
Taux d'expansion initial	0.92	0.91	0.90	
	0.92	0.93	0.92	
Augmentation de masse du lit Δm après 6h	30g	29g	25g	
Granulométrie initiale	<200 μm	10%	28%	38%
	200-400 μm	88%	65%	52%
	>400 μm	2%	7%	10%
Granulométrie finale	<200 μm	28%	38%	46%
	200-400 μm	65%	52%	40%
	>400 μm	7%	10%	14%

La hauteur de lit reste très élevée, autour de 110 à 130 cm en fin d'expérience.

Le taux d'expansion reste à peu près constant lorsque le pH augmente. L'analyse granulométrique révèle que les particules supports grossissent peu mais que le nombre de

petites particules augmente fortement. La microscopie électronique à balayage (JSM 6400) montre que le précipité s'enrobe peu autour des particules supports et que celui-ci se craquelle lorsque les particules sont séchées à l'étuve.

Les résultats obtenus après l'analyse des solides récupérés sont reportés dans le **Tableau II.7**

Tableau II.7 : Expériences effectuées sur un effluent contenant 50mg/L de phosphore à une température de 20°C pour un rapport Ca/P de mélange égal à 3.

pH	7.5	8.5	10.5
Ca/P du précipité	1.49	1.50	1.55
gain en masse du lit après 6h	30g	29g	25g
cristallinité	+	-	-

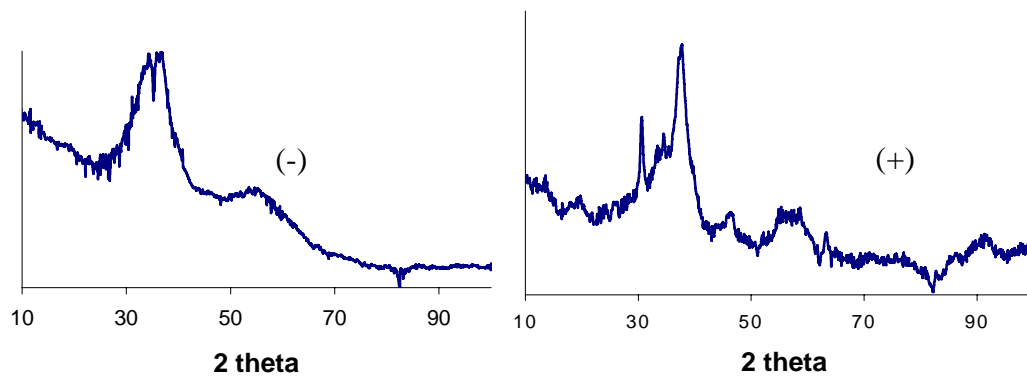


Figure II.14 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une apatite mal cristallisée (-) précipitée à une température de 20°C, un pH égal à 10.5 et d'une apatite assez bien cristallisée (+) à une température de 20°C et un pH égal à 7.5, $\lambda=1.78892 \text{ \AA}$.

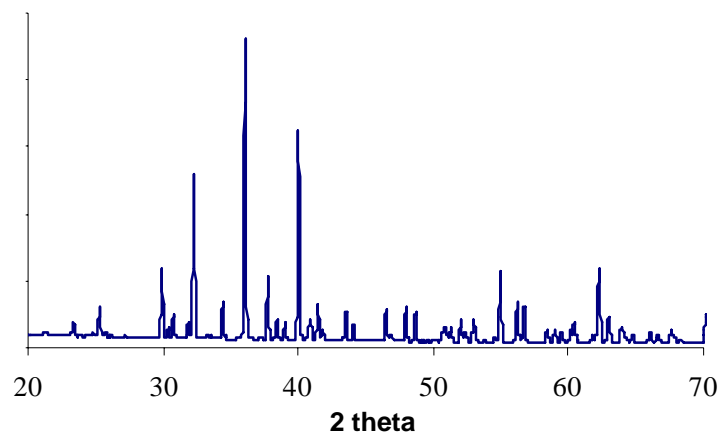


Figure II.15 : Diagramme de diffraction des rayons X d'apatites précipitées à pH 7.5 et pH 8.5 à 20°C, calcinées à 900°C (β TCP pur).

Les fines étudiées ont été récupérées dans le décanteur et dans le lit fluidisé ; dans ce dernier cas il s'agit des particules piégées entre les particules supports et qui ont été soutirées à la base de la colonne. Les fines des deux types présentent la même composition chimique. Elles sont de moins en moins bien cristallisées lorsque le pH augmente (**Figure II.14**). Le rapport atomique Ca/P du solide, déterminé à la fois par dosage chimique (**Annexe 6**) et après calcination, (**Annexe 5**) par diffraction des rayons X, augmente avec le pH, il est de 1.49 à pH 7.5, de 1.50 à pH 8.5 et de 1.54 à pH 10.5 avec présence de carbonates dans ce dernier cas (**Figure II.16**). Le précipité obtenu à pH 8.5 est un phosphate de calcium de rapport atomique égal à 1.50. Après calcination de ce dernier à 900°C, le diagramme de diffraction des rayons X correspond à celui du β TCP pur (**Figure II.15**).

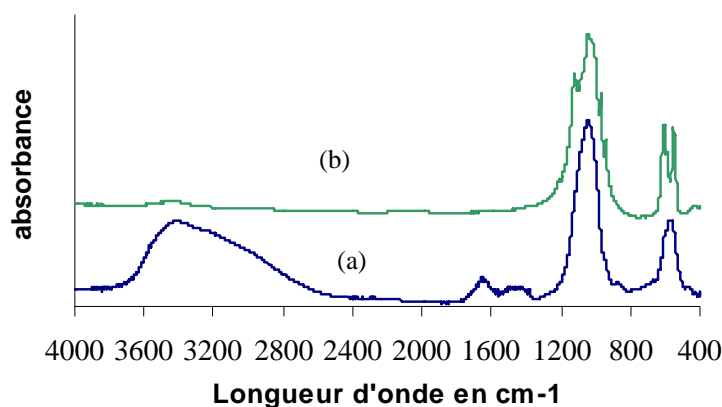


Figure II.16 : Spectre infra rouge des fines piégées à pH 10.5 dans le lit avant (a) et après (b) calcination.

L'augmentation du pH de 7.5 à 10.5 pour une température constante de 20°C et un rapport Ca/P de mélange égal à 3, conduit à une augmentation du taux de conversion depuis 80% jusqu'à une valeur supérieure à 98%.

Cette même augmentation de pH conduit à une diminution du rendement du lit. C'est à dire que plus de fines s'échappent de la colonne quand le pH augmente. En majorité, les fines restent piégées entre les particules supports ou sont emportées par le flux ascendant, le phénomène d'enrobage ne serait donc pas prépondérant.

Le phénomène d'enrobage peut être lié à l'état de cristallisation du précipité.

A pH 10.5, le précipité est mal cristallisé. Des carbonates sont présents dans le solide précipité à pH basique (bandes caractéristiques à 1420 et 1490 cm^{-1} sur le spectre infra rouge). Leur présence peut conduire à une phase mal cristallisée (Rey, 1991) observée à pH élevé.

A pH 7.5, des groupements HPO_4^{2-} ainsi que OH^- sont présents mais pas les groupements carbonates. Dans ce cas, un bon état de cristallisation du précipité est obtenu et l'enrobage est facilité, dû à l'imbrication des cristallites. Un grossissement des particules supports est observé.

Les résultats reportés dans le **Tableau II.8** rappellent les valeurs obtenues en utilisant un lit fluidisé constitué de particules de sable ainsi que les valeurs obtenues au cours de notre travail, à 20°C, pour un apport atomique Ca/P de mélange égal à 3 avec un lit constitué de particules d'HAP

Tableau II.8 : Valeurs du rendement et du taux de conversion selon le procédé utilisé : Seckler (1994), ce travail.

pH	7.5		8.5		10.5	
	Seckler	ce travail	Seckler	ce travail	Seckler	ce travail
Résultats obtenus						
Rendement du lit	42%	60%	40%	60%	38%	40%
Taux de conversion	75%	80%	96%	96%	>98%	>98%

L'effet de la nature des particules supports est peu ou pas visible sur le taux de conversion. En revanche, cet effet est évident en ce qui concerne le rendement du lit, pour des pH égaux à 7.5 ou 8.5.

A pH 10.5, le rendement est le même que les particules supports soient du sable ou de l'HAP. Nous avons vu que dans ce cas le précipité obtenu est pratiquement amorphe et qu'il s'enrobe très peu autour des particules quelle que soit leur nature.

D'un point de vue thermodynamique, l'HAP est le composé le plus stable dans le domaine de pH étudié (voir les généralités dans le Chapitre I). Pour un pH et une température donnés, la quantité de phosphore rejetée après précipitation et filtration sera d'autant plus faible que le précipité sera bien cristallisé et que son rapport atomique Ca/P sera proche de 1.67. Cependant il existe une différence dans la composition du précipité entre la valeur théorique du rapport atomique Ca/P (1.67) et les valeurs expérimentales (entre 1.49 et 1.55). Cette différence est liée à la cinétique d'évolution vers le composé le plus stable et cette évolution peut être relativement longue (voire même très longue). L'HAP est en général obtenue par l'évolution d'une phase intermédiaire amorphe dont la composition peut être variable et évoluer dans le temps. Ainsi trouve-t-on dans la littérature des valeurs différentes pour les constantes de solubilité de ces composés amorphes. Différents auteurs

(Christoffersen, 1990 ; Nancollas, 1984 ; Meyer, 1978...) ont déterminé les constantes de solubilité de phosphates de calcium amorphes (voir **Chapitre I Tableau I.8**).

Ces composés, considérés comme amorphes, présentent, la plupart du temps, un certain degré de cristallinité non défini (Heughebaert, 1977). Cette remarque permettrait d'expliquer les différences observées entre toutes les valeurs des constantes de solubilité énoncées. Ainsi parlerons nous la plupart du temps de composé assez mal cristallisé plutôt qu'amorphe.

Afin d'interpréter les résultats obtenus lors de l'expérience à 20°C avec un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 3, la concentration de phosphore à l'équilibre a été calculée à l'aide du modèle thermodynamique détaillé dans l'**Annexe 2**. Ce programme prend en compte les divers équilibres chimiques en solution, le pH, la température, la force ionique, la concentration des ions en solution, les solubilités des différents phosphates de calcium. Il permet de calculer la quantité de phosphore théoriquement présente à l'équilibre après précipitation de l'espèce considérée. Nous avons choisi de « calculer » ces concentrations en phosphore à l'équilibre thermodynamique en considérant la précipitation de l'HAP, $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ et de deux phosphates amorphes, ACP1 et ACP2 qui correspondent à des composés présentant les valeurs maximale et minimale des constantes de solubilités données ci-dessous. Bien que nos expériences aient été réalisées à 20°C, les calculs ont été effectués en prenant en compte les constantes d'équilibre et les produits de solubilité connus à 25°C ; l'écart nous a semblé peu significatif. Les produits de solubilité à 25°C utilisés pour les calculs sont les suivants : $K_{so} \text{ HAP} = 3.98 \cdot 10^{-59}$ (Chow, 2001) ; $K_{so} \text{ ACP1} = 1.2 \cdot 10^{-29}$ (Nancollas), ou $\text{ACP2} = 63.09 \cdot 10^{-27}$ (Meyer, 1978). A un pH (entre 7.5 et 10.5), une température (25°C) et une force ionique de 0.01mol/L donnés, la concentration en phosphore à l'équilibre thermodynamique a été calculée et comparée aux valeurs expérimentales précédentes.

Tableau II.9 : Valeurs calculées à l'équilibre thermodynamique et valeurs expérimentales de la concentration de phosphore en solution en fonction du pH à 20°C pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 3.

pH	[P] ACP1 mg/L	[P] ACP2 mg/L	[P] HAP mg/L	[P] expérimentale mg/L
7.5	0.35	18.6	0.0018	10
8.5	0.031	2.17	0.0001	1.7
10.5	0.009	0.65	0.000004	<1

Dans tous les cas nos résultats expérimentaux ne sont pas aberrants ; la formation d'un composé assez mal cristallisé de rapport Ca/P voisin de 1.50 ainsi que les concentrations mesurées sont compatibles avec les valeurs calculées (**Tableau II.9**).

L'augmentation de la valeur du pH de précipitation de 7.5 à 10.5 permet d'éliminer avec efficacité le phosphore contenu dans l'effluent synthétique. Toutefois, le rendement du lit diminue lorsque le pH augmente et une étape de filtration est nécessaire pour éliminer le solide en suspension qui s'est échappé de la colonne. Cette filtration sera d'autant plus difficile que le produit est mal cristallisé.

II.3.2.2) L'influence de la température.

Les phosphates de calcium sont des composés à solubilité rétrograde. Dans le but d'utiliser cette propriété, des essais ont été réalisés à une température plus élevée que la température ambiante. Cependant, dans un premier temps, afin de ne pas augmenter excessivement l'apport d'énergie, nous avons limité cette température à 35°C.

La température de l'effluent à la base de la colonne a été portée à 37°C, pour obtenir en haut de colonne une valeur de 35°C (valeur retenue et reportée dans le tableau des résultats). Les expériences ont été réalisées à pH 7.5 et pH 10.5, pour un rapport atomique Ca/P du mélange égal à 3. Les valeurs mesurées ont été reportées dans le **Tableau II.10**.

Tableau II.10 : Variation du taux de conversion et du rendement en fonction de la température à pH 7.5.

pH	7.5		10.5	
	20°C	35°C	20°C	35°C
Taux de conversion	80%	>98%	>98%	>98%
[P] rejetée	10mg/L	<1mg/L	<1mg/L	<1mg/L
Rendement	59%	>98%	40%	75%
[P] rejeté en sortie de lit	20mg/L	<1mg/L	30mg/L	12mg/L

Lorsque la température augmente de 20°C à 35°C, le taux de conversion augmente fortement de 80% à plus de 98% à pH 7.5 et reste supérieur à 98% à pH 10.5. L'effet de l'augmentation de la température est encore nettement marqué sur le rendement du lit : celui-ci passe de 60% à 20°C à une valeur supérieure à 98% à pH 7.5 et de 40% à 75% à pH 10.5. Ainsi à 35°C et pH 7.5 le rendement est égal au taux de conversion. La quantité de phosphore rejetée en sortie de lit est inférieure à 1mg/L quel que soit le pH. Dans tous les cas peu de

fines s'échappent de la colonne. Sur le plan pratique à 35°C, pH 7.5, le procédé présente un avantage important : l'étape de filtration peut être évitée.

Les résultats concernant les paramètres du lit fluidisé en fonction de la température sont reportés dans le **Tableau II.11**.

Tableau II.11 : Paramètres du lit à 20°C et 35°C à pH 7.5 pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 3.

pH	7.5		10.5	
	20°C	35°C	20°C	35°C
Température				
Hauteur de lit en début et en fin de manipulation (cm)	104	65	90	60
	119	88	113	85
Taux d'expansion initial	0.92	0.85	0.90	0.84
	final	0.92	0.89	0.89
Gain de masse du lit (g) après 6h	30	55	25	46
Granulométrie initiale	<200µm	10%	46%	38%
	200-400µm	88%	40%	52%
	>400µm	2%	14%	10%
Granulométrie finale	<200µm	28%	10%	46%
	200-400µm	65%	77%	40%
	>400µm	7%	13%	14%

Après la mise en route, la hauteur de lit passe progressivement de 65 à 88 cm. Les valeurs initiales et finales de hauteur du lit sont plus faibles à 35°C qu'à 20°C au cours des 6 heures d'expérimentation. Le taux d'expansion du lit plus faible contribue à la rétention du précipité dans le lit. L'analyse granulométrique montre qu'il y a un fort grossissement des particules à pH 7.5. En effet, la proportion des particules de taille inférieure à 200µm a diminué de 36% alors que le nombre de particules de taille 200-400µm a augmenté de la même quantité. L'augmentation de masse du lit est de 55g, ce qui correspond à un accroissement de 13% en 6 heures.

A pH 10.5, la quantité de précipité retenue augmente fortement, cependant l'analyse granulométrique ne traduit pas un grossissement des grains.

L'augmentation de la température a créé un phénomène de dégazage de la solution de travail pendant l'expérience. Il s'est traduit par l'apparition de bulles à la base de la colonne qui ont ensuite traversé le lit. Ce phénomène pourrait être susceptible de perturber l'hydrodynamique du lit. Dans notre cas, le rendement du lit fluidisé est inchangé malgré ce bullage et aucune fine ne s'est échappée de la colonne.

Les résultats des analyses des solides obtenus en augmentant la température de précipitation dans le cas d'un pH égal à 7.5 pour un rapport Ca/P de mélange égal à 3 sont reportés dans le tableau ci dessus (**Tableau II.12**).

Tableau II.12 : Composition et cristallinité des solides formés au cours des expériences réalisées à pH 7.5 pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 3.

Température	20°C	35°C
Ca/P du précipité	1.49	1.57
cristallinité	+	++

Le précipité récupéré est un phosphate de calcium de rapport atomique plus élevé et mieux cristallisé à 35°C qu'à 20°C (**Figure II.17**). 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 10-20%. L'observation au microscope électronique à balayage confirme l'existence d'un dépôt à la surface 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.

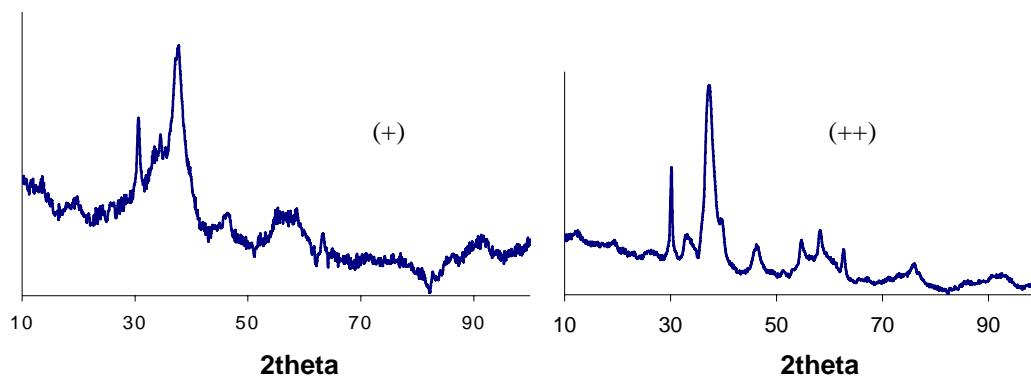


Figure II.17 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'apatites assez bien cristallisées à 35°C (++) et à 20°C (+) ($\lambda = 1.78892\text{\AA}$).

La comparaison entre les expériences réalisées à 20°C et celles réalisées à 35°C permettent de mettre en évidence deux différences importantes :

- la faible hauteur du lit fluidisé en fonctionnement : 90cm maximum à 35°C, 130cm à une température de 20°C
- le peu de fines qui s'échappent du lit fluidisé à 35°C corrélé avec un rendement élevé à cette température

Des différences concernant le solide précipité sont aussi apparues : le précipité est assez bien cristallisé et de rapport atomique Ca/P égal à 1.57 et 1.56 à pH 7.5 et 10.5 respectivement pour les expériences à 35°C alors que celui-ci était inférieur à 1.50 et égal à 1.55 à pH 7.5 et 10.5 respectivement pour les expériences à 20°C.

L'augmentation du rendement peut être liée à plusieurs facteurs :

- thermodynamique, une température plus élevée correspond à une solubilité plus faible.
- affinité de surface entre le précipité et les particules supports, le précipité s'enrobe en majorité autour des particules supports.
- physique, le précipité est mieux retenu dans le lit fluidisé parce que celui-ci est plus compact et joue le rôle de filtre et le précipité est bien cristallisé.

Le précipité est mieux retenu dans le lit et s'enrobe plus facilement à 35°C autour des particules d'HAP soit parce que le taux d'expansion du lit est plus faible et favorise la rétention du précipité dans le lit, soit parce qu'il existe une affinité, liée à l'état de cristallisation du précipité, entre la surface des particules supports d'HAP et le précipité. Ce faible taux d'expansion peut être aussi attribué à la diminution de la viscosité de l'eau de 0.001Pa.s (20°C) à 0.0007Pa.s (35°C) qui conduit à une augmentation de la vitesse minimale de fluidisation de 13L/h à 18L/h. Pour un même débit, la hauteur du lit fluidisé est plus faible à 35°C.

A 35°C, lorsque le pH augmente de 7.5 à 10.5, le rendement du lit fluidisé diminue, des fines s'échappent de la colonne. Le taux d'expansion du lit fluidisé reste le même qu'à pH 7.5 mais le précipité, à pH 10.5, est moins bien cristallisé et le phénomène d'enrobage beaucoup moins important. On retrouve là les observations que nous avons faites précédemment.

II.3.2.3) L'influence du rapport atomique Ca/P du mélange.

La température ainsi que le pH et l'ajout de calcium en excès jouent un rôle important dans les équilibres chimiques des phosphates de calcium

Des travaux menés par Seckler (1994) ont montré que l'ajout en excès de calcium pour un pH donné, favorisait la diminution de la concentration de phosphore en solution après précipitation dans le lit fluidisé (**Tableau II.13**).

Tableau II.13 : Variation du taux de conversion en fonction du rapport molaire de mélange Ca/P pour un pH de sortie égal à 8.5 (concentration initiale en phosphore : 50mg/L) et variation du pH de sortie pour un taux de conversion égal à 96% à 20°C (Seckler 1996).

Ca/P	Taux de conversion	pH de sortie
2	0.93	9.5
3	0.96	9
4	0.98	8.7
5	0.98	8.5

Les expériences réalisées à 20°C par Seckler (1996) ont montré que le rapport atomique Ca/P de mélange a une influence sur le taux de conversion : plus il est élevé, et meilleur est le taux de conversion. Le solide obtenu présente toujours un rapport atomique Ca/P proche de 1.50. La concentration limite de 1mg/L de phosphore est obtenue pour un pH d'autant plus faible que le rapport atomique Ca/P de mélange est élevé (**Tableau II.13**).

Nous avons déterminé à l'aide du programme informatique décrit précédemment, le pH pour lequel une concentration en phosphore de 1mg/L est atteinte après précipitation d'un phosphate de calcium amorphe de rapport atomique Ca/P égal à 1.50. Les calculs ont été effectués en utilisant le produit de solubilité de phosphate tricalcique déterminé par Nancollas (1984), soit $K_s = 1.2 \cdot 10^{-29}$ à 20°C et $K_s = 2.8 \cdot 10^{-30}$ à 37°C pour une température, une force ionique et un rapport atomique Ca/P de mélange donné. L'aire au-dessus de chaque courbe correspond au domaine pour lequel la concentration en phosphore de la solution est inférieure à 1mg/L. Les courbes présentant les valeurs Ca/P en fonction du pH calculé sont présentées sur la **Figure II.18**.

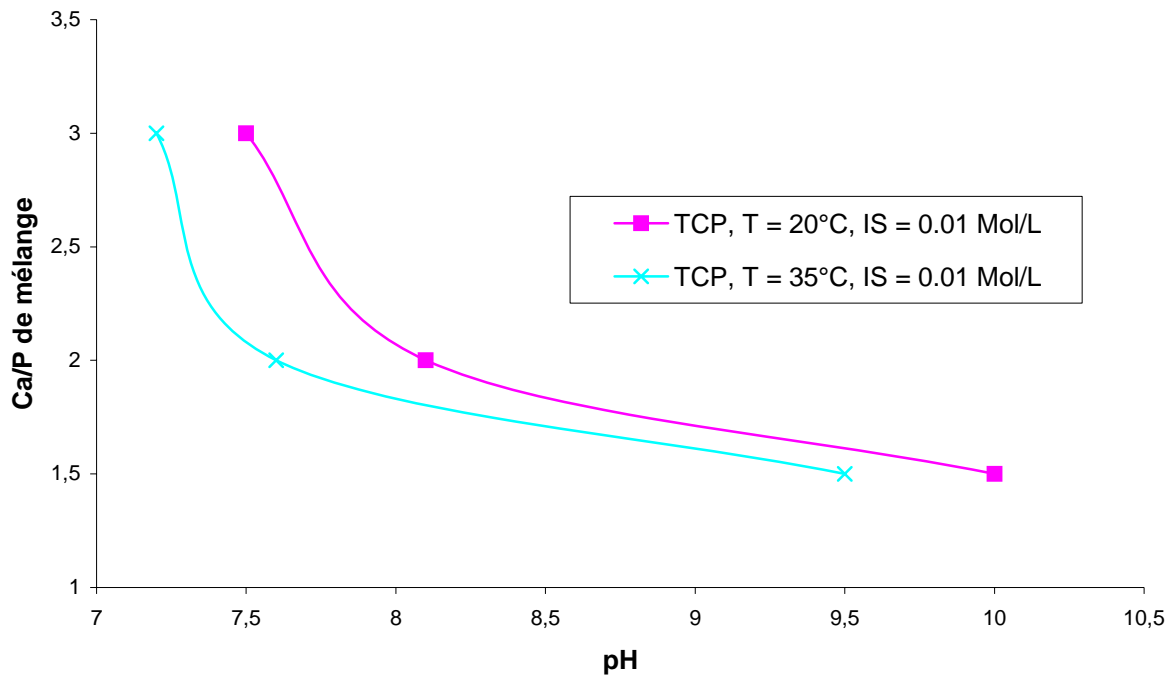


Figure II.18 : Courbes théoriques à l'équilibre de précipitation et du TCP correspondant à un rejet en phosphore égal à 1mg/L en fonction du pH, du rapport Ca/P du mélange et de la température.

A 20°C, et pH 7.5, il est thermodynamiquement possible d'obtenir une concentration en phosphore inférieure à 1mg/L pour un rapport atomique égal à 3 mais pas pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2 (**Figure II.18**). Ce résultat est en accord avec les résultats de Seckler (**Tableau II.8**).

A 35°C, d'un point de vue thermodynamique (**Figure II.18**), il est possible de faire précipiter un phosphate de calcium de rapport atomique Ca/P égal à 1.50 et de rejeter une quantité de phosphore inférieure à 1mg/L pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2 ou 3.

A 20°C il y a peu de différence entre les résultats que nous avons obtenus et ceux déjà décrits dans la littérature (Seckler 1994, Montastruc 2003). Nous avons fait le choix d'étudier l'influence du rapport atomique Ca/P de mélange à 35°C uniquement pour un pH de 7.5. Pour un pH de 10.5, la quantité de phosphore rejetée est déjà très basse.

Nous avons donc choisi de réaliser des expériences avec un rapport atomique Ca/P égal à 2.

Les résultats reportés dans le **Tableau II.14** montrent que le rendement et le taux de conversion sont tous les deux supérieurs à 98% pour des rapports atomiques Ca/P de mélange égaux à 2 ou 3 à pH 7.5.

Tableau II.14 : Effet du rapport Ca/P de mélange sur les paramètres caractéristiques de l'effluent à 35°C.

pH	7.5	7.5
Ca/P de mélange	3	2
[P] sortie de lit :	<1mg/L	<1mg/L
rendement η :	>98%	>98%
[P] après filtration :	<1mg/L	<1mg/L
taux de conversion χ :	>98%	>98%

Par ailleurs les caractéristiques du lit fluidisé sont reportées dans le **Tableau II.15**.

Tableau II.15 : Résultats concernant l'effet du rapport Ca/P de mélange sur les paramètres caractéristiques du lit fluidisé.

pH	7.5	7.5
Ca/P de mélange	3	2
Taux d'expansion	0.85 0.89	0.85 0.87
Hauteur du lit en début et en fin de manipulation	65cm 88cm	65cm 80cm
Gain de masse après 6h	55g	60g

La diminution du rapport Ca/P de mélange a peu d'effet sur le taux d'expansion ; celui-ci est légèrement plus faible quand le rapport Ca/P est égal à 2 et la quantité de solide récupérée après 6h est légèrement plus grande. Ceci correspond à un rendement du lit légèrement amélioré.

Les résultats concernant l'effet du rapport atomique Ca/P de mélange à 35°C et pH 7.5 sur les paramètres des solides sont reportés dans le **Tableau II.16**.

Tableau II.16 : Résultats concernant l'effet du rapport Ca/P de mélange sur les paramètres caractéristiques de la phase solide.

pH	7.5	7.5
Ca/P de mélange	3	2
Ca/P du solide précipité	1.57	1.56
Cristallinité du solide	++	++

La diminution du rapport atomique Ca/P de mélange de 3 à 2 n'a aucune influence sur la composition chimique du précipité ; il est assez bien cristallisé de rapport atomique Ca/P égal à 1.56 quel que soit le pH compris entre 7.5 et 10.5 à 35°C.

En résumé, nous pouvons dire qu'à 35°C, la diminution du rapport Ca/P de mélange des réactifs de 3 à 2 a peu d'effet sur les paramètres du procédé (taux de conversion, rendement, taux d'expansion, cristallinité, ...). Le précipité présente dans tous les cas un rapport atomique supérieur à 1.50.

Le dernier paramètre susceptible de jouer un rôle dans le procédé concerne la nature des particules support introduites.

II.3.2.4) L'influence de la nature des particules support à 35°C.

Les phénomènes mis en jeu au cours de la croissance sont dépendants de la nature et des caractéristiques de surface des particules supports. Nous n'avons pas observé d'influence particulière à 20°C. Les résultats obtenus avec un lit de sable ou d'HAP sont comparables dans ce cas.

En revanche les résultats obtenus à 35°C semblent liés à la nature des particules supports. Différentes expériences ont été réalisées à 35°C, pH 7.5 pour mettre en évidence l'influence de la nature des particules supports (**Tableau II.17**) :

- lorsque aucune particule n'est introduite dans la colonne, pour une concentration initiale en phosphore de 50mg/L, la concentration en phosphore après précipitation et filtration est de 8mg/L
- lorsque des particules de sable sont introduites dans la colonne, pour une concentration initiale en phosphore de 50mg/L, la concentration de phosphore après précipitation et filtration est de 8mg/L (Montastruc, 2003)

- lorsque aucune particule n'est introduite dans la colonne, pour une concentration initiale en phosphore de 8mg/L, la solution reste limpide après ajout des réactifs, aucun phénomène de précipitation intervient
- lorsque des particules d'HAP sont introduites dans la colonne, pour une concentration initiale en phosphore de 50mg/L, la concentration de phosphore après précipitation et filtration est inférieure à 1mg/L
- lorsque des particules d'HAP sont introduites dans la colonne, pour une concentration initiale en phosphore de 8mg/L, la concentration de phosphore en sortie de colonne est de 2mg/L.

Tableau II.17 : Influence de la nature des particules supports sur la quantité de phosphore rejetée.

Concentration initiale en P (mg/L)	50	50	50	8	8
Particules supports	aucune	Sable (1kg)	HAP (450g)	aucune	HAP (450g)
Concentration finale en P (mg/L)	8	8	<1	Pas de précipitation	2

Cette dernière valeur de 2mg/L peut être reliée au fait que l'excès d'ions calcium en solution est peu important (aux alentours de 5mg/L) et que par conséquent la concentration en phosphore à l'équilibre est plus grande. De plus, la quantité de précipité susceptible de jouer le rôle de semence supplémentaire est très faible.

Nos expériences confirment l'influence des particules supports de même nature que le précipité à pH 7.5 et 35°C : la quantité de phosphore rejetée est inférieure à 1mg/L et le précipité est entièrement retenu dans le lit fluidisé lorsque les particules supports introduites sont les particules d'HAP, ce qui se traduit par un meilleur rendement. Dans ces conditions opératoires, l'étape de filtration peut être évitée. Plusieurs phénomènes schématisés sur la **Figure II.19** peuvent intervenir successivement ou simultanément lors de la précipitation dans le lit fluidisé.

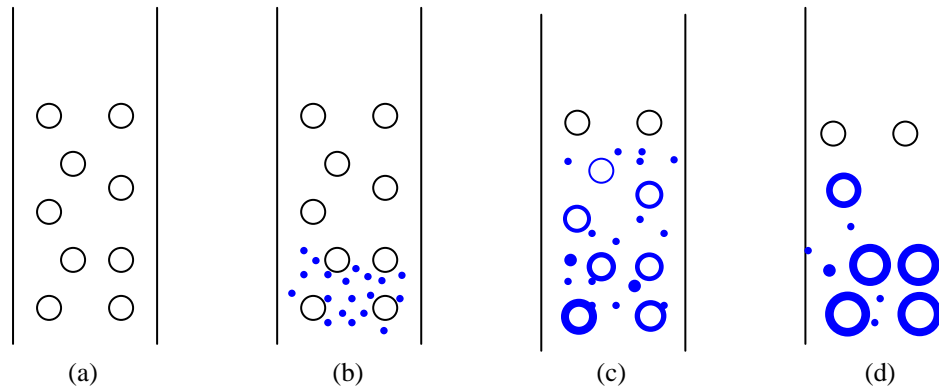


Figure II.19 : Schématisation du mécanisme se produisant à l'intérieur du lit fluidisé avec en bleu le précipité.

- La précipitation du phosphate de calcium à la base de la colonne avec la formation de petites particules (b). Ce phénomène existe quelle que soit la nature du support et conduit à une concentration en phosphore de 8mg/L.
- L'enrobage du précipité autour des particules présentes dans la colonne (c). Cet enrobage est d'autant plus efficace que le précipité est bien cristallisé et que les particules supports sont de même nature que le précipité.
- L'agglomération des particules entre elles (c) et (d). Ce phénomène aussi dépend de l'état de cristallisation.
- La croissance cristalline sur les particules présentes qui est favorisée lorsque le support est de même nature que le précipité. L'énergie d'activation de formation des germes à la surface du support est en effet plus faible.

Eggers (1991a, 1991b) 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.

II.4) Le bilan général.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus en utilisant un procédé en lit fluidisé constitué de particules supports d'HAP. Nous pouvons dégager un bilan global sous forme de deux tableaux :

- Pour rappeler les résultats quantitatifs (**Tableau II.18**)

- Pour rappeler les résultats qualitatifs (**Tableau II.19**)

Tableau II.18 : Récapitulatif de l'ensemble des résultats quantitatifs obtenus précédemment.

Température	20°C			35°C					
	3			2			3		
pH	7.5	8.5	10.5	7.5	8.5	10.5	7.5	8.5	10.5
Taux de conversion %	80	96	>98	>98					
[P] sortie colonne (mg/L)	10	1.66	<1	<1mg/L					
Rendement %	60	60	40	>98	90	75	>98	90	75
[P] sortie lit (mg/L)	20	20	30	<1	5	12	<1	5	12
Ca/P solide	1.49	1.50	1.55	1.57	1.56	1.56	1.57	1.56	1.56
Cristallinité	+	-	-	++	-	-	++	-	-

Tableau II.19 : Récapitulatif de l'ensemble des résultats qualitatifs obtenus précédemment. Les + correspondent à des valeurs jugées comme correctes pour le fonctionnement de l'ensemble.

Température	20°C			35°C					
	3			2			3		
pH	7.5	8.5	10.5	7.5	8.5	10.5	7.5	8.5	10.5
Taux de conversion %	-	-	+	+					
[P] sortie colonne (mg/L)	-	-	+	+					
Rendement %	-	-	-	+	-	-	+	-	-
[P] sortie lit (mg/L)	-	-	-	+	-	-	+	-	-
Taux d'expansion	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Granulométrie	+	-	-	+	+	-	+	+	-
Cristallinité	+	-	-	+	-	-	+	-	-

Plusieurs points ressortent à l'examen de ces deux tableaux :

- le taux de conversion est lié à la fois au pH et à la température. Un bon taux de conversion est obtenu à des pH supérieurs à 10.5 à 20°C et quel que soit le pH supérieur à 7.5 à 35°C
- le rendement du lit fluidisé est inférieur à 60% à 20°C et diminue d'autant plus que le pH augmente : beaucoup de fines s'échappent de la colonne
- le rendement du lit augmente avec la température. Il passe de 60% à une valeur supérieure à 98% à pH 7.5 et de 40% à 75% à pH 10.5
- à une température de 35°C et un pH égal à 7.5, le rendement est égal au taux de conversion, il est supérieur à 98%. La totalité du précipité est retenue dans le lit, l'étape de filtration peut être évitée
- le taux d'expansion du lit est élevé. Cette expansion excessive peut être provoquée par un phénomène de répulsion entre particules ou par la présence du précipité piégé dans le lit entre les particules supports. A 35°C le taux d'expansion est plus faible, ceci peut être lié entre autre à la diminution de la viscosité de l'eau lorsque la température augmente. Un taux d'expansion faible contribue sûrement à une meilleure rétention du précipité
- l'analyse granulométrique montre que le précipité s'enrobe ou pas autour des particules supports. A 20°C, le précipité s'enrobe peu, de nombreuses fines sont présentes dans le lit. A 35°C, le précipité s'enrobe beaucoup plus facilement et peu de fines sont piégées dans le lit
- le précipité est de moins en moins bien cristallisé lorsque le pH augmente (quelle que soit la température de précipitation) ou que la température diminue (quel que soit le pH). Le précipité est d'autant mieux retenu dans le lit fluidisé constitué de particules d'HAP qu'il est assez bien cristallisé (température de 35°C et pH 7.5).

Plusieurs solutions sont possibles pour récupérer un maximum de phosphore contenu dans un effluent synthétique. La plus efficace et qui évite une étape supplémentaire est d'augmenter la température à une valeur de 35°C, pour un pH de précipitation égal à 7.5 et un rapport atomique de mélange Ca/P égal à 2 puisqu'elle permet en même temps de limiter l'apport de réactifs et d'éviter l'étape de filtration.

Dans tous les cas, l'analyse du solide formé confirme que ce n'est pas l'HAP stœchiométrique qui précipite (composé le plus stable thermodynamiquement), mais un composé dont le rapport Ca/P est voisin de 1.50 et assez mal cristallisé.

Il existe d'autres procédés de précipitation, comme le procédé en cuve agitée, qui peut être utilisé pour la déphosphatation. Ce procédé est facile à mettre en œuvre, il permet d'utiliser peu de consommables, un gain de temps, un matériel et des infrastructures beaucoup plus adaptés à l'échelle d'un laboratoire.

Le prochain chapitre va être consacré à l'étude de la précipitation des phosphates de calcium à l'aide du procédé en cuve agitée. Ce procédé nous permettra, lorsque l'effluent va être modifié par ajout d'éléments naturellement présents, de réaliser plus facilement des études systématiques.

CHAPITRE III : LE PROCÉDE EN CUVE AGITÉE

Ce chapitre présente l'utilisation d'un procédé de précipitation classique : la cuve agitée, appliqué à la précipitation de phosphates de calcium. Différents points sont abordés : l'intérêt du procédé, la description de l'appareillage, l'étude de différents paramètres physico-chimiques. Dans une dernière partie, le procédé en cuve agitée sera mis en parallèle avec le procédé en lit fluidisé pour ce qui concerne la précipitation de phosphates de calcium.

III.1) L'intérêt du procédé en cuve agitée.

D'un point de vue expérimental, la précipitation en cuve agitée est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle d'un laboratoire. Elle nécessite un appareillage peu encombrant dont le prix reste raisonnable ; elle permet une économie de consommables et un gain de temps sur la préparation et le déroulement des manipulations. Ce procédé peut être étudié en vue d'une utilisation à l'échelle industrielle mais aussi pour affiner et/ou optimiser des paramètres expérimentaux avant des essais ultérieurs à l'aide du procédé en lit fluidisé ; il peut également permettre de mieux comprendre les mécanismes réactionnels.

La précipitation du phosphore contenu dans des effluents à l'aide d'un procédé en réacteur agité a été réalisée par Donnert et al. (1998) pour des concentrations en phosphore élevées dans les solutions à traiter, pouvant atteindre 400mg/L. Cette méthode permet de récupérer le phosphore contenu dans les effluents avec efficacité pour un pH supérieur à 9, à température ambiante. Le calcium est apporté par un mélange de CaCO_3 et Ca(OH)_2 pour ajuster à la fois la quantité de calcium disponible pour la précipitation et le pH. Cependant l'utilisation de carbonate de calcium en milieu basique est à l'origine de problèmes liés à la carbonatation.

III.2) La cuve agitée, technique expérimentale.

Dans ce paragraphe seront décrits, le principe du procédé ainsi que les différents paramètres physico-chimiques mesurés ou analysés.

III.2.1) Le principe général.

Dans notre cas, le phénomène de précipitation intervient lors du mélange de deux solutions, l'une simulant l'effluent qui contient le phosphore, l'autre contenant le calcium et la base. Dans le réacteur, la solution est largement sursaturée et la précipitation est alors spontanée (nucléation homogène)

L'agitation 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 entre particules.

Le procédé est dimensionné de telle façon qu'il est possible de récupérer en fin d'expérimentation la quantité de solide nécessaire (environ 1g) pour effectuer des analyses par les différentes techniques physico-chimiques (spectroscopie infra rouge, diffraction des rayons X, analyse chimique).

III.2.2) Les conditions opératoires du procédé en cuve agitée.

III.2.2.1) Le choix des paramètres expérimentaux.

Le choix des paramètres expérimentaux a été effectué à partir des premières expériences qui ont été réalisées sur le pilote en lit fluidisé décrites dans le chapitre précédent :

- une concentration en phosphore dans l'effluent de 50mg/L après mélange des réactifs
- un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2
- une température de précipitation égale à 20, 35 ou 50°C.

Pour l'ensemble des manipulations effectuées à l'aide de la cuve agitée, nous avons décidé de travailler avec une source de calcium différente de celle utilisée avec le procédé en lit fluidisé. KOH ou NaOH coûteux à l'échelle industrielle, ont été remplacés par des produits susceptibles d'être utilisés à l'échelle industrielle. Nous avons fait le choix de mélanger la source de calcium et la base : la solution est composée d'un mélange de chaux éteinte et de chlorure de calcium. La chaux est utilisée dans l'agriculture à raison de plusieurs tonnes par an et par exploitation, son prix d'achat n'est pas très élevé ; le chlorure de calcium est de plus en plus utilisé comme substitut au sel pour dégeler les routes verglacées, son coût lui aussi est raisonnable. L'utilisation seule de Ca(OH)_2 ne permet pas d'obtenir des pH de précipitation inférieurs à 11 et l'utilisation de CaCl_2 seul ne permet pas d'obtenir des pH de précipitation supérieurs à 6.5. La solution est en fait préparée en mélangeant en proportions convenables CaCl_2 et Ca(OH)_2 selon la quantité de calcium totale nécessaire (Ca/P de mélange) pour la précipitation du phosphore présent dans l'effluent et le pH de précipitation désiré. Dans le

Tableau III.1 et sur la **Figure III.1** sont reportées les valeurs de pH mesurées pour différents mélanges.

Tableau III.1 : Valeurs du pH de précipitation à l'intérieur du réacteur selon les différentes proportions de CaCl_2 et Ca(OH)_2 et pour un rapport atomique de mélange Ca/P égal à 2.

Ca(OH)_2 74g/mol	%	100	80	70	60	50	40	30	20	0
	mmol/L	6.40	5.12	4.48	3.84	3.20	2.56	1.92	1.28	0
	mg/L	474	379	331	284	237	189	142	95	0
CaCl_2 147g/mol	%	0	20	30	40	50	60	70	80	100
	mmol/L	0	1.28	1.92	2.56	3.20	3.84	4.48	5.12	6.40
	mg/L	0	188	282	376	470	564	658	753	941
pH		11	10.8	10.44	9.6	8.1	7.5	7.2	6.8	6.5

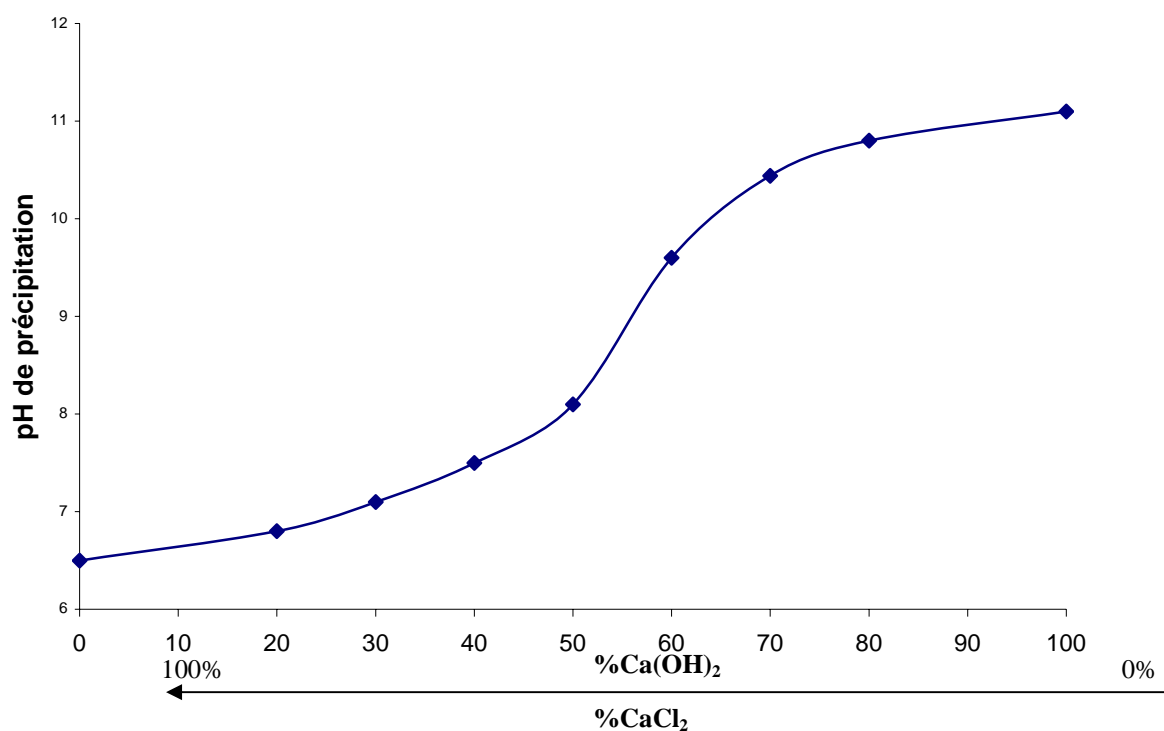


Figure III.1 : Variation du pH de précipitation dans le réacteur en fonction de la proportion de Ca(OH)_2 et CaCl_2 introduite dans le ballon pour une température de précipitation égale à 35°C .

Certains paramètres expérimentaux ont fait l'objet d'une étude supplémentaire : le pH d'entrée de l'effluent (entre 3.5 et 8.6), la température dans le réacteur (entre 20°C et 50°C et non pas entre 20°C et 35°C comme pour le lit fluidisé), la concentration initiale de phosphore dans l'effluent (comprise entre 8mg/L et 50mg/L après mélange dans le réacteur). L'effet de la présence de semences d'HAP dans le réacteur a été également examiné.

III.2.2.2) La description du pilote de laboratoire.

Le réacteur de 1L est cylindrique et muni d'une surverse. La solution contenue dans le réacteur est agitée (50tours par minutes) au moyen d'une hélice dont le diamètre est égal à 2/3 du diamètre du cylindre, excentrée par rapport à l'axe vertical du réacteur et positionnée à la même hauteur que le lieu d'injection des réactifs (l'effluent et la source de calcium).

La solution de calcium et l'effluent sont amenés à la base du réacteur par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique à deux têtes (dont le débit est de 1.15L/h pour chaque tête) et de deux tubes en verre juxtaposés, pour favoriser un bon mélange des solutions (**Figure III.2** et **Figure III.3**). Le réacteur est placé dans un bain thermostaté dont la température est réglée à la valeur souhaitée.

La solution simulant l'effluent à traiter est préparée en apportant la quantité de sel de phosphore sous forme de KH_2PO_4 ¹ désirée pour obtenir la concentration de phosphore ainsi que le pH initial de la solution souhaités et en complétant par 3L d'eau désionisée.

La solution réactive contenant à la fois les ions calcium nécessaires à la précipitation et les ions OH^- a été préparée en fonction de la valeur souhaitée du pH à l'intérieur du réacteur (voir paragraphe précédent). Le sel de chlorure de calcium est introduit en premier dans le ballon, dans lequel sont ajoutés 2L d'eau désionisée. Ensuite la chaux éteinte est ajoutée et le volume est complété à 3L. La solution contenue dans ce ballon est basique. Elle se carbonate facilement au contact de l'air. Ce phénomène de carbonatation doit être évité au maximum puisqu'il contribue à la diminution du nombre d'ions calcium disponible et nécessaire à la précipitation du phosphore. La solution de calcium est conservée dans un réservoir fermé pendant au maximum 12h.

¹ Sauf si indiqué, le sel de phosphore utilisé est le KH_2PO_4 et [P] dans le récipient est égale à 100mg/L.

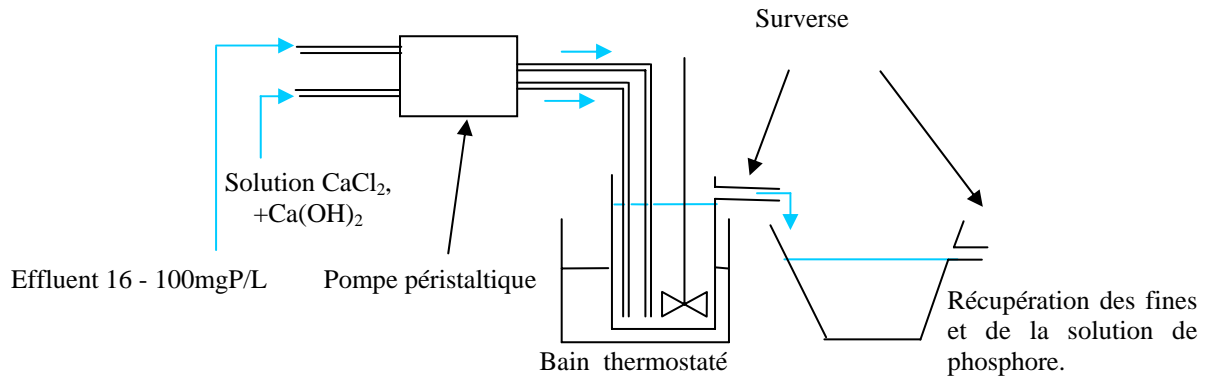


Figure III.2 : Représentation schématique du procédé en cuve agitée.

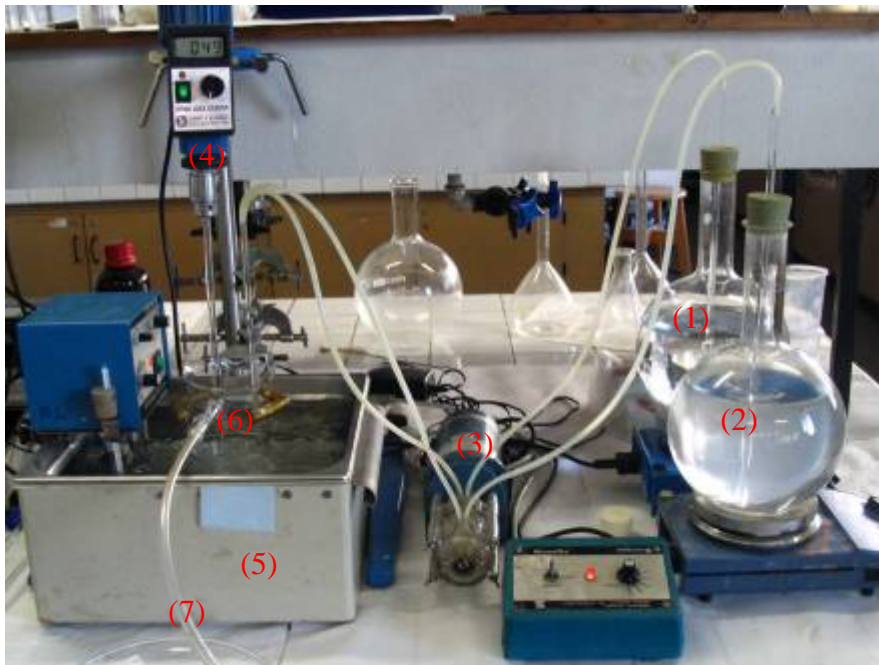


Figure III.3 : Photographie de l'ensemble de l'appareillage avec : (1) : solution contenant le phosphore, (2) : solution contenant le calcium, (3) : pompe péristaltique à deux têtes, (4) : agitation du réacteur, (5) : bain thermostaté, (6) : réacteur agité, (7) : surverse du réacteur.

La mise en marche de l'expérimentation s'effectue selon le protocole suivant :

- mise en température du bain thermostaté
- purge des tuyaux d'alimentation de façon que les solutions contenant les réactifs et l'effluent arrivent en même temps dans le réacteur
- mise en marche de la pompe péristaltique.

Lors de l'expérimentation, le pH et la température sont contrôlés en permanence. Un prélèvement de la suspension est effectué après une heure puis après deux heures d'expérimentation afin de déterminer le taux de conversion de la réaction après filtration.

L'expérimentation est arrêtée après 2h de manipulation. La solution est filtrée, le solide est lavé à l'alcool afin d'éliminer toute trace d'eau susceptible de faire évoluer la phase précipitée. Le solide est ensuite séché dans une étuve ventilée à 40°C puis analysé.

III.2.2.3) Le suivi expérimental.

Les paramètres suivis concernent :

- la phase liquide (taux de conversion = 1- rapport en % de la concentration en phosphore encore présent en solution après précipitation sur la quantité de phosphore initialement présente)
- la phase solide (rapport atomique Ca/P, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge).

La phase liquide est analysée à l'aide d'un spectromètre LASA 50 (DR LANGE), 5ml de la solution filtrée à l'aide d'un filtre millipore 0.22µm sont introduits dans un tube contenant les réactifs (LCK049). Après agitation et attente de 15 minutes, le tube est introduit dans le spectromètre qui indique la concentration de phosphore.

La phase solide est analysée par spectrométrie infrarouge à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER ainsi que par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre INEL CPS120 ($\lambda = 1.78892\text{Å}$). La composition chimique du précipité a été déterminée à la fois par méthode chimique (**Annexes 5 et 6**) et par diffraction des rayons X après calcination.

III.3) L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux.

Dans ce paragraphe, nous avons décrit l'influence du pH d'entrée de l'effluent, de la température de précipitation, ainsi que de la quantité de phosphore initialement présente en solution, et pour finir, nous avons étudié l'influence de l'ajout de particules supports de même nature que le précipité sur les paramètres physico-chimiques.

III.3.1) L'influence du pH d'entrée de l'effluent.

Le pH d'entrée d'un effluent réel peut varier au cours d'une journée de travail. En moyenne, ce pH est de 5.5. Afin de connaître l'influence que pourrait avoir cette variation de

pH sur le taux de conversion de la réaction, nous avons décidé d'étudier l'effet du pH d'entrée de l'effluent sur la précipitation des phosphates de calcium pour deux pH maintenus constants à l'intérieur du réacteur (soit 7.5, soit 10.5) à une température de 20°C ou de 35°C et une concentration de phosphore après mélange dans le réacteur de 50mg/L.

III.3.1.1) Le mode opératoire.

Le pH d'entrée de l'effluent a été modifié en utilisant différentes sources de phosphore mais en conservant une concentration en phosphore égale à 50mg/L : l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , les sels KH_2PO_4 ou K_2HPO_4 . De cette façon, le pH d'entrée de l'effluent varie de 3 à 8.5 (**Tableau III.2**). Une différence importante entre le pH de l'effluent et le pH de précipitation rend difficile l'homogénéisation des solutions.

Tableau III.2 : Quantités de réactifs introduits dans la solution en fonction du pH de l'effluent souhaité.

pH de l'effluent	Source de phosphore utilisée	Quantité introduite dans 3L
3.5	H_3PO_4 (85% d = 1.695)	32.6ml de la solution initiale diluée par 100
5.5	KH_2PO_4 (M=136g/mol)	1306mg
8.5	K_2HPO_4 (M=174.2g/mol)	1672mg

III.3.1.2) Les résultats et la discussion.

Les expériences ont été effectuées successivement à 20°C et à 35°C et pour un pH de 7.5 et de 10.5. Les résultats étant les mêmes à 20°C ou à 35°C, seuls les résultats obtenus à 35°C ont été reportés dans le **Tableau III.3**.

Quel que soit le pH d'entrée de l'effluent, la quantité de phosphore encore présente en solution et la composition chimique du précipité sont identiques pour un pH de mélange donné (**Tableau III.1**).

Tableau III.3 : Résultats concernant les paramètres de la phase liquide et de la phase solide en fonction du pH d'entrée de l'effluent, à 35°C pour un rapport atomique de mélange Ca/P de 2.

	pH effluent	[P] rejeté	Taux de conversion	Ca/P solide	Cristallinité
pH de mélange égal à 10.5	3.5	<1mg/L	>98%	1.56	-
	5.5		>98%	1.56	-
	8.5		>98%	1.55	-
pH de mélange égal à 7.5	3.5	8mg/L	84%	1.53	++
	5.5		84%	1.53	++
	8.5		84%	1.54	++

En tenant compte de l'ensemble de ces résultats, nous avons fait le choix pour toutes les expériences suivantes, d'utiliser le sel KH_2PO_4 pour synthétiser l'effluent. Le pH de l'effluent synthétique égal à 5.5 est ainsi proche du pH moyen d'un effluent réel.

III.3.2) L'influence de la température.

Les équilibres chimiques sont dépendants, entre autres, du paramètre température. Dans le cas particulier des phosphates de calcium, l'augmentation de la température entraîne une diminution de leur solubilité. Nous avons étudié l'influence de la température sur les différents paramètres concernant à la fois la phase liquide et la phase solide pour une gamme de température plus importante qu'avec le procédé en lit fluidisé, soit pour le domaine 20°C-50°C.

III.3.2.1) Le mode opératoire.

La concentration en phosphore dans le réacteur est égale à 50mg/L. La solution de ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCl_2) est préparée de telle façon que le pH de précipitation soit égal à 7.5 et que le rapport atomique Ca/P de mélange soit égal à 2. La température est réglée soit à 20°C (température ambiante), soit à 35°C, soit à 50°C. Le pH-mètre est étalonné pour chaque température. Lorsque la température de précipitation a été augmentée à 50°C, il a été nécessaire de modifier la proportion du mélange $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCl}_2$ pour maintenir le pH de

précipitation à 7.5. Ainsi, une masse plus importante de 603mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (au lieu de 567mg), et moins importante de 1622mg de CaCl_2 (au lieu de 1692mg) ont été introduites dans le ballon contenant la source de calcium en conservant le même rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2.

III.3.2.2) Les résultats et la discussion.

Les résultats obtenus et concernant l'effet de la température sont reportés dans le **Tableau III.4.**

Tableau III.4 : Influence de la température de précipitation sur les paramètres de la phase liquide et du précipité à pH 7.5, pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2.

Température	[P]	Ca/P solide	Cristallinité
20°C	10mg/L	1.51	+
35°C	8mg/L	1.53	++
50°C	3mg/L	1.55	+++

Lorsque la température de précipitation augmente de 20°C à 50°C :

- la quantité de phosphore rejeté après précipitation et filtration diminue de 10mg/L à 3mg/L
- le rapport atomique Ca/P du solide augmente de 1.51 à 1.55
- le précipité de structure apatitique est de mieux en mieux cristallisé.

L'augmentation de la température de 20°C à 50°C dans la cuve agitée à pH 7.5 permet de faire diminuer la quantité de phosphore rejetée de 10mg/L à 3mg/L. La valeur finale reste tout de même élevée comparée à celles obtenues lorsque le pH de précipitation est supérieur à 10.5 (quantité de phosphore rejetée inférieure à 1mg/L). L'augmentation de la température de 20°C à 50°C n'est pas suffisante pour atteindre un taux de conversion supérieur à 98% à pH 7.5.

Nous avons calculé les différentes valeurs des concentrations à l'équilibre à 20°C, 35°C et 50°C en fonction du pH de précipitation (7.5 à 10.5), de la force ionique (égale à 0.01 mol/L), du rapport atomique de mélange Ca/P (égal à 2) et de la concentration en phosphore dans le mélange (égale à 50mg/L), calculées à partir du programme informatique décrit précédemment et dans l'**Annexe 2** pour des températures de 25°C, 37°C et 60°C ont été

reportées dans le **Tableau III.5**. Pour un pH, une force ionique, une concentration en phosphore et un rapport atomique de mélange Ca/P constants, l'augmentation de la sursaturation en fonction de la température est linéaire (**Annexe 7**). Cette propriété nous a permis par extrapolation de calculer les concentrations à l'équilibre thermodynamique à des températures de 20°C, 35°C et 50°C.

Les valeurs choisies des constantes d'équilibres sont :

- pour le TCPa : $1.2 \cdot 10^{-29}$ à 25°C (Nancollas, 1984), $2.8 \cdot 10^{-30}$ à 37°C et $1.7 \cdot 10^{-31}$ à 60°C (Heughebaert, 1984)
- pour l'ACP à 25°C : $3 \cdot 10^{-27}$ (Seckler, 1994) uniquement
- pour l'HAP ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) : $4.7 \cdot 10^{-59}$ à 25°C , $2.35 \cdot 10^{-59}$ à 37°C et $1 \cdot 10^{-60}$ à 60°C (Dowell, 1971).

La sursaturation d'une solution est égale à : $\beta = \text{IP} / \text{K}_S$ (IP : produit ionique et K_S : constante de solubilité du composé considéré).

Tableau III.5 : Valeurs de la concentration de phosphore en mg/L à l'équilibre thermodynamique en solution en fonction de l'espèce précipitée, pour un force ionique égale à 0.01mol/L.

		T = 20°C		T = 35°C		T = 50°C	
Composé	pH	Ca/P=2	Ca/P=3	Ca/P=2	Ca/P=3	Ca/P=2	Ca/P=3
TCPa	7.5	1.3	0.5	0.82	0.14	0.34	$5 \cdot 10^{-2}$
	8.5	0.12	$3.6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
	9.5	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
	10.5	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
HAP	7.5	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
	8.5	$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
	9.5	$4 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
	10.5	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Plusieurs points importants ressortent de l'analyse de ce **Tableau III.5** :

- l'augmentation de la température de 20°C à 50°C pour un pH et un rapport atomique Ca/P de mélange constants, conduit à une diminution de la valeur de la concentration en phosphore d'un facteur 6 au maximum (cases vertes et bleues)

- l'augmentation du pH à l'intérieur du réacteur de 7.5 à 10.5 pour une température et un rapport atomique Ca/P constants, conduit à une diminution de la concentration en phosphore d'un facteur 50 pour le TCPa (cases jaune) et d'un facteur 500 pour l'HAP (cases roses)
- l'augmentation du rapport atomique Ca/P de mélange de 2 à 3 pour un pH et une température constants, conduit à une diminution de la concentration en phosphore d'un facteur 2 pour le TCPa ou d'un facteur 5 pour l'HAP en moyenne (cases violettes).

La variation de pH de 7.5 à 10.5 influence davantage la valeur de la concentration en phosphore à l'équilibre que ne le font la température (comprise entre 20°C et 50°C) ou le rapport atomique Ca/P de mélange (compris entre 2 et 3).

Les résultats obtenus lors des expériences sont en accord avec ces remarques. L'augmentation de la température de 20°C jusqu'à 50°C permet de diminuer de 67% la quantité de phosphore rejetée après précipitation (de 10mg/L à 3.5mg/L), ce qui est très inférieur au résultat obtenu par la seule augmentation du pH de 7.5 à 10.5 qui permet elle de diminuer de plus de 90% la quantité de phosphore rejetée après précipitation (de 10mg/L à moins de 1mg/L). A l'échelle d'un procédé industriel, une température de précipitation de 50°C est difficile à atteindre à faible coût. De plus, cette augmentation de température n'apporte pas de résultat suffisamment intéressant. L'option d'augmenter la température jusqu'à 50°C est abandonnée, il sera en général plus facile et économique d'augmenter le pH de précipitation plutôt que la température.

Il faut enfin remarquer qu'en aucun cas l'équilibre thermodynamique du composé le plus stable, l'HAP, a été atteint.

III.3.3) L'influence de la concentration initiale de phosphore dans l'effluent.

Dans le cas des expériences décrites dans le chapitre précédent, nous avons choisi de travailler avec un effluent dont la concentration en phosphore est égale à 50mg/L après mélange dans le réacteur.

Dans les conditions réelles de fonctionnement la concentration en phosphore varie au cours du temps. Nous avons choisi d'étudier l'effet de la concentration initiale en phosphore

sur les phénomènes de précipitation des phosphates de calcium et de faire varier cette concentration après mélange dans le réacteur entre 50mg/L et 8mg/L.

III.3.3.1) Le mode opératoire.

L'effluent est préparé en ajoutant la quantité nécessaire de sel de KH_2PO_4 dans 3L d'eau désionisée pour obtenir la concentration en phosphore souhaitée entre 100mg/L et 16mg/L (**Tableau III.6**).

Tableau III.6 : Quantité de sel de phosphore à introduire dans le réservoir en fonction de la concentration de phosphore désirée.

[P] dans la solution	[P] dans le réservoir	Masse de KH_2PO_4 introduite dans 3L
50mg/L	100mg/L	1306mg
25mg/L	50mg/L	653mg
8mg/L	16mg/L	210mg

III.3.3.2) Les résultats et la discussion.

Les expériences ont été réalisées à une température de 35°C pour un pH de précipitation égal à 7.5 ou 10.5, les résultats sont reportés dans le **Tableau III.7**.

Ce tableau fait apparaître deux points importants :

- Lorsque le pH de précipitation est égal à 10.5, quelle que soit la concentration initiale de phosphore dans l'effluent, les paramètres concernant la phase liquide ou la phase solide restent inchangés. De même lorsque le pH de précipitation est égal à 7.5, pour des concentrations en phosphore élevées (25 ou 50mg/L dans le réacteur), les paramètres concernant la phase solide ou liquide restent les mêmes, et la quantité de phosphore rejetée après précipitation est de 8mg/L.
- Lorsque la concentration en phosphore en solution après mélange est égale à 8mg/L à pH 7.5 et à 35°C, ce qui correspond à la concentration en phosphore qui reste en solution après précipitation dans la solution (voir ci dessus), aucun

phénomène de précipitation n'apparaît : la solution reste limpide durant au moins 1h.

Tableau III.7 : Résultats concernant les paramètres de la phase liquide et de la phase solide en fonction de la concentration en phosphore dans l'effluent à une température de 35°C.

	[P] dans la solution	[P] rejeté	Taux de conversion	Ca/P solide	Cristallinité
pH de mélange égal à 10.5	50mg/L	<1mg/L	>98%	1.56	-
	25mg/L		>96%	1.56	-
	8mg/L		>88%	1.55	-
pH de mélange égal à 7.5	50mg/L	8mg/L	84%	1.53	++
	25mg/L	8mg/L	68%	1.53	++
	8mg/L	Pas de précipitation			

Lorsque la concentration initiale en phosphore est égale soit à 25mg/L, soit à 50mg/L, un phénomène de précipitation spontanée apparaît à pH 7.5 et 35°C : la concentration de phosphore en solution après filtration est alors égale à 8mg/L. Cette valeur de 8mg/L correspond à un état d'équilibre (instable) de l'espèce qui a précipité.

Le produit de solubilité correspondant au composé obtenu a été calculé à l'aide du programme informatique décrit précédemment. La valeur obtenue est de $K_s = 1.7 \cdot 10^{-27}$ à 35°C. Celle-ci est très proche de celle déjà utilisée par Seckler (1994) ou Montastruc (2003) qui est égale à $K_s = 3 \cdot 10^{-27}$. Notre produit de solubilité, calculé à partir des résultats expérimentaux, est en accord avec les calculs thermodynamiques par rapport à ces équilibres chimiques donnés par Seckler.

Sachant que l'apatite présente un produit de solubilité plus petit encore, la solution se trouve dans un état d'équilibre métastable par rapport à l'HAP mais la solution se trouve à l'état d'équilibre de l'espèce qui a précipité (**Figure III.4**).

Lorsque la concentration en phosphore dans la solution de mélange est égale à 8mg/L, la précipitation n'a pas lieu et la quantité de phosphore encore présente en solution reste égale à 8mg/L. La solution se trouve dans un état d'équilibre métastable. L'ajout d'une semence dans le réacteur pourrait permettre de diminuer la concentration en phosphore encore présent en solution par un phénomène de croissance cristalline après nucléation hétérogène.

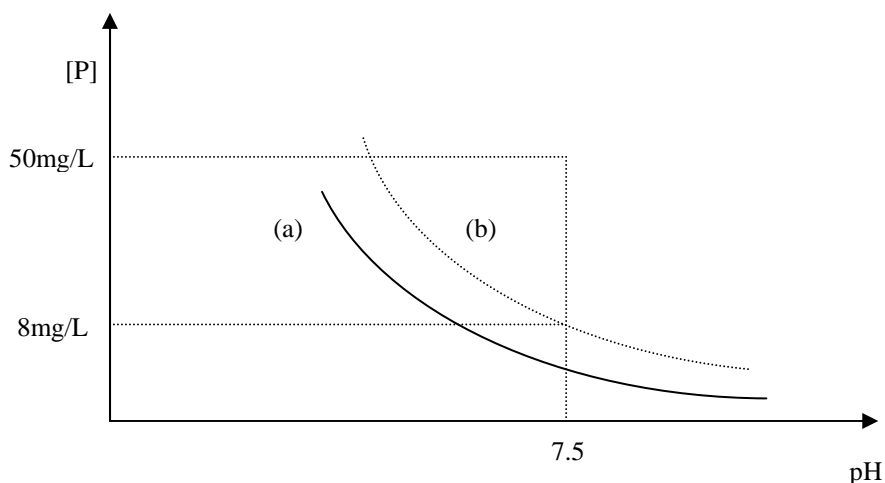


Figure III.4 : Représentation schématique du diagramme d'équilibre de l'HAP (a) et du précipité (b). La zone délimitée entre les deux courbes représente la zone de métastabilité de la solution.

III.3.4) L'influence de la présence de particules dans le réacteur en cuve agitée.

Des particules d'HAP sont introduites dans le réacteur pour servir d'inducteur de cristallisation.

III.3.4.1) Le mode opératoire.

Nous avons utilisé des particules d'HAP de taille inférieure à 30 μ m ce qui permet une meilleure mise en suspension. 300g de ces particules ont été introduites dans le réacteur afin d'avoir un rapport solide sur liquide proche de celui utilisé avec le procédé en lit fluidisé. Ces particules supports ont subi le même pré-traitement que lors de leur utilisation en lit fluidisé, c'est à dire une calcination à 900°C pendant 12H et un bain dans de l'eau de chaux.

Les conditions opératoires choisies pour réaliser cette expérimentation sont : un pH de précipitation égal à 7.5, une concentration en phosphore après mélange de 50mg/L, une température d'effluent égale à 35°C, un rapport Ca/P de mélange égal à 2. L'expérimentation est mise en route par l'ajout de la solution simulant l'effluent et la solution contenant le calcium et la base, puis les 300g de particules d'HAP sont ajoutés petit à petit dans le réacteur agité. L'ajout est arrêté lorsque la suspension arrive à la limite de la surverse tout en conservant l'agitation et le thermostat en service. Deux prélèvements de la suspension sont effectués après 5 minutes et 60 minutes après arrêt de la pompe.

III.3.4.2) Les résultats et la discussion.

Les échantillons de la suspension prélevés après 5 minutes et 60 minutes ont été analysés après filtration. Les résultats obtenus avec ou sans semence sont reportés dans le **Tableau III.8** :

Tableau III.8 : Résultats obtenus avec et sans ajout de semence dans le réacteur pour un pH de précipitation égal à 7.5, une température d'effluent égale à 35°C et un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2.

	[P] après précipitation	Taux de conversion	Ca/P du solide	Cristallinité
Sans particules d'HAP	8mg/L	84%	1.56	++
Avec particules d'HAP	<1mg/L	>98%	(*)	(*)

Dans les deux cases notées (*), les paramètres du solide n'ont pas pu être mesurés. En effet il est quasi impossible dans ce cas de séparer les 300g de particules d'HAP introduits dans le réacteur des quelques mg de précipité.

La quantité de phosphore encore présente en solution est la même quel que soit le temps auquel les échantillons ont été prélevés. L'ajout de particules dans le réacteur (**Tableau III.8**) conduit à une diminution de la concentration en phosphore de la solution d'une valeur de 8mg/L (sans particule) à une valeur inférieure à 1mg/L dans les mêmes conditions opératoires (pH 7.5, 35°C, rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2 et une concentration initiale de phosphore après mélange des réactifs égal à 50mg/L).

Lorsque l'expérience est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales avec 300g de particules de sable de granulométrie inférieure à 100µm, la concentration finale de phosphore en solution reste égale à 8mg/L. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, la nature des particules introduites est un facteur important. Lorsque les particules introduites dans le réacteur sont de même nature que le précipité, les phénomènes de croissance cristalline se trouvent facilités. Il y a affinité de la surface avec à la fois le précipité et avec les ions en solution.

A pH 7.5, 35°C et pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2 et en présence de semence dans le réacteur, le phénomène de précipitation permet de faire diminuer la concentration en phosphore de 50mg/L à 8mg/L dans la solution, puis la croissance cristalline permet de diminuer la concentration de 8mg/L à une valeur inférieure à 1mg/L. Le phénomène de croissance cristalline est d'autant plus rapide et efficace que la surface totale offerte par les particules supports introduites est grande et présente une affinité avec le précipité.

L'ensemble des résultats est en accord avec les résultats observés lors des expériences réalisées avec le procédé en lit fluidisé (voir Chapitre II) dans les mêmes conditions opératoires. Pourtant, ces deux procédés sont différents de par leur principe de fonctionnement et leur dimensionnement. Le prochain paragraphe va être consacré à la mise en parallèle de ces deux procédés.

III.4) La mise en parallèle du procédé en lit fluidisé et du procédé en cuve agitée.

Nous avons étudié la précipitation des phosphates de calcium à l'aide d'un procédé en cuve agitée dans des conditions opératoires comparables à celles du procédé en lit fluidisé. Le lit fluidisé fonctionne en régime dynamique alors que le procédé en cuve agitée fonctionne en régime statique, nous avons cependant fait un parallèle entre ces deux procédés.

III.4.1) Le procédé.

Le procédé en lit fluidisé est un procédé industriel utilisé pour **recupérer** le phosphore par voie chimique, soit sous forme de phosphate de calcium, soit sous forme de struvite. Il permet de récupérer la majorité du précipité qui s'enrobe autour des particules supports (souvent du sable).

Le procédé en cuve agitée est le procédé le plus facile à mettre en œuvre d'un point de vue technique. Il permet lui aussi de récupérer le phosphore sous forme soit de phosphate de calcium, soit de struvite, mais obligatoirement avec une opération de filtration en sortie de réacteur.

Dans le travail présenté sur le lit fluidisé le taux de conversion et le rendement ont été améliorés en utilisant des particules support en HAP et en augmentant la température de précipitation. Toutes ces expériences ont nécessité une grande quantité de consommables. Le

temps de préparation et le déroulement d'une manipulation, très longs, ne permettent pas de réaliser un grand nombre de manipulations en série. Le procédé en cuve agitée nous a permis de mieux comprendre les mécanismes susceptibles d'intervenir dans le lit fluidisé et d'étudier de nouveaux paramètres dans un laps de temps plus court.

III.4.2) Les résultats.

La mise en parallèle des deux procédés permet de faire un récapitulatif sur l'ensemble des résultats déjà obtenus et résumés dans le **Tableau III.9** :

Tableau III.9 : Synthèse des différents résultats obtenus en fonctions des paramètres expérimentaux aux bornes des domaines : T+ = 35°C, T- = 20°C, pH + = 10.5, pH- = 7.5.

Procédé	Paramètres	T+ pH-	T+ pH+	T- pH-	T- pH+
Lit fluidisé	Taux de conversion (χ) Rendement Cristallinité	Élevé Élevé ++	Élevé Faible -	Faible Faible +	Élevé Faible -
Cuve agitée	χ χ avec ajout d'HAP Cristallinité	Faible Élevé ++	Élevé -	Faible Faible +	Elevé -

Le terme « **élevé** » signifie que la valeur obtenue est satisfaisante alors que le terme « **faible** » signifie que les conditions opératoires ne sont pas adaptées pour le paramètre concerné.

L'analyse de ce tableau permet de mettre en évidence plusieurs points :

- le taux de conversion est important pour des pH de précipitation élevés quel que soit le procédé utilisé et quelle que soit la température (20°C ou 35°C)
- l'état de cristallisation du précipité est le même à des pH élevés (mal cristallisé), quelle que soit la température et le procédé utilisé
- une faible température et un faible pH ne permettent pas de récupérer avec efficacité le phosphore contenu dans les effluents
- la température a une faible influence sur le taux de conversion de la réaction à pH 7.5 sans introduire de particules dans le réacteur

- la présence de particules d'HAP à haute température (35°C) et faible pH (7.5) permet d'obtenir un bon taux de conversion et un bon rendement à la fois avec le procédé en cuve agitée et le procédé en lit fluidisé.

Il existe plusieurs solutions pour épurer avec efficacité un effluent synthétique chargé en phosphore :

- travailler avec des valeurs de pH élevées, mais dans ce cas le lit fluidisé ne retient pas la totalité du précipité, et une étape de filtration est nécessaire en sortie de traitement quel que soit le procédé utilisé et quelle que soit la température
- augmenter la température de précipitation et ajouter des particules d'HAP dans le lit fluidisé mais aussi dans la cuve agitée.

Les conditions idéales qui apparaissent au vu de ces résultats sont de travailler à un pH égal à 7.5, une température de précipitation de 35°C, un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2 en présence de particules supports d'HAP. Le procédé en lit fluidisé, dans ces conditions particulières, a en plus l'avantage d'éviter une étape de filtration supplémentaire qui est nécessaire avec le procédé en cuve agitée et qui souvent pose des problèmes à l'échelle industrielle.

III.4.3) La discussion sur les mécanismes.

Le rôle des divers paramètres : température, pH, concentration et présence ou non de germes a été clairement mis en évidence en lit fluidisé ou en cuve agitée. Nous allons tenter de donner des explications physico-chimiques permettant d'expliquer et de corrélérer ces effets.

III.4.3.1) A une température de 20°C.

Lorsque les expériences sont effectuées à 20°C, pH 7.5 avec un rapport atomique de mélange égal à 2, la quantité de phosphore rejetée après précipitation est de :

- 10mg/L avec le procédé en cuve agitée
- 10mg/L avec le procédé en lit fluidisé constitué de particules d'HAP
- 10mg/L avec le lit fluidisé constitué de particules de sable.

Il n'existe quasiment aucune différence entre les résultats obtenus avec le procédé en cuve agitée et les résultats obtenus avec le procédé en lit fluidisé que ce soit le taux de

conversion (concentration en phosphore après précipitation et filtration), le rapport Ca/P du précipité ou l'état de cristallisation du précipité. Le seul phénomène qui intervient dans le procédé en cuve agitée est une précipitation spontanée (nucléation homogène). La présence de particules, de sable ou d'HAP, ne modifie pas les résultats et ne fait donc pas intervenir de nouveau phénomène. Nous pouvons penser que dans le lit fluidisé comme dans la cuve agitée (en l'absence de semences) à cette température de 20°C, c'est aussi la précipitation spontanée qui provoque la diminution de la concentration en phosphore. Les particules constituant le lit ne jouent alors que le rôle de support à l'enrobage du précipité.

III.4.3.2) A une température de 35°C.

Lorsque les expériences sont effectuées à 35°C, pH 7.5 avec un rapport atomique de mélange égal à 2, le précipité est mieux cristallisé qu'à 20°C et la quantité de phosphore rejetée après précipitation est de :

- 8mg/L avec le procédé en cuve agitée sans particules supports
- 8mg/L avec le procédé en cuve agitée et présence de particules de sable
- 8mg/L avec le procédé en lit fluidisé constitué de particules de sable
- <1mg/L avec le procédé en cuve agitée et présence de particules d'HAP
- <1mg/L avec le procédé en lit fluidisé constitué de particules d'HAP.

Il existe une grande différence entre les résultats obtenus en présence ou pas de particules dans les réacteurs et selon la nature des particules introduites. La présence de particules de sable ne diminue pas la concentration en phosphore de la solution alors que la présence de particules d'HAP permet d'obtenir une concentration inférieure à 1mg/L. Les particules de sable introduites dans la cuve agitée ont un diamètre inférieur à 100µm. Ce diamètre est trois fois plus important que la diamètre des particules d'HAP. Il faut cependant remarquer que la surface accessible présente en solution dépend fortement de la taille des particules pour une même masse introduite. Par exemple pour des particules de diamètre égal à 30µm, la surface totale disponible est de 11m² pour 300g d'HAP et la surface totale disponible pour des particules de sable de diamètre de 100µm est de 4m².

Même si la surface disponible est 10 fois plus importante en utilisant des particules supports de diamètre inférieur à 30µm par rapport à des particules inférieures à 100µm, la nature de la surface des particules supports semble jouer un rôle tout aussi important que la

surface disponible pour le phénomène de croissance cristalline comme nous avons pu l'observer en utilisant le procédé en cuve agité dans le **Chapitre II**.

Sans ajout de particules, la précipitation est spontanée. La présence de particules de sable a peu d'effet sur la concentration en phosphore de la solution. Par contre la présence de particules d'HAP permet de diminuer fortement la concentration en phosphore dans la solution. Après la précipitation, la solution se trouve dans un état d'équilibre métastable. La présence de particules supports d'HAP (constituant le lit fluidisé ou présentes dans la cuve agitée) peut alors jouer un rôle de support pour le phénomène de nucléation hétérogène puis de croissance cristalline.

La nature, ainsi que la surface totale disponible et offerte par les particules supports, sont les facteurs importants pour une bonne efficacité de la croissance cristalline. La nature des particules introduites joue sur le temps d'induction de la nucléation hétérogène. Lorsque les particules supports introduites sont de même nature que le précipité, le temps d'induction est nul.

Toutes ces hypothèses et ces remarques vont nous permettre, lors des prochaines études (ajout de nouveaux éléments dans l'effluent à traiter), de réaliser un grand nombre d'expériences avec le procédé en cuve agitée. Ces résultats permettront de tirer les conclusions adéquates et de pouvoir affiner les conditions opératoires à utiliser avec le procédé en lit fluidisé.

III.5) La conclusion générale du chapitre.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé un procédé en cuve agitée qui nous a permis, en l'absence de semence, d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques sur la précipitation des phosphates de calcium.

Nous avons étudié l'influence du pH d'entrée de l'effluent entre 3.5 et 8.5. Ce pH n'a aucun effet sur à la fois la quantité de phosphore rejetée et la composition du solide récupéré à un pH et une température de précipitation donnés.

La température de précipitation a été augmentée jusqu'à 50°C. Cette augmentation a entraîné une baisse de la concentration en phosphore dans l'effluent de 10mg/L à 20°C à 3.5mg/L à 50°C. Toutefois, cette diminution n'est pas suffisante pour épurer avec efficacité le phosphore contenu dans l'effluent et cette température est difficile à obtenir à une échelle industrielle.

D'un point de vue thermodynamique, la variation de pH entre 7.5 et 10.5 permet d'obtenir des concentrations en phosphore à l'équilibre thermodynamique beaucoup plus faibles que la variation de température entre 20°C et 50°C ou l'augmentation de la quantité de calcium introduite (rapport atomique Ca/P de mélange de 2 à 3).

La précipitation du solide est spontanée lorsque la concentration en phosphore est égale à 25mg/L ou 50mg/L dans le réacteur après mélange. Lorsque la concentration en phosphore dans le réacteur est égale à 8mg/L à pH 7.5 et quelle que soit la température (entre 20°C et 50°C), aucune précipitation n'a lieu, la solution est dans un état d'équilibre métastable par rapport à un composé plus stable comme l'HAP par exemple. Seul l'ajout de semence dans ce cas peut permettre de diminuer la concentration en phosphore dans la solution.

L'ajout de particules supports de même nature que le précipité permet une diminution de la concentration en phosphore de 50mg/L à moins de 1mg/L après précipitation. Cette baisse est à la fois associée à la nature de la surface des particules supports et aussi à la surface totale disponible offerte. En présence de particules supports, de nouveaux phénomènes, autres que la précipitation et l'agglomération du précipité, peuvent intervenir comme le phénomène d'enrobage du précipité et le phénomène de croissance cristalline.

Un parallèle a été effectué entre le procédé en lit fluidisé et le procédé en cuve agitée. Ce parallèle a permis entre autre de mettre en évidence le rôle joué par la nature des particules supports à la fois dans le lit fluidisé et dans la cuve agitée sur le phénomène de croissance cristalline, et aussi de vérifier les résultats déjà obtenus en proposant des mécanismes réactionnels susceptibles de se produire dans les deux procédés selon les conditions opératoires.

A partir de ces remarques, nous avons pu déduire que le procédé en cuve agitée était le procédé idéal pour étudier l'influence de n'importe quel paramètre physico-chimique concernant la précipitation et qu'il permettait de pouvoir affiner les conditions opératoires à utiliser avec le procédé en lit fluidisé qui lui, est un procédé très utilisé industriellement.

Les prochaines études concerneront l'ajout d'éléments dans l'effluent phosphoré, à l'aide dans un premier temps de la cuve agitée et dans un deuxième temps du lit fluidisé. Nous essaierons ainsi de valider les mécanismes réactionnels déjà proposés et de les étendre à l'étude de la récupération du phosphore contenu dans un véritable effluent.

**CHAPITRE IV : EFFET DE L'AJOUT
DE COMPOSES MINERAUX ET
ORGANIQUES**

Dans les chapitres précédents nous avons étudié la récupération et la valorisation du phosphore contenu dans un effluent synthétique uniquement chargé en phosphore. C'est à dire en fait dans de l'eau désionisée contenant seulement des ions phosphates. Ce choix nous a permis de déterminer les mécanismes réactionnels susceptibles de se produire lors des traitements en fonction des paramètres physico-chimiques ou du procédé utilisé. Nous avons pu montrer ainsi que plusieurs solutions peuvent être envisagées pour récupérer avec efficacité le phosphore sous une forme valorisable.

Bien sûr dans la réalité, les effluents à traiter sont complexes et contiennent un grand nombre de produits divers qui peuvent modifier les conditions de traitements ou même peut être empêcher totalement la récupération du phosphore. Les compositions chimiques des effluents sont très diverses selon qu'ils soient industriels, agricoles ou urbains et sont même très variables dans chacune de ces trois grandes catégories. Nous avons le choix pour poursuivre ce travail en allant au delà de la seule expérimentation fondamentale, soit de traiter un véritable effluent récupéré dans une station d'épuration, soit d'étudier l'influence composé par composé en compliquant peu à peu la solution de travail. Nous avons retenu la deuxième proposition. En effet, traiter un effluent particulier n'aurait peut être pas eu une valeur générale. Ensuite, la durée d'étude d'un véritable effluent aurait certainement été longue.

Les deux grandes familles de composés susceptibles de perturber le traitement sont essentiellement des composés organiques (composés humiques, protéines, pesticides...) et des composés minéraux (ions métalliques, chlorures, sulfates ...). Les composés humiques sont les composés organiques fréquemment rencontrés dans les effluents. Ils ont une structure très complexe (Flaig, 1982), où l'on retrouve des fonctions chimiques similaires à celles d'acides aminés. Pour modéliser un effluent, nous avons orienté notre étude vers des molécules simples de poids moléculaire faible mais qui conservent cependant des fonctions chimiques élémentaires présentes dans les composés humiques. Les composés utilisés pour réaliser les expériences sont deux acides aminés. Le choix de ces acides a été effectué en tenant compte de leur structure moléculaire : cyclique pour la tyrosine (Tyr) et hétérocyclique pour le tryptophane (Trp) (cycle incluant un atome d'azote), et leurs fonctions : la tyrosine présente une fonction phénolique souvent rencontrée dans les composés humiques. En ce qui concerne les éléments minéraux, l'étude a été réalisée sur un élément dont les effets sur la cristallisation des phosphates de calcium est bien connu : le magnésium (Salimi, 1985 ; Koutsoukos, 1980, Hamad, 1986). Ce chapitre sera donc divisé en deux parties : la première concernera l'effet de

composés organiques sur la récupération du phosphore et la deuxième concernera l'effet du magnésium.

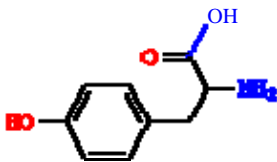
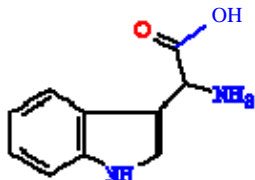
IV.1) Effet de composés organiques.

Les composés organiques et en particulier les composés humiques sont naturellement présents dans plusieurs types d'effluents (effluents agricoles, effluents urbains ...). Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'influence des acides aminés sur les paramètres concernant la phase solide et la phase liquide, en fonction du pH de précipitation, de la température et de la présence ou pas de particules supports dans le réacteur, à l'aide uniquement du procédé en cuve agitée.

IV.1.1) Le tryptophane et la tyrosine.

Nous avons expliqué précédemment le choix de deux acides aminés qui sont la tyrosine et le tryptophane. Les formules chimiques de ces acides sont données dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Formule chimique et masse molaire de Tyr et Trp.

	Tyrosine	Tryptophane
Formule chimique	$C_9H_{11}NO_3$	$C_{11}H_{12}N_2O_2$
Masse molaire (g/mol)	181.19	204.23
		
Point isoélectrique	5.66	5.89
pKa ₁ et pKa ₂	2.2 et 9.1	2.4 et 9.4

IV.1.2) Le mode opératoire.

Nous avons introduit des quantités croissantes de l'acide aminé choisi dans la solution contenant le phosphore (entre 0 et 200% en mole par rapport à la concentration en phosphore initiale), nous avons fixé le pH de précipitation soit à 7.5, soit à 10.5 et réglé la température

dans le réacteur agité soit à 35°C, soit à 50°C pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2. Rappelons que la concentration en phosphore dans l'effluent de départ est de 50mg/L.

IV.1.3) Les résultats et la discussion.

Les concentrations en phosphore obtenues après traitement en cuve agitée, en ajoutant la tyrosine ou le tryptophane dans la solution de phosphore, sont reportées dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV.2 : Résultats concernant l'influence de l'ajout d'acides aminés dans un effluent phosphoré.

	Température	pH de la solution	[acide] / [P], % molaire	[P] de la solution, mg/L
Tyrosine	35°C	7.5	0	8
		7.5	10	8
		7.5	20	8
		7.5	50	8
		7.5	100	9
		7.5	200	9
		10.5	0	<1
		10.5	200%	<1
	50°C	7.5	0%	3.5
		7.5	200%	4
10.5		0%	<1	
10.5		200%	<1	
Tryptophane	35°C	7.5	10	7
		7.5	20	7
		7.4	50	8
		7.4	100	7
		7.4	200	8
		10.5	0	<1
	10.5	200	<1	
	50°C	7.4	0	3.5
		7.5	200	3.5
		10.4	0	<1
10.5		200	<1	

La tyrosine ne se dissout pas totalement dans le récipient contenant le phosphore ; elle reste en suspension pour des mélanges contenant plus de 100% de tyrosine.

L'ajout de tyrosine dans l'effluent ne modifie pas la fixation du phosphore quel que soit le pH ou la température sauf très légèrement lorsque la concentration est forte et telle que l'acide aminé n'est pas totalement solubilisé.

Le tryptophane se dissout très bien dans la solution phosphorée excepté pour les concentrations supérieures à 200%.

Les résultats reportés dans le **Tableau IV.2** montrent que l'ajout de tryptophane dans l'effluent n'a pas d'effet sur la quantité de phosphore rejetée quel que soit le pH de précipitation et quelle que soit la température.

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur les solides précipités en présence de tyrosine ou de tryptophane dans la solution en quantité inférieure ou égale à 100% montre que le précipité est un phosphate de calcium assez bien cristallisé de structure apatitique (**Figure IV.1**) à pH 7.5 et moins bien cristallisé à pH 10.5.

Lorsque la tyrosine ne s'est pas entièrement dissoute dans la solution de phosphore (200%) les raies caractéristiques de la tyrosine sont majoritairement présentes sur les diagrammes de diffraction (**Figure IV.2**).

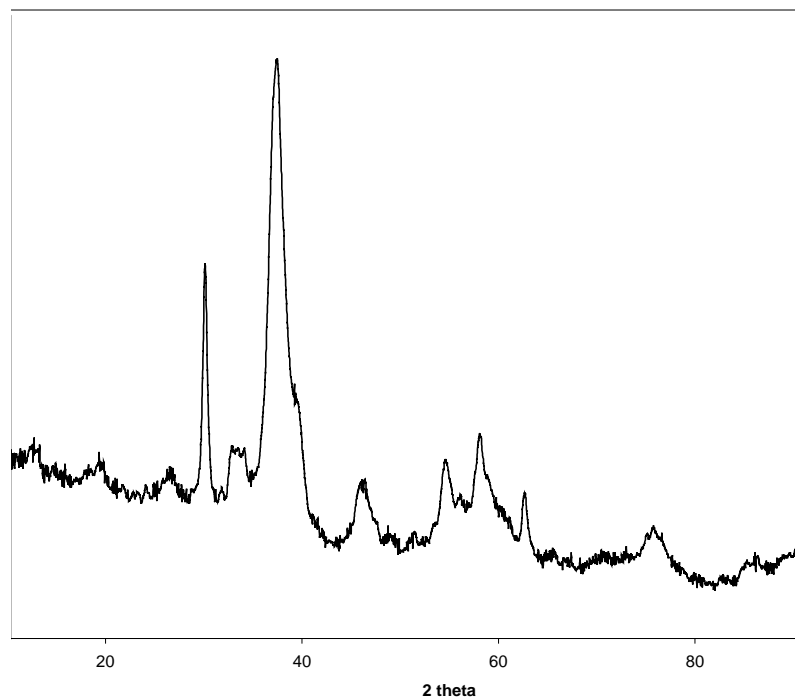


Figure IV.1 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une apatite assez bien cristallisée en présence de 0 à 100% de tyrosine.

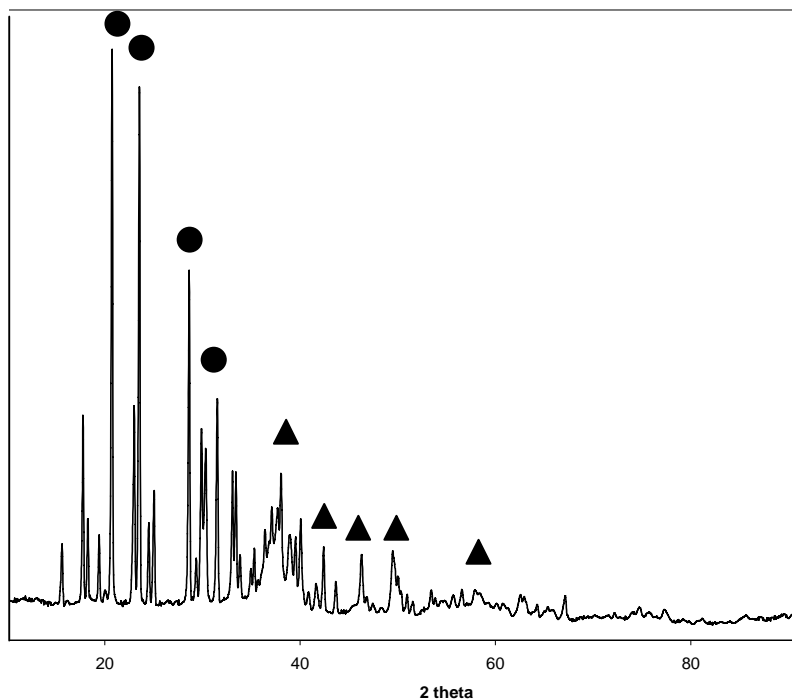


Figure IV.2 : diagramme de diffraction du composé récupéré à pH7.5 et 35°C assez bien cristallisé contenant de la tyrosine (●)et du phosphate de calcium de structure apatitique (▲).

Le solide est ensuite calciné et à nouveau analysé par diffraction des rayons X afin de déterminer la composition chimique de la partie minérale. Le diagramme obtenu est comparable au diagramme de diffraction du phosphate tricalcique β pur (**Figure IV.4**).

La spectroscopie infrarouge révèle des traces de Pyrophosphates (725cm^{-1} et 1215cm^{-1}) dans les solides obtenus en présence de tyrosine mais aucune dans les solides obtenus en présence de tryptophane. Nous pouvons en déduire que le rapport atomique Ca/P du solide précipité est légèrement inférieur à 1.50 (**Figure IV.3**) pour la tyrosine, et égal à 1.50 pour le tryptophane.

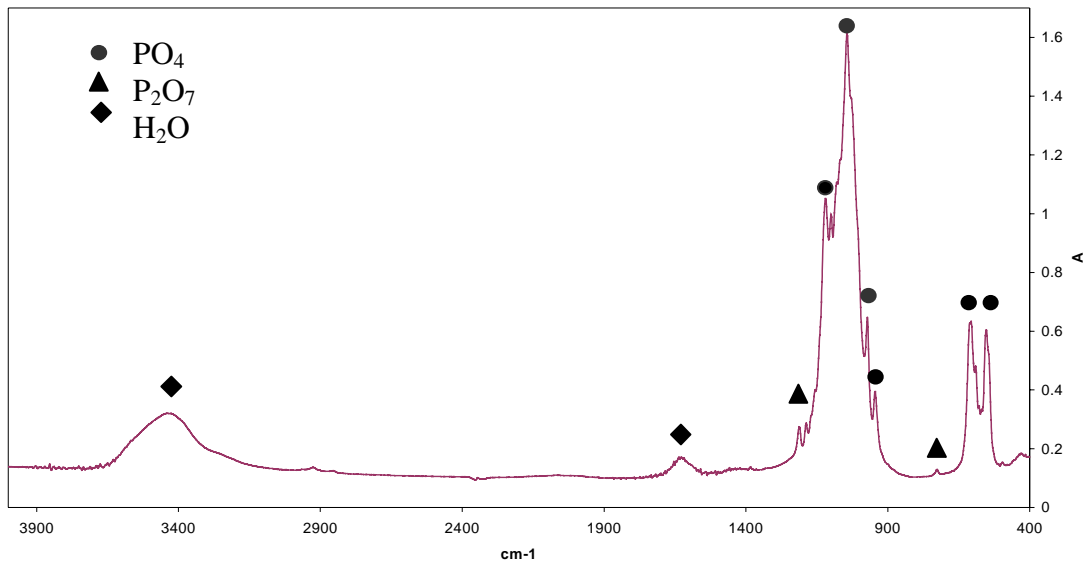


Figure IV.3 : Spectre infrarouge du solide calciné à 900°C.

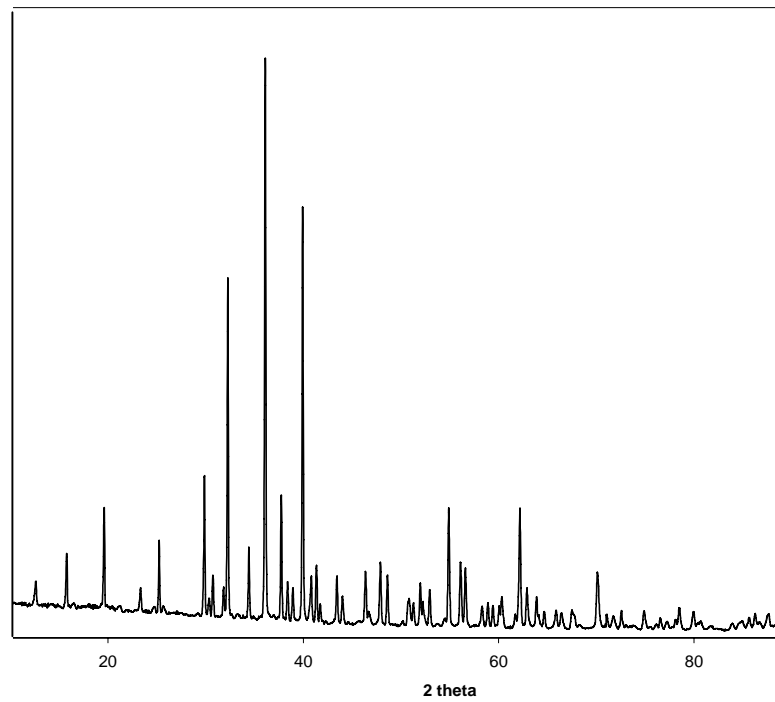


Figure IV.4 : Diagramme de diffraction des rayons X des solides calcinés à 900°C correspondant au β TCP pur.

L'analyse par diffraction des rayons X des solides obtenus lors des expériences réalisées à pH 10.5 a permis de montrer après calcination que le solide se transforme intégralement en β TCP pur sans trace de pyrophosphates sur le spectre infrarouge. Le solide

analysé a donc un rapport atomique Ca/P égal à 1.50 quel que soit l'acide aminé (tyrosine ou tryptophane) et sa concentration (comprise entre 0 et 200%).

L'introduction dans le réacteur de 300g de particules d'HAP selon le protocole expérimental décrit dans le **Chapitre III** provoque en présence d'acides aminés (tyrosine ou tryptophane) une diminution de la concentration en phosphore à une valeur inférieure à 1mg/L quelle que soit la concentration d'acide aminé comprise entre 0 et 200% à pH 7.5 ou 10.5, à 35°C et avec un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2. On retrouve les résultats obtenus en l'absence d'acide aminé. La présence, même sous forme de suspension, de ces deux acides aminés n'a aucune influence sur l'effet apporté par les particules d'HAP.

Des travaux antérieurs, réalisés par Spanos et al (2000) par la méthode dite de « Croissance Cristalline à Composition Constante » (méthode qui sera décrite dans les prochains paragraphes) ont montré que la L-sérine ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{NH}_3, \text{COOH})$), diminue la vitesse de croissance cristalline de l'HAP lorsque la proportion de L-sérine, dans la solution de croissance, est au moins 1000 fois supérieure à celle du phosphore. Cette quantité relative n'a jamais été atteinte dans nos conditions opératoires et la tyrosine ou le tryptophane ne se sont pas avérés être des inhibiteurs de précipitation ou de croissance cristalline des phosphates de calcium.

Les composés humiques ont des fonctions chimiques similaires à celles présentes dans les acides aminés étudiés. Pour autant, l'effet d'un composé humique ou d'une protéine pourrait être différent de celui observé en utilisant le tryptophane ou la tyrosine en particulier à cause de la longueur des chaînes. L'étude de l'effet des composés organiques reste donc très complexe et pourrait faire l'objet de futurs travaux de recherche.

IV.2) Le magnésium.

Contrairement aux composés organiques, le magnésium est un élément dont les effets sur la cristallisation des phosphates de calcium sont très connus. Nous avons donc décidé de compléter ce travail en étudiant l'influence du magnésium sur la cristallisation des phosphates de calcium dans nos conditions opératoires particulières.

IV.2.1) Le choix de cet élément.

Les effluents peuvent avoir des compositions différentes selon leur origine (**Tableau IV.3**). Cependant dans la plupart des cas, le magnésium est présent en quantité importante.

En tenant compte des concentrations données dans le **Tableau IV.3**, nous avons décidé d'étudier l'influence du magnésium pour des concentrations comprises entre 0 et 20mg/L dans l'effluent (soit entre 0 et 50% en mole par rapport à la concentration initiale de phosphore).

Tableau IV.3 : Composition d'effluents domestiques en Allemagne ou en Australie et d'un effluent industriel.

	German water	Effluent STP Warriewood (NSW, Australia)	Mercedes Water
	mg/L	mg/L	mg/L
Phosphore	9-15	5	5-100
Ca	100-120	26	100-110
Mg	11-17	16	8-15
Na	22-29	177	n. d.
K	9-11	18	
Zn	0.2	0.1	
CO ₃	120	132	
Cl	110	260	
SO ₄	100	46	
NH ₄	1-3	30	10-15

Il existe essentiellement deux composés phosphatés contenant du magnésium :

- la struvite, de formule chimique $Mg(NH_4)(PO_4) \cdot 6H_2O$, qui cristallise dans un système orthorhombique (2mm). Ses paramètres de mailles sont : $a = 6.94\text{Å}$, $b = 11.20\text{Å}$, $c = 6.13\text{Å}$ (Acta crystallographica, 1986)
- la whitlockite, de formule chimique $Ca_{18}(Mg_2)H_2(PO_4)_{14}$, qui cristallise dans un système rhomboédrique (3m) (Calvo C, 1975).

La struvite précipite dans des solutions de pH compris entre 7 et 11 dans lesquelles le phosphore, le magnésium et l'ammoniac sont présents. Toutefois son pH de prédilection est de 8.5 (Doyle JD 2002). Ce composé présente une faible solubilité, différentes valeurs ont été trouvées dans la littérature, les deux valeurs extrêmes sont : $K_{sp} = 4.10^{-10}$ (Borgerding J, 1972) et $K_{sp} = 7.58.10^{-14}$ (Burns JR, 1982). La struvite se forme facilement à température ambiante et sa solubilité diminue quand le pH augmente de 7 à 9. Dans les stations d'épuration, les trois éléments Ca, P, Mg, sont naturellement présents dans les effluents à traiter. La struvite peut se former et se déposer dans les canalisations (Liberti, 1986 ;

Matsumiya, 2000 ; Unitika, 1994). De nombreux travaux concernant la précipitation de la struvite ont été réalisés et sont rappelés dans le Chapitre I.

La whitlockite a la même structure cristalline que le β TCP (Mackay A. L, 1952). C'est une forme cristalline qui est très peu souvent rencontrée à l'état naturel, si ce n'est dans les calculs urinaires et salivaires (Jensen A. F, 1957). La croissance de la whitlockite n'est favorisée qu'à des pH inférieurs à 7 et sa synthèse se fait à une température de 100°C (Hamad M., 1987).

Dans nos conditions opératoires, nous ne pouvons avoir de précipitation de struvite (absence d'ammoniac dans la solution) ni de whitlockite (pH trop élevé et température trop basse).

Le magnésium est un atome divalent qui peut s'inclure dans la structure apatitique par substitution des ions calcium. Le rayon atomique du magnésium est de 0.65Å, celui du calcium est de 0.99Å (Abbona et al, 1996). Par ailleurs le magnésium a un effet inhibiteur sur les phénomènes de cristallisation des phosphates de calcium (Salimi, 1985).

Dans les paragraphes suivants, nous étudierons successivement l'effet de la présence de magnésium sur la cristallisation des phosphates de calcium en fonction du pH, de la température ou de la présence de particules d'HAP dans les procédés en cuve agitée et en lit fluidisé. Nous terminerons le paragraphe en étudiant brièvement la méthode dite de croissance cristalline à composition constante grâce à laquelle de nombreux auteurs (Koutsoukos, 1980 ; Hamad, 1984) ont montré l'effet du magnésium sur la cristallisation des apatites.

Afin de cibler les paramètres les plus importants, nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps le procédé en cuve agitée.

IV.2.2)Le procédé en cuve agitée.

Des expériences préliminaires ont été réalisées à l'aide du procédé en cuve agitée. Les paramètres étudiés ont été : la concentration de magnésium en solution, le pH de précipitation, la température, la présence ou non de particules d'HAP. Les conditions expérimentales ont été affinées de façon à cibler par la suite les expériences réalisées en lit fluidisé.

IV.2.2.1) L'influence de la concentration en magnésium en fonction du pH.

La première étude réalisée a consisté à étudier l'effet du magnésium en fonction de la quantité introduite.

IV.2.2.1.1) Le mode opératoire.

Le mode opératoire est identique au mode opératoire précédemment décrit. La solution de phosphore (100mg/L soit 3.2mmol/L) est préparée par dissolution de KH_2PO_4 dans l'eau désionisée. Le magnésium ($\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) est introduit dans cette solution en quantité variant de 0 à 40mg/L. La solution de calcium est préparée par le mélange $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$ nécessaire pour obtenir à la fois un pH dans le réacteur égal à 7.5 ou 10.5 et un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2 (**Tableau III.1** dans le **Chapitre III**).

Tableau IV.4 : Rapport entre la quantité de magnésium introduite en masse et la proportion en mole de magnésium par rapport au nombre de mole de phosphore dans le récipient de stockage.

%Mg/P (molaire)	0	5%	10%	15%	20%	30%	50%
[Mg] en mg/L	0	4	8	12	15	23	40

IV.2.2.1.2) Les résultats et la discussion

Les expériences ont été réalisées à 35°C pour un pH égal à 7.5 ou 10.5 en ajoutant des quantités de magnésium dans l'effluent variant de 0 à 20mg/L après mélange dans le réacteur, les résultats sont reportés dans le **Tableau IV.5**.

Tableau IV.5 : Taux de conversion en fonction du pH et de la quantité de magnésium en solution dans le réacteur.

Mg (mg/L)	0	2	4	6	8	12	20	0	20
pH	7.5	7.7	7.7	7.8	7.8	7.8	7.8	10.5	10.5
[P] mg/L	8	8	8	8	8	8	10	<1	<1

A pH 7.5, quelle que soit la quantité de magnésium introduite dans la solution de phosphore (entre 0 et 20mg/L), la quantité de phosphore rejetée après précipitation et filtration est toujours égale à 8mg/L sauf pour la borne supérieure, où la quantité de

phosphore rejetée est légèrement supérieure et égale à 10mg/L. Nous pouvons remarquer que le pH de précipitation augmente de 7.5 à 7.8 avec la quantité de magnésium dans la solution contenant le phosphore.

Dans le cas où le pH de précipitation est égal à 10.5, en présence d'une forte quantité de magnésium (20mg/L dans le réacteur) la teneur en phosphore dans l'effluent reste inférieure à 1mg/L (**Tableau IV.5**).

Le solide obtenu après précipitation à pH 7.5 est de structure apatitique, de moins en moins bien cristallisé lorsque la concentration en magnésium dans l'effluent augmente (**Figure IV.5**). La présence de magnésium stabilise une phase thermodynamiquement instable, mal cristallisée et de rapport atomique (Ca+Mg)/P égal à 1.50 (**Tableau IV.5**).

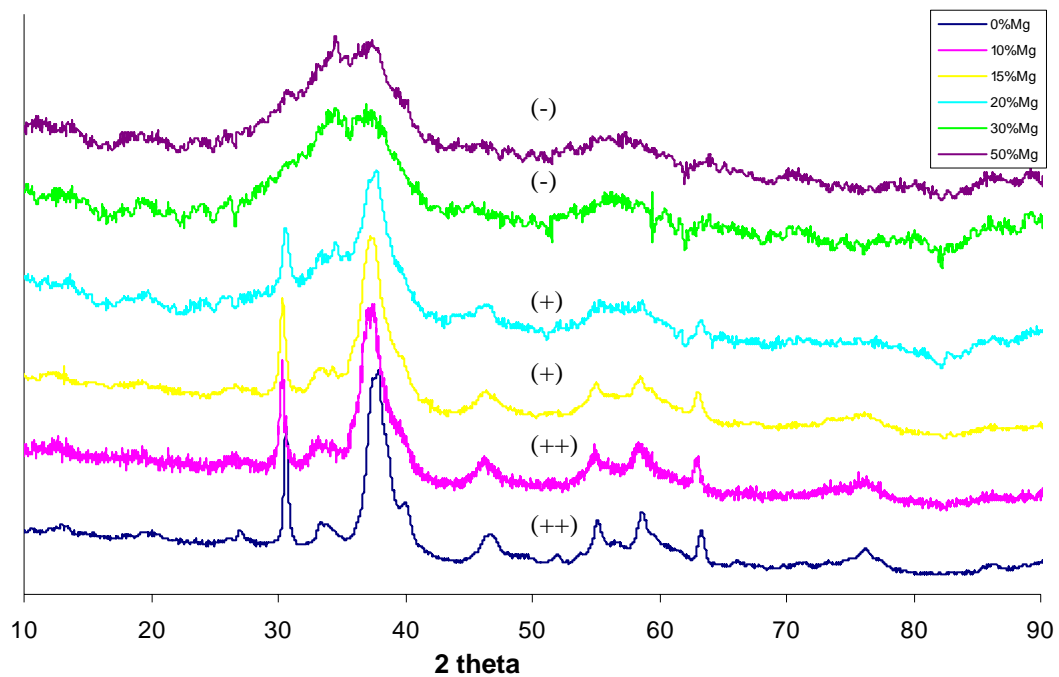


Figure IV.5 : Diagrammes de diffraction des précipités à 35°C, pH 7.5 et pour un rapport atomique de mélange égal à 2.

La quantité de magnésium recueillie avec le solide a été déterminée par absorption atomique à l'aide d'un appareil Perkin Elmer AA 300 (méthode d'analyse décrite dans l'**Annexe 8**). Les résultats sont reportés dans le **Tableau IV.6** :

Tableau IV.6 : Caractérisation de la phase solide pour des expériences réalisées avec différentes concentrations en Mg dans l'effluent à 35°C, pH 7.5 et pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2.

Mg (mg/L)	0	2	4	6	8	12	20
% m _{Mg} /masse _{précipité}	0	0.1	0.2	0.3	0.6	0.85	1.2
(Ca+Mg)/P	1.53	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
cristallinité	++	++	++	+	+	-	-

Lorsque la quantité de magnésium introduite augmente de 0 à 20 mg/L dans le réacteur après mélange :

- la quantité de magnésium dans le solide précipité augmente de 0 à 1.2%.
- Le rapport atomique (Ca+Mg)/P se stabilise à 1.50 la phase β TCP est seule présente après calcination à 900°C (**Figure IV.6**)
- La cristallinité du solide diminue (**Figure IV.5**)

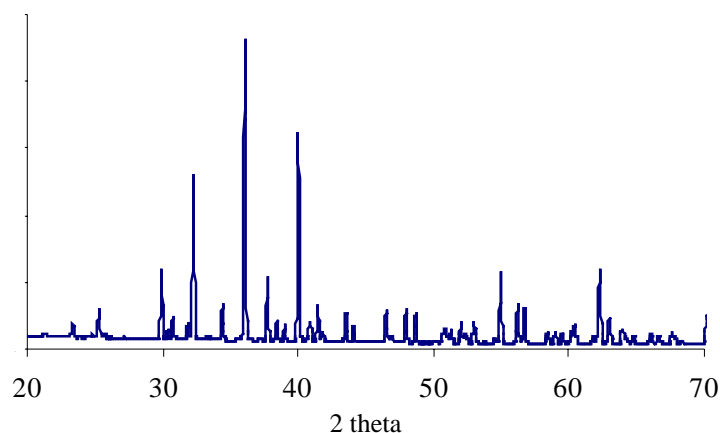


Figure IV.6 : Diagramme de diffraction des rayons X du solide précipité en présence de magnésium après calcination à 900°C ($\lambda=1.78892\text{\AA}$).

A pH 10.5, pour une concentration en magnésium donnée, les résultats sont sensiblement les mêmes qu'à pH 7.5 (**Tableau IV.7**). La quantité de magnésium dans le solide est égale à environ 1.3% en masse par rapport à la masse du solide, le rapport (Ca+Mg)/P est égal à 1.50 et la cristallinité est toujours mauvaise.

Tableau IV.7 : Caractéristique de la phase solide obtenue à 35°C, pH 10.5 et pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2.

Mg dans le réacteur (mg/L)	0	20
%Mg dans le précipité	0	1.3
(Ca+Mg)/P	1.56	1.50
cristallinité	-	-

L'influence des ions magnésium sur la précipitation des phosphates de calcium a été largement décrite dans la littérature. La structure apatitique permet à des ions de même charge de venir se substituer à ceux de l'apatite. Cependant, les ions magnésium sont moins volumineux que les ions calcium, ils ont du mal à se substituer à ces derniers à l'intérieur de la structure apatitique parce qu'ils engendrent des contraintes de déformation dans la maille (Abbona F., 1992). Peu d'ions magnésium arrivent à s'inclure dans un cristal, ceux-ci sont soit adsorbés à la surface des particules précipitées (Koutsoukos, 1980 ; Hamad, 1987) soit incorporés dans les seules couches de surface (Abbona F., 1992). La présence d'ions magnésium en solution favorise la formation de germes de phosphate de calcium précipité de petite taille (Abbona, 1996).

Lors de la précipitation d'apatite, une ou plusieurs phases intermédiaires amorphes sont observées (Christoffersen J., 1989 ; Christoffersen M. R., 1990 ; Heughebaert J. C., 1990). Plusieurs auteurs (Abbona, 1992 ; Koutsoukos P. G., 1998) ont montré que la présence de magnésium n'affecte pas la formation de cette phase mais retarde son évolution vers l'HAP.

Cette évolution lente, permet de synthétiser des apatites nanocristallines (Abbona, 1996) de rapport Ca/P égal à 1.50.

Nos résultats sont en accord avec ces observations, 1.2% seulement du magnésium initial est retrouvé dans la phase solide. Le précipité présente un rapport atomique (Ca+Mg)/P toujours égal à 1.50 et sa cristallinité diminue lorsque la concentration en magnésium dans la solution augmente. Nous savons que l'état de cristallisation du précipité dépend aussi de la température (il est de mieux en mieux cristallisé quand la température augmente). La partie suivante va être consacrée à l'influence de la température sur la précipitation des phosphates de calcium en présence de magnésium.

IV.2.2.2) L'influence de la température.*IV.2.2.2.1) Le mode opératoire.*

Des expériences ont été réalisées à 35°C et à 50°C en l'absence ou avec 20mg/L de magnésium après mélange dans le réacteur pour un pH de précipitation de 7.5.

IV.2.1.2.2) Les résultats et la discussion.

Les résultats obtenus à 35°C et 50°C sont reportés dans les **Tableaux IV.8** et **IV.9**.

Tableau IV.8 : Résultats concernant la quantité de phosphore rejetée après précipitation à pH 7.5, pour un rapport atomique de mélange égal à 2, à 35°C et à 50°C en présence de magnésium dans le réacteur après mélange.

Température	35°C		50°C	
Mg (mg/L)	0	20	0	20
[P] en sortie (mg/L)	8	10	3.5	3.5

L'augmentation de la température de 35°C à 50°C conduit à une diminution de la quantité de phosphore rejetée de 60% quelle que soit la concentration de magnésium dans le réacteur comprise entre 0 et 20mg/L après mélange.

Tableau IV.9 : Résultats concernant le solide précipité à pH 7.5 pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2 à 35°C et 50°C en présence de magnésium dans le réacteur après mélange.

Température	35°C		50°C	
Mg (mg/L)	0	20	0	20
%Mg dans le précipité	0	1.2	0	1.4
(Ca+Mg)/P	1.53	1.50	1.55	1.50
crystallinité	++	-	+++	-

L'augmentation de température ne conduit pas à une amélioration de l'état de cristallisation du solide formé en présence de magnésium dans la solution.

La présence de magnésium stabilise une phase apatitique mal cristallisée de rapport atomique (Ca+Mg)/P égal à 1.50, quelle que soit la température (35°C ou 50°C).

Pour une même température et un même pH de précipitation, la présence de magnésium dans la solution conduit à la formation d'un solide de rapport (Ca+Mg)/P égal à 1,50 et de cristallinité médiocre. Toutefois, la quantité de phosphore précipité reste sensiblement la même.

La présence de magnésium dans le réacteur pour des concentrations comprises entre 0 et 20mg/L n'empêche pas le phénomène de précipitation des phosphates de calcium. Il stabilise une phase amorphe, thermodynamiquement instable, de rapport atomique égal à 1.50 en empêchant l'évolution de cette phase vers l'apatite, même à 50°C pour une durée d'expérience de 2 heures.

IV.2.2.3) L'influence de l'ajout de particules support.

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence l'importance de la présence dans le réacteur de particules de même nature que le précipité. Celles-ci permettaient de diminuer la concentration en phosphore dans l'effluent par des phénomènes faisant intervenir à la fois la précipitation, l'enrobage, l'agglomération, et la croissance cristalline.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet de l'ajout de particules d'HAP dans le réacteur, en présence de magnésium dans l'effluent.

IV.2.2.3.1) Le mode opératoire.

Les expériences ont été réalisées de façon identique à celles décrites précédemment pour les conditions opératoires suivantes : pH 7.5 dans le réacteur, température de 35°C ou 50°C, un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2, et en présence de 0 ou 20mg/L de magnésium après mélange dans le réacteur.

IV.2.2.3.2) Les résultats et la discussion.

A pH 10.5, la quantité de phosphore rejetée est déjà inférieure à 1mg/L en présence ou non de magnésium.

Les résultats concernant les différentes expériences réalisées à pH 7.5 sont reportés dans le **Tableau IV.10** :

Tableau IV.10 : Résultats obtenus avec ajout de particules dans le réacteur à pH 7.5 pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2.

Température	35°C				50°C			
Mg (mg/L)	0	20	0	20	0	20	0	20
Semence	NON	NON	OUI	OUI	NON	NON	OUI	OUI
[P] sortie en mg/L	8	8	<1	<1	3.5	3.5	<1	<1
(Ca+Mg)/P solide	1.53	1.50	* ²	*	1.55	1.50	*	*

La présence de particules support dans le réacteur (300g de granulométrie inférieure à 30µm) conduit à une diminution de la concentration en phosphore après précipitation. Cette concentration devient inférieure à 1mg/L quelle que soit la température de précipitation (35°C ou 50°C) et quelle que soit la concentration de magnésium comprise entre 0 et 20mg/L dans le réacteur.

Nous avons précédemment (**Chapitre II** et **III**) associé la diminution de la concentration en phosphore observée en présence de particules d'HAP à un phénomène de croissance hétérogène. Les résultats observés au cours des expériences précédentes montrent que la présence de magnésium, même en quantité importante, ne modifie pas les résultats obtenus en l'absence de magnésium. La quantité de magnésium présente en solution n'est pas suffisante pour bloquer tous les sites actifs à la surface des particules d'HAP introduites, le phénomène de croissance cristalline n'est pas inhibé.

Le magnésium stabilise une phase mal cristallisée de rapport atomique Ca/P égal à 1.50, et n'a aucune influence sur la quantité de phosphore rejetée dans les conditions opératoires utilisées.

Martens a suggéré (Martens, 1970) qu'il existe un rapport critique Ca/Mg compris entre 4.5 et 5.2 pour lequel en dessous de ce rapport, un phosphate de calcium amorphe précipite, et au dessus, l'apatite peut précipiter. Nos résultats concernant l'état de cristallisation du précipité sont en accord avec cette remarque (**Figure IV.5**). En effet, au cours de nos expériences, quand le rapport Ca/Mg est supérieur à 5 (entre 30 et 40% de Mg par rapport à P en mole) le précipité est assez bien cristallisé, il est pratiquement amorphe pour des valeurs inférieures.

² Les cases notées * correspondent à des valeurs que nous n'avons pas pu mesurer : nous n'avons pas pu dissocier la faible quantité de précipité formé par rapport aux 300g de particules supports introduites.

IV.2.3) Le procédé en lit fluidisé d'HAP.

En cuve agitée nous avons ainsi pu montrer que les paramètres importants sont essentiellement le pH et la présence de particule supports. La température a un effet assez faible et la teneur en magnésium intervient peu sur la quantité de phosphore fixé.

Ainsi, les paramètres choisis pour le lit fluidisé, en tenant compte de ces résultats ont été : pH 7,5 et 10.5 ; concentration en magnésium de 20mg/L ; température de 35°C.

IV.2.3.1) Mode opératoire.

L'effluent contient 50mg/L de phosphore, le magnésium est ajouté de telle façon que sa concentration soit égale à 20mg/L. Le rapport atomique Ca/P de mélange est constant et égal à 2. Au cours de cette étude, les particules supports ont été renouvelées à chaque expérimentation.

IV.2.3.2) Les résultats et la discussion.

Examen de la phase liquide.

Les résultats caractérisant la phase liquide sont reportés dans le **Tableau IV.11**.

Tableau IV.11 : Résultats obtenus à une température de 35°C pour un rapport atomique Ca/P égal à 2 en présence de magnésium.

pH	7.5		10.5	
[Mg] mg/L	0	20	0	20
Rendement (%)	>98	84	75	95
[P] sortie de lit mg/L	<1	8	15	2.5
Taux de conversion (%)	>98	84	>98	>98
[P] sortie de colonne mg/L	<1	8	<1	<1

Pour un pH de 7.5, le taux de conversion est égal au rendement quelle que soit la teneur en magnésium : aucune fine ne s'échappe de la colonne, le précipité est enrobé en totalité autour des particules supports.

A pH 10.5, en présence de magnésium ou non le taux de conversion est supérieur à 98%. Cependant, le rendement augmente de 75% à 95% en présence de magnésium, c'est à dire que le précipité est mieux retenu dans le lit.

Examen des paramètres du lit fluidisé.

Les résultats caractérisant les paramètres du lit fluidisé sont reportés dans le **Tableau IV.12**.

Tableau IV.12 : Résultats obtenus à une température de 35°C pour un rapport atomique de mélange égal à 2 en présence de magnésium.

pH	7.5		10.5	
[Mg] (mg/L)	0	20	0	20
Gain de masse après 6h (g)	60	48	46	50
Taux d'expansion	0.88	0.85	0.90	0.86
Hauteur de lit début/fin (cm)	65	55	60	52
	80	62	85	68

Lorsque le magnésium est présent dans l'effluent phosphoré, la hauteur du lit est 20% plus faible qu'en l'absence de magnésium.

A pH 7.5 le gain de masse mesuré après 6h d'expérimentation diminue quand la quantité de magnésium augmente. Par contre à pH 10.5 le gain de masse augmente avec la quantité de magnésium.

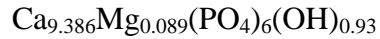
Examen de la phase solide.

Dans tous les cas, en présence de magnésium, le précipité est enrobé autour des particules supports d'HAP et il n'a pas été possible de dissocier physiquement les deux phases.

Une analyse EDS (JSM6400, 10KV) a permis de déterminer la composition de la couche d'enrobage. Les teneurs moyennes des différents éléments sont reportées ci-dessous :

O : 61.71%	} Pourcentage atomique
Mg : 0.22%	
P : 14.85%	
Ca : 23.23%	

Nous pouvons remarquer que le rapport atomique (Ca+Mg)/P est égal à 1,58. Une partie des ions OH⁻ de l'HAP ont été retrouvés dans le pourcentage total, l'analyse EDS n'a donc sûrement pas pris en compte que la couche déposée mais aussi la surface du support. Toutefois une faible teneur en magnésium est observée et la formule chimique du solide correspondant à ces pourcentages serait :



Ce résultat est conforme à des résultats déjà décrits dans la littérature (Koutsoukos, 1980).

Précédemment nous avons relié le phénomène d'enrobage à l'état de cristallisation du précipité ainsi qu'au taux d'expansion du lit. Or en présence de 20mg/L de magnésium dans l'effluent, le précipité est mal cristallisé (résultat observé avec le procédé en cuve agitée) quel que soit le pH de précipitation. Toutefois, la totalité du précipité s'enrobe autour des particules supports (aucune fine piégée entre les particules supports n'a été récupérée). Il existe donc un facteur, autre que l'affinité de surface et l'imbrication des cristallites, qui permet au précipité de s'enrober en présence de magnésium.

Koutsoukos (1998), à partir des mesures de la mobilité électrophorétique d'HAP en présence de magnésium en fonction du pH, a confirmé l'adsorption de magnésium à la surface des particules d'HAP. La variation du potentiel de surface conduit à une diminution des répulsions entre les particules et ainsi l'agglomération se trouve facilitée. Nos observations sont en accord avec ces résultats puisque à pH 7.5 et 10.5, malgré le mauvais état de cristallisation du précipité, l'agglomération et l'enrobage ont entraîné l'absence de fines et la rétention du solide dans le lit. Cet effet des forces électrostatiques peut aussi expliquer la hauteur de lit beaucoup plus faible qui contribue à une bonne rétention des fines.

Dans le lit fluidisé, quatre phénomènes sont susceptibles de se produire : la précipitation, l'agglomération, l'enrobage et la croissance cristalline. La présence de magnésium a priori n'a aucune influence sur les phénomènes de précipitation (cuve agitée), elle améliore l'enrobage et l'agglomération (lit fluidisé d'HAP), et peut avoir un effet sur le phénomène de croissance cristalline.

De nombreux travaux concernant l'inhibition de la croissance cristalline ont été réalisés à l'aide de la méthode dite de « Croissance Cristalline à Composition Constante » (notée 4C) qui permet de calculer la vitesse de croissance cristalline avec un bon degré de reproductibilité. Aussi avons nous décidé de réaliser une étude rapide à l'aide de cette méthode pour tenter de conforter nos hypothèses précédentes.

IV.3) Etude à Composition Constante de la croissance de l'HAP.

Après précipitation du phosphate de calcium, nous avons observé que le précipité formé était différent de l'HAP (composé le plus stable thermodynamiquement dans nos

conditions opératoires) tant par son degré de cristallisation que par son rapport atomique Ca/P. Nous avons relié ceci à la cinétique lente de la réaction. Après précipitation de cette apatite non stœchiométrique et mal cristallisé, la solution se trouve dans un état d'équilibre métastable par rapport à l'HAP. Nous avons vu par ailleurs que l'introduction de particules d'HAP dans cette solution entraînait une diminution de la concentration en phosphore qui pourrait être provoqué par un phénomène de croissance cristalline.

La méthode 4C va permettre de vérifier si ce phénomène de croissance cristalline est possible dans nos conditions opératoires, ainsi que l'effet du magnésium.

La méthode 4C a été largement utilisée pour étudier l'influence de divers ions, dont le magnésium, sur la croissance cristalline des phosphates de calcium, afin en particulier de mieux comprendre les mécanismes de croissance et d'inhibition.

Nous l'avons utilisée en fait ici comme méthode test pour confirmer ou infirmer nos propositions concernant l'effet du magnésium sur la formation de l'apatite.

Nous avons donc fait le choix dans ce paragraphe de décrire rapidement la méthode 4C et d'exposer les principaux résultats permettant de mettre en évidence les phénomènes de croissance cristalline et d'inhibition de croissance. Le détail de la méthode est reporté dans l'Annexe 9.

IV.3.1)Le principe de la méthode.

Lorsqu'un germe cristallin est placé dans une solution sursaturée métastable, la croissance de phosphate de calcium conduit à une diminution des concentrations en ions calcium et phosphate présents en solution ainsi qu'à une diminution du pH.

Dans la méthode dite à composition constante mise au point par Tomson et al (1978) et par Koutsoukos et al (1980), les activités de toutes les espèces ioniques en solution, ainsi que la force ionique, le pH et la température sont maintenus constants au cours de la croissance cristalline et la vitesse de cristallisation est mesurée directement à partir des quantités d'espèces ioniques ajoutées au cours de l'expérience.

L'enregistrement graphique des quantités ajoutées dv en fonction du temps permet de calculer la vitesse de cristallisation R_c ($\text{mol}/(\text{min}.\text{m}^2)$).

$$R_c = \left(\frac{dv.C}{dt.m_o.SSA} \right)$$

avec : dv = volume de réactifs ajoutés pendant un temps dt

C = concentration effective de la solution titrante exprimée en mole d'HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) par litre de solution.

m_0 = masse initiale de semence

SSA : surface spécifique de la semence.

La méthode à composition constante permet, en travaillant à de très faibles sursaturations, un contrôle précis des conditions expérimentales et donc une bonne reproductibilité. Des difficultés peuvent toutefois apparaître lors de travaux effectués à des pH basiques avec des phénomènes de carbonatation de la solution, ce point sera détaillé un peu plus tard.

La méthode 4C permet de mesurer avec précision l'effet de la présence d'additif, comme le magnésium, sur la vitesse de croissance cristalline.

IV.3.2) Le mode opératoire.

Les conditions opératoires générales choisies pour se rapprocher des conditions expérimentales précédentes sont les suivantes :

- pH constant et égal à 8,5
- température de 25°C
- 250mg/L de semence d'HAP ajoutée
- granulométrie des germes introduits : $\Phi < 100 \mu\text{m}$
- surface spécifique : $7\text{m}^2/\text{g}$
- force ionique : $IS = 0,1\text{mol/L}$ imposée par l'ajout de KCl
- concentration de phosphore en solution : 9mg/L
- rapport atomique Ca/P de mélange égal à 1,67
- concentration effective des titrants : $C = 0,58 \text{ mmol/l}$ d'HAP.

Nous avons choisi de travailler avec une concentration en phosphore de 9mg/L (soit 0.3mmol/L) dans la solution de travail ainsi qu'avec une concentration effective des titrants C égale à 0.58mmol/L (**Annexe 2**). A pH 8.5 pour une température de 25°C, la solution est en équilibre métastable. Un programme informatique, déjà utilisé dans les chapitres précédents et décrit dans l'**Annexe 2**, calcule entre autre la quantité de KCl et de KOH à ajouter dans la solution de travail pour fixer la force ionique à 0.1mol/L (**Annexe 2**).

Pour étudier les effets du magnésium sur la cinétique de croissance, cet élément a été introduit dans la solution de travail en quantité variant de 0 à 1.5mmol/L.

Les quantités de magnésium introduites sont :

- 0,05mmol/l soit 1.21mg/L de Mg
- 0,3mmol/l soit 7mg/L de Mg
- 0.5mmol/l soit 12mg/L de Mg
- 1.5mmol/l soit 36.4mg/L de Mg.

IV.3.3) Les résultats et la discussion.

Les enregistrements expérimentaux ont été reportés sur la **Figure IV.7**.

L'enregistrement graphique du volume d'ajout des solutions titrantes en fonction du temps se divise en trois parties pour chacune des courbes. Une première partie où la vitesse d'ajout des solutions titrante est rapide, une seconde partie où elle est linéaire et une troisième où la vitesse devient plus lente.

La courbure de départ observée est provoquée par un ajout très rapide des solutions titrantes lors de l'introduction de la semence. Cet ajout très rapide est attribué à un réarrangement au niveau de la surface où s'effectue une croissance rapide. En effet, la mise en suspension des particules d'HAP provoque un léger changement de la nature de la surface (Koutsoukos, 1980).

La seconde partie, linéaire, correspond à la croissance (plus ou moins rapide selon les différentes concentrations en magnésium) de l'HAP. La vitesse de croissance cristalline est déterminée dans cette zone.

Dans la dernière partie, on peut observer une diminution de la vitesse d'ajout des solutions titrantes. Cette baisse est due à la diminution de la surface spécifique de l'HAP au cours de la croissance, c'est à dire à la diminution du nombre de sites de croissance, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de croissance (Koutsoukos, 1980).

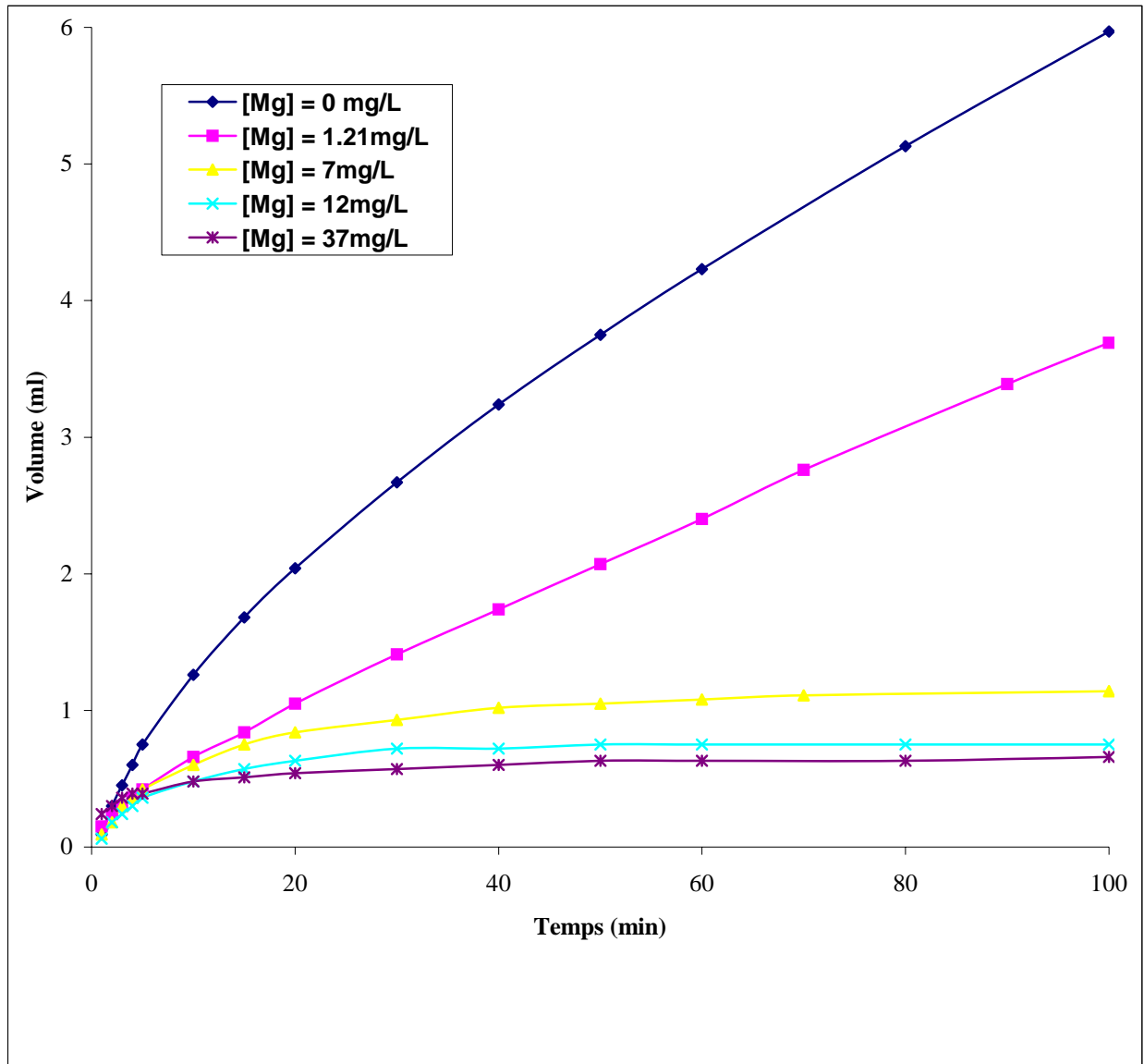


Figure IV.7 : Volume d'ajout des solutions titrantes en fonction du temps pour différentes concentrations en magnésium

Nous pouvons déterminer la vitesse relative de croissance de l'HAP, R/R_0 , en fonction de la concentration en magnésium, les résultats sont reportés sur la **Figure IV.8** et dans le **Tableau IV.13** :

Tableau IV.13 : Vitesse relative de croissance de l'HAP à pH 8.5 et à 20°C en fonction de la concentration de magnésium.

[Mg] mmol/l	R/R ₀
0	1
0.05	0.543
0.15	0.422
0.3	0.348
0.5	0.195
1.5	0.113

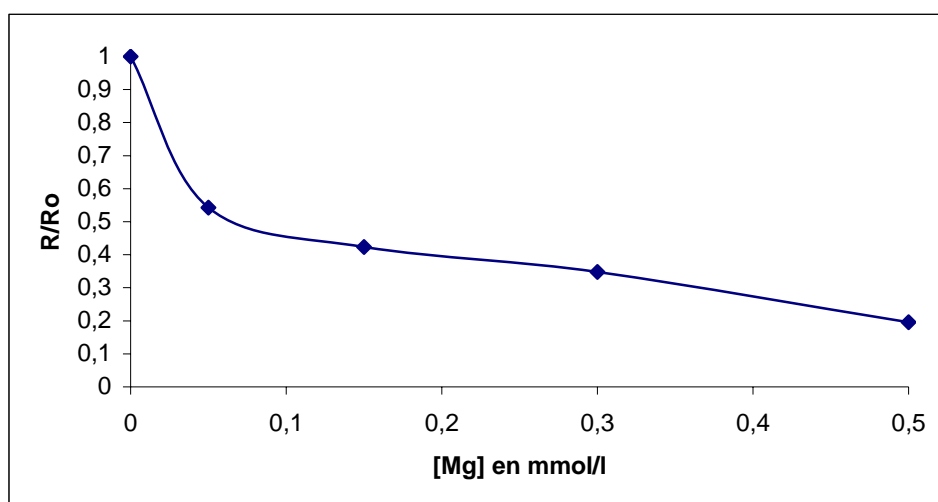


Figure IV.8 : Représentation de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en magnésium.

Une décroissance rapide du rapport R/R_0 en fonction de la concentration en magnésium est observée (**Figure IV.8**).

Une réduction de la vitesse de croissance peut s'expliquer par :

- un phénomène de complexation de l'inhibiteur avec les ions nécessaires à la croissance
- un phénomène d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du cristal.

Le magnésium ne va pas se complexer avec les ions présents en solution ni s'inclure de façon significative dans la structure apatitique (Tomazic B. B., 1975 ; Bischoff, 1968 ; Neuman, 1971). Le magnésium va s'adsorber à la surface des germes (Koutsoukos, 1980 ; Abbona, 1992). En s'adsorbant à la surface, le magnésium très volumineux (6 molécules d'eau autour de lui), va empêcher tout autre ion de venir croître à la surface des germes et

ainsi inhiber la croissance cristalline de l'HAP en bloquant les sites de croissance. Cette inhibition est d'autant plus importante que les ions magnésium sont nombreux en solution et que la surface totale disponible est faible.

La méthode de Croissance Cristalline à Composition Constante (4C) permet de vérifier et de quantifier l'inhibition de la croissance cristalline de l'HAP par le magnésium. Pour une concentration de 0.05mmol/L (17% en mole par rapport à P) soit 1.2mg/L de magnésium : la vitesse de croissance a diminué de 45% pour un pH de 8.5 et une température de 25°C.

Précédemment, nous avons supposé pour le procédé en lit fluidisé d'HAP, qu'en l'absence de magnésium dans l'effluent phosphoré, la concentration en phosphore en sortie de traitement diminue de 50mg/L à 8mg/L par un phénomène de précipitation et de 8mg/L à une valeur inférieure à 1mg/L par un phénomène de croissance cristalline pour un pH de 7.5, à 35°C et pour un rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2. En présence de 20mg/L de magnésium dans l'effluent, et dans les mêmes conditions opératoires, la quantité de phosphore rejetée est égale à 8mg/L. Nous avons alors supposé que le magnésium était susceptible d'inhiber le phénomène de croissance cristalline de l'HAP.

Cette supposition est confirmée par l'étude réalisée à l'aide de la méthode 4C. En effet l'introduction de semences dans la solution métastable contenant 9mg/L de phosphore entraîne bien la croissance cristalline d'un phosphate de calcium. De plus, la surface totale disponible offerte par les particules d'HAP ramenée à 1L de solution est quasiment la même en lit fluidisé ($7.10^{-3}m^2/L$) et dans le réacteur de la 4C ($4.10^{-3}m^2/L$). Nous pouvons en déduire que ce phénomène de croissance cristalline peut avoir lieu dans le lit fluidisé et peut être inhibé en présence de magnésium, ce qui est en accord avec la totalité des résultats obtenus.

En utilisant le procédé en cuve agitée, nous avons vu précédemment que le magnésium n'avait aucune influence sur la quantité de phosphore rejetée en présence ou pas de particules d'HAP. Dans ces conditions opératoires, l'effet inhibiteur du magnésium sur la croissance cristalline n'a pas été observé. En effet, la surface totale disponible offerte par les particules supports est de $11m^2/L$, cette surface est plus de 2000 fois supérieure à la surface totale offerte par les particules à la fois dans le procédé en lit fluidisé et pour la méthode 4C. Dans ce cas, l'adsorption du magnésium à la surface des particules ne bloque pas suffisamment de sites actifs pour inhiber le phénomène de croissance cristalline.

IV.4) Mise en parallèle des procédés et rappel sur les hypothèses précédentes.

Les résultats obtenus avec le procédé en cuve agitée ou le procédé en lit fluidisé constitué de particules supports d'HAP peuvent être mis en parallèles pour expliquer et/ou dissocier les différents phénomènes qui interviennent dans chaque procédé. Nous allons brièvement rappeler les résultats obtenus pour chaque procédé.

- *Dans la cuve agitée*, la présence de magnésium dans un effluent phosphoré n'a aucune influence sur la quantité de phosphore rejetée après précipitation pour un pH compris entre 7.5 et 10.5 et une température de 35°C ou 50°C.
- Le précipité formé est de moins en moins bien cristallisé lorsque la quantité de magnésium dans l'effluent augmente.
- Le magnésium est présent en très faible quantité dans le solide (inférieur ou égal à 1.2%).
- Le rapport atomique Ca/P du solide est toujours égal à 1.50 à une température de 35°C quel que soit le pH de précipitation supérieur à 7.5 en présence de magnésium en solution.
- L'ajout d'une grande quantité de particules dans le procédé en cuve agitée conduit à une diminution de la quantité de phosphore rejetée quelle que soit la concentration de magnésium en solution.
- *Dans le lit fluidisé*, en présence de magnésium dans l'effluent, pH 7.5 le précipité s'enrobe entièrement autour des particules supports constituant le lit.
- à pH 7.5 le rendement du lit (égal au taux de conversion) est égal au taux de conversion des expériences réalisées avec le procédé en cuve agitée sans germes.
- Le procédé en lit fluidisé conduit à un meilleur rendement du lit pour des pH de précipitation élevés lorsque le magnésium est présent dans l'effluent à traiter.

En présence de magnésium, dans le cas de la cuve agitée, le taux de conversion reste inchangé qu'il y ait ou non des particules supports ; dans le cas du lit fluidisé, le taux de conversion se trouve fortement diminué (84%). L'effet du magnésium a été attribué à l'adsorption des ions à la surface des particules, entraînant une inhibition de la croissance

crystalline. Ce phénomène a été mis en évidence par l'étude 4C qui a montré que la présence de 17% de magnésium en mole par rapport au phosphore divise par deux la vitesse de croissance cristalline. Proportionnellement la quantité de magnésium qui traverse le lit fluidisé en régime continu n'est pas la même que la quantité de magnésium présent dans 1L de solution en cuve agitée. Si nous comparons la surface totale offerte par les particules supports rapportée à 1L de solution contenant 20mg/L de magnésium, elle est de 11m²/L pour le procédé en cuve agitée, de 4.10⁻³m²/L pour le réacteur de la croissance cristalline et de 7.10⁻³m² pour le procédé en lit fluidisé. Ce résultat peut expliquer que dans le cas du procédé en cuve agitée la quantité de magnésium introduite n'est pas suffisante pour inhiber la croissance cristalline de l'HAP. Les résultats obtenus à l'aide de la méthode 4C peuvent expliquer les phénomènes qui se produisent dans le lit fluidisé à savoir l'inhibition du phénomène de croissance cristalline en présence de 20mg/L de magnésium.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES.

L'ajout d'ions calcium, à pH basique, dans un effluent contenant du phosphore conduit à la précipitation d'un phosphate de calcium apatitique. On peut ainsi éliminer le phosphore de l'effluent et le récupérer sous forme solide. Deux procédés, le lit fluidisé et la cuve agitée, ont été utilisés pour effectuer cette récupération/valorisation.

Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence, sur un effluent synthétique ne contenant que du phosphore, le rôle de la température, de la concentration en réactifs, du pH, de la nature des particules supports. Nous avons également pu montrer l'intérêt du lit fluidisé pour la récupération des particules précipitées.

Ainsi nous avons principalement montré que :

En utilisant le procédé en lit fluidisé :

la quantité de phosphore rejetée

- dépend du pH de précipitation : elle diminue de 8 ou 10mg/L à pH 7.5 à moins de 1mg/L à pH 10.5
- dépend de la température : elle diminue de 10mg/L à 20°C à moins de 1mg/L à 35°C
- dépend de la nature des particules support : elle diminue de 8mg/L en utilisant des particules de sable à moins de 1mg/L en utilisant des particules d'HAP à 35°C et pH 7.5
- dépend du rapport atomique Ca/P de mélange : le calcium doit toujours être introduit en excès par rapport au phosphore et dans une proportion supérieure à 2

le rendement du lit

- dépend du pH de précipitation : il diminue de 60% à pH 7.5 à 40% à pH 10.5 à 20°C et de 98% à 75% à 35°C
- dépend de la température : il augmente de 60% à 98% lorsque la température augmente de 20°C à 35°C
- dépend de la nature des particules supports : il augmente de 60% à 98% lorsque les particules support utilisées sont des particules d'HAP plutôt que des particules de sable à 35°C et pH 7.5

l'enrobage

CONCLUSIONS GENERALES

- dépend du pH de précipitation : il est meilleur à pH 7.5 qu'à pH 10.5 (moins de fines sont récupérées dans le décanteur)
- dépend de la température : il est meilleur à 35°C qu'à 20°C.

Nous pouvons relier un bon rendement du lit à un bon enrobage des particules. Ce bon enrobage des particules peut être relié à un bon état de cristallisation du précipité et à un taux d'expansion faible. Dans les conditions optimales (pH 7.5, 35°C, rapport atomique Ca/P de mélange égal à 2), le précipité est entièrement retenu dans le lit et l'étape de filtration est ainsi évitée.

En utilisant le procédé en cuve agitée :

Dans nos conditions opératoires, la quantité de phosphore rejetée ne dépend pas de la concentration initiale de l'effluent phosphoré mais est gouvernée par le pH, la température de précipitation et la présence ou non de particules-germes d'HAP.

Ainsi :

- l'augmentation de la température de 20°C à 50°C permet de diminuer la quantité de phosphore rejetée de 10mg/L à 3mg/L à pH 7.5
- le pH est le paramètre le plus influent sur la quantité de phosphore rejetée : une augmentation de pH de 7.5 à 10.5 permet de diminuer la quantité de phosphore rejetée de 10mg/L à une valeur inférieure à 1mg/L quelle que soit la température
- l'ajout de particules supports de même nature que le précipité permet de diminuer la quantité de phosphore rejetée par un phénomène de précipitation suivi d'un phénomène de croissance cristalline. Dans ces conditions la concentration en phosphore après précipitation et filtration est inférieure à 1mg/L à 35°C.

Un parallèle a été établi entre le procédé en cuve agitée et le procédé en lit fluidisé. Ce parallèle nous a permis de mettre en évidence le rôle joué par la présence et la nature des particules supports sur le phénomène de croissance cristalline tout en proposant des mécanismes réactionnels susceptibles de se produire dans les deux procédés. Ainsi, à 20°C, les particules supports ne jouent le rôle que de support à l'enrobage dans le procédé en lit fluidisé. L'utilisation de particules d'HAP présente l'avantage d'éviter une étape de séparation du précipité enrobé sur les particules support. A 35°C les particules supports

d'HAP jouent le rôle à la fois de support à l'enrobage et de support pour le phénomène de croissance cristalline dans les deux procédés en lit fluidisé et en cuve agitée.

Le procédé en cuve agitée nous a permis d'étudier séparément les phénomènes de précipitation et les phénomènes de croissance cristalline en introduisant ou pas des particules d'HAP dans le réacteur. Le procédé en cuve agitée est facile à mettre en œuvre à l'échelle d'un laboratoire. De plus, les résultats obtenus sont plus simples d'interprétation. Toutefois, à une échelle industrielle, ce procédé ne pourra pas être dissocié d'un système comportant une étape de filtration en fin de traitement.

Les mécanismes intervenant dans le lit fluidisé sont complexes, nous avons voulu les déterminer en étudiant dans un premier temps un effluent synthétique uniquement chargé en phosphore. Par la suite, nous avons ajouté dans l'effluent de nouveaux éléments ou composés, comme le magnésium et des acides aminés, en se fixant l'objectif de se rapprocher de la composition d'un véritable effluent.

Dans le cas d'un effluent phosphoré contenant du magnésium, nous retrouvons les résultats déjà connus : le magnésium perturbe la croissance des phosphates de calcium et donc les procédés. Cependant dans des conditions de pH et de température soigneusement choisies (pH 10.5 et 35°C), nous obtenons à l'aide des procédés en lit fluidisé et en cuve agitée une bonne efficacité de récupération du phosphore.

L'apport spécifique et original de ce travail dans le domaine industriel montre que l'utilisation de particules supports de même nature que le précipité à former contribue fortement à l'amélioration des conditions de précipitation tant en ce qui concerne :

- la quantité de phosphore fixé
- la qualité de l'effluent rejeté
- la rétention dans le lit de la totalité des particules fines

la valorisation directe du phosphate précipité est ainsi possible.

Ces travaux réalisés sur des effluents quasi-purs doivent être maintenant validés sur des effluents agricoles, urbains ou industriels. Nous pouvons espérer alors ainsi contribuer efficacement à la récupération et valorisation du phosphore contenu dans les effluents.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Abbona F., Baronnet A., a XRD and TEM study on the transformation of amorphous calcium phosphate in the presence of magnesium, *Journal of Crystal Growth*, 165, pp 98-105 (1996).

Abbona F., Franchini-Angela M., Boistelle R., Crystallization of Calcium and Magnesium Phosphates from Solutions of Medium and Low Concentrations, *Journal of Crystallisation Research Technology*, 27, pp41-48 (1992).

*Acta Crystallographica B*42, 253 (1986).

Adnan A., Koch F., Mavinic D., Pilot Scale study of phosphorus recovery through Struvite Crystallisation-examining the process feasibility, *Journal of Env. Eng. Sci.*, 2, N°5, pp315-324 (2003).

Adnan A., Koch F., Mavinic D., Pilot Scale study of phosphorus recovery through Struvite Crystallisation II applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter, *Journal of Env. Eng. Sci.*, 2, N°6, pp473-483 (2003).

AFNOR Standards S94-066 and S94-067, Association française de Normalisation (1993).

Amjad Z., Koutsoukos P. G., Tomson M. B., Nancollas G. H., The Growth of Hydroxyapatite from Solution. A new Constant Composition Method, *Journal of Dental Research*, 57, pp909 (1978).

Angel R., Removal of Phosphate from Sewage as Amorphous Calcium Phosphate, *Journal of Environmental Technology*, 20, N°7, pp709-720 (1999).

Arends J., Jongelbloed W. L., *Swed. Dent. Jr.*, 1, pp215 (1977).

Arends J., Christoffersen J., Christoffersen M. R., Eckert H., Fowler O., Heughebaert J. C., Nancollas G. H., Yesinowski J. P., Zawacki S. J., A Calcium Hydroxyapatite Precipitated from aqueous Solution - An international multimethod analysis, *Journal of Crystal Growth*, 84, pp515-532 (1987).

Battistoni P., Boccadoro R., Cecchi F., Phosphate Crystallisation process for P Recovery Applied at Treviso Municipal Waste Water Treatment plant, *Universita Degli Studi Di Verona* (2003).

Barroug A., Lernoux E., Lemaitre J., Rouxhet P., Adsorption of Catalase on Hydroxyapatite, *Journal of colloid and Interface Science*, 208, pp147-152 (1998).

Bertoni E., Bigi A., Cojazzi G., Gandolfi M., Panzavolta S., Roveri N., Nanocrystal of Magnesium and Fluoride Substituted Hydroxyapatite, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72, pp29-35 (1998).

Betts F., Posner A. S., A Structural Model for Amorphous Calcium Phosphates, *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, 10, pp73-84 (1974).

Bischoff F. J., Fyfe G. N., *American Journal Science*, 266, pp65 (1968).

BIBLIOGRAPHIE

Borgerding J., Phosphate Deposits in digestion systems, Journal of Water Pollution Controlled Fed, 11, pp813-819 (1972).

Brett S., Guy J., Morse G. K., Lester J. N., Phosphorus removal and recovery technologies, Selper Publications (1997).

Burns J. R., Solubility of Magnesium Ammonium Phosphate Hexahydrate at various Temperature, J Urol, 182, pp426-428 (1982).

Calvo C., Gopal R., The structure of whitlockite from the Palermo Quarry, Journal of American Mineralogy, 60 pp120-133 (1975).

CEEP Phosphate1, Phosphorus availability in the 21st century, Management of a non-renewable resource, Journal of Phosphorus&Potassium, 217 (1998).

CEEP Phosphate2, Phosphate Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Journal of Phosphorus&Potassium, 216 (1998).

CEEP Phosphate3, Scope Newsletter N°41, scientific committee on Phosphate (2001)

CEEP Phosphate4, Phosphate Recovery, why the future for phosphate lies in recycling (1998).

Chow L. C., Solubility of Calcium Phosphates, Monogr Oral Sci. Basel, Karger, 8, pp94-111 (2001).

Christiansen J. A. C., Nielsen A. E., Acta Chem Scand., 5, pp673 (1951).

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, pp767-777 (1989).

Christoffersen M.R., Christoffersen J., Kibalczyk W., Apparent solubilities of Two amorphous Calcium Phosphates and of Octacalcium Phosphate in the Temperature Range 30-42°C, Journal of Crystal Growth, 106, pp349-354 (1990).

Council of the European Community, council directive concerning Urban Waste Water Treatment (91/271/EEC), Official Journal L135/40 (1991).

Council of the European Community, Implementation of Council Directive 91/271/EEC of 21st May 1991 concerning Urban Waste Water Treatment, as amended by Commission Directive 98/15/EEC of 27 February 1998 : Summary of the measures implemented by the member States and Assessment of the information received pursuant to articles 17 and 13 of the Directive COM(1998)775 (1998).

Dean J. A., Lange's Handbook of Chemistry, Mc Graw-Hill, INC, 5th Edition (1999).

Dickens B., Schroeder L. W., Brown W. E., Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing impurity in beta-Ca₃(PO₄)₂, I. The crystal Structure of Pure beta-Ca₃(PO₄)₂, Journal of Solid State of Chemistry, 10, pp232-248 (1974).

Donnert D., Salecker M., Elimination of Phosphorus from Waste Water by Crystallisation, International conference on phosphorus recovery from Sewage and Animal Waste, CEEP (1998).

Dowell H. M., Brown W. E., Sutter J. R., *Journal of Inorganic Chemistry*, 10 pp1638 (1971)

Doyle J. D., Parsons S. A., Struvite Formation, Control and Recovery, *Journal of Water Research*, 36, pp3925-3940 (2002).

Durrant A. E., Scrimshaw M. D., Stratful I., Lester J. N., Review of the feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for use as a raw material by the Phosphate Industry, *Journal of Environmental Technology*, 20, pp749-758 (1999).

Eanes E. D., *Coll. Int. CNRS N°23 295* (1975.)

Eggers E., Dirkzwager A. H., Van Der Honing H., Full scale Experiences with Phosphate Crystallization in a Crystallator, *Journal of Waterscience and technology*, 23, pp819-824 (1991a).

Eggers E., Dirkzwager A. H., Van Der Honing H., Full scale Experiences with Phosphate Crystallization in a Crystallator, *Journal of Waterscience and technology*, 24, pp333-334 (1991b).

Ehlert P., Morel C., Fotyma M., Destain J. P., Potential role of phosphate buffering capacity of soils in fertilizer management strategies fitted to environmental goals, *Journal of Plant Nutr. Soil Sci.*, 166, pp409-415 (2003).

Elliot J. C., *Structure and Chemistry of the apatites and other Calcium orthophosphate*, *Studies in Inorganic Chemistry* 18, Amsterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier (1994).

Flaig W., *Suomen. Kem.*, A33, 229, cité d'après Stevenson F. J. en 1982, *Humus Chemistry, Genesis, Composition Reactions*, Wiley-interscience Publication (1960).

Fowler B. O., *Infrared Studies of Apatites I. Vibrational Assignments for Calcium, Strontium, and Barium Hydroxyapatite utilizing isotopic substitution*, *Journal of Inorganic Chemistry*, 13, pp194-207 (1974).

Gbureck U., Barralet J. E., Spatz K., Grover L. M., Thull R., Ionic Modification of Calcium Phosphate Cement Viscosity, Part I: Hypodermic Injection and Strength Improvement of Apatite Cement *Journal of Biomaterials*, 25, pp2187-2195 (2004).

Gbureck U., Probst J., Thull R., Surface Properties of Calcium Phosphate Particles for Self Setting Bone Cements, *Journal of Biomolecular Engineering*, 19, pp51-55 (2002).

Gibbs J. W., *Thermodynamics*, Yale Univer. Press. New Haven (1968).

Giesen A., crystallization Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal at Low costs, DHV Crystallator.

BIBLIOGRAPHIE

Golubev S. V., Pokrovsky O. S., Savenko V. S., Unseeded Precipitation of Calcium and Magnesium Phosphates from Modified Seawater Solution, *Journal of Crystal Growth*, 205, pp354-360 (1999).

Hahn J., CEEP CEFIC, German Environment Agency (UBA), *Scope Newsletter* N°54, pp2-6 (2004).

Hamad M., Contribution à l'Etude Physico-chimique de la Whitlockite, Thèse INP (1987).

Hamad M., Heughebaert J. C., The Growth of Whitlockite, *Journal of Crystal Growth*, 79, pp192-197 (1986).

Hayek E., Newesely H., Pentacalcium monohydroxyorthophosphate-hydroxylapatite, *Journal of Inorganic Synthesis*, 7, pp63-65 (1963).

Haygarth P. M., Jarvis S. C., Transfer of Phosphorus from agricultural soils, *Journal of advances in Agronomy*, 66, pp195-249 (1999).

Haygarth P. M., Jarvis S. C., Soil Derived Phosphorus in surface runoff from grazed grassland lysimeters, *Journal of Water Research*, 31, pp140-148 (1997) Transfer of Phosphorus from agricultural soils, *Journal of advances in Agronomy*, 66, pp195-249 (1999).

Haygarth P. M., Heathwaite A. L., Jarvis A. L., Harrod T. R., Hydrological factors for phosphorus transfer from agricultural soils, *Journal of Advances in Agronomy*, 69, pp153-178 (2000b).

Heubel J., Devraïne P. C., *Heb., S. Acad. Sc., Paris*, 254, pp290 (1962) et 256, pp2392 (1963).

Heughebaert J. C., Montel G., *Calcification Tissue Interface*, 34 (1982).

Heughebaert J. C., Nancollas G. H., Kinetics of Crystallization of octacalcium phosphate, *Journal of Physical Chemistry*, 88, pp2478-2481 (1984).

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, pp20-32 (1990).

Heughebaert J. C., Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques, Thèse I.N.P Sciences Physiques, Toulouse, 23 (1977).

Heughebaert J. C., Montel G., Conversion of Amorphous tricalcium Phosphate into apatitic tricalcium phosphate, *Journal of Calcif. Tissue Int.*, 34, ppS103-S108 (1982).

Hohl H., Koutsoukos P. G., Nancollas G. H., The Crystallisation of Hydroxyapatite and Dicalcium Phosphate Dihydrate; Representation of Growth Curves, *Journal of Crystal Growth*, 57, pp325-335 (1982).

BIBLIOGRAPHIE

Jaffer Y., Clark T. A., Pearce P., Parsons S. A., Potential Phosphorus Recovery by Struvite Formation, *Journal of Water Research*, 36, pp1834-1842 (2002).

Jallot E., Role of Magnesium during Spontaneous Formation of a Calcium Phosphate layer at the Periphery of a Bioactive Glass Coating Doped with MgO.

Jeanmaire N., Recycling of Removed Phosphorus, analysis of the potential interest in wastewater treatment plant, Are the phosphate removed in municipal Wastewater Treatment plant Technically and economically recyclable ?, *Rapport Office International de l'Eau* (2001).

Jensen A. F., Magnesian Whitlockite, a Major Constituent of Dental Calculus, *acta odont. Scandinavica*, 15, pp121-139 (1957).

Joko I., Phosphorus Removal from Wastewater by Crystallization method: Preparation and Performance of Artificial seed materials, *Journal of Industrial Crystallization*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp431-434 (1984).

Kanazawa T., Inorganic Phosphate Materials, *Materials Science Monographs*52 Kodansha LTD, Amsterdam, Tokyo and Elsevier publishers BV (1989).

Kaneko S., Nakajima K., Phosphorus Removal by Crystallisation using a Granular Activated Magnesia clinker, *JWPCF*, 44, N°10, pp1139-1144 (1972).

Kawasaki T., Kobayashi W., Ikeda K., High-Performance liquid Chromatography Using Spherical aggregates of Hydroxyapatite micro-Crystals as adsorbent, *Journal of Biochemistry*, 157, pp291-295 (1986).

Kay M. I., Young R. A., Posner A. S., Crystal Structure of Hydroxyapatite, *Nature*, 204, pp1050-1052 (1964).

Koutsoukous P. G., Amjad Z., Tomson M.B., Nancollas G. H., *Journal of American Chemistry Society*, 102, pp2478 (1980).

Koutsoukous P. G., Influence of metal ions on the crystal growth of calcium phosphates, calcium phosphates in biological and industrial system, amjad, zahid, Kluwer academic publisher, pp 146-171 (1998).

Kunii D., Levenspiel O., *Fluidisation Engineering*, John Wiley (1969), 2e edition Buterworth-Heinemann (1991).

Legeros R. Z., *Calcium Phosphates in oral Biology and Medecine*, Karger, Basel, (1991).

Liberti L., Limoni N., Lopez A., Passino R., Boari G., The 10m³/h R. I. M. -N. U.T. Demonstration plant at west Bari for Removing and recovering N and P from Waste Water, *Journal of Water Research*, 20, N°6, pp735-739 (1986).

Macarovici D., Les réactions de synthèse du phosphate tertiaire de calcium par voie thermique, *Rev. Roumanie Chimie*, 11, pp725-731 (1966).

- Mackay A. L., The Structure of Calcium Phosphate, PhD Thesis, London (1952).
- Martens C. S., Harris R. C., *Geochim. Cosmochim., Acta*, 34, pp621 (1970).
- Matsumiya Y., Yamasita T., Nawamura Y., Phosphorus Removal from Sidestream by Crystallisation of Magnesium-Ammonium-Phosphate using Seawater, *Journal of the Chartered Institution of Water and Environment*, 14, N°4, pp291-296 (2000).
- Mc Dowell H., Gregory T. M., Brown W. E., Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37°C, *Journal of Res. Nat. Bur. Stand.*, 81A, pp273-281 (1977).
- Meyer J. L., Eanes E. D., A Thermodynamic Analysis of the Amorphous to Crystalline Calcium Phosphate transformation, *Journal of Calc. Tiss. Res.*, 25, pp59-68 (1978).
- Monberg G. A., Oellermann R. A., The Removal of Phosphate by Hydroxyapatite and Struvite Crystallisation in South Africa, *Journal of Water Science Technology*, 26, N°5-6, pp987-996 (1992).
- 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, pp41-50 (2003).
- Montastruc L., Modélisation et optimisation d'un réacteur en lit fluidisé de déphosphatation d'effluents aqueux, thèse INP Toulouse (2003).
- Montrejaud M., Rey C., Trombe J. C., Montel G., Sur l'aptitude du réseau apatitique à fixer des molécules d'oxygènes, colloques internationaux C. N. R. S., Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, pp481-486 (1973).
- Morse G. K., Brett S. W., Guy J. A., Lester J. N., Review: Phosphorus Removal and Recovery Technologies, *Journal of The Science of the Total Environment*, 212, pp69-81 (1998).
- Mullin J. W., *Crystallization*, CRC Press, Cleveland, Ohio (1972).
- Nancollas G. H., *Phosphate Minerals*, Springer-verlag London p137-154 (1984).
- Neuman W. F., Mulryan B. J., *Calcification Tissue Research*, 7, pp133 (1971).
- Nielsen A. E., *Acta. Chem. Scand.*, 11, pp152 (1957).
- Nielsen A. E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon, Oxford (1964).
- Nielsen A. E., Sohnel O., *Journal of Crystal Growth*, 11, pp233 (1971).
- Ohara M., Reid R. C., *Modeling Crystal Growth Rates from Solution*, Prentice Hall Inc., 1 (1973).
- Pak C. Y. C., Skinner H. C. W., *biochim.Biophys. Acta*, 165, pp274 (1968).

Park M. S., Eanes E. D., Antonucci J. M., Skrtic D., Mechanical Properties of Bioactive Amorphous Calcium Phosphate/Methacrylate composites, *Journal of Dental Material*, 14, pp137-141 (1998).

Rey C., Renugopalakrishnan V., Shimizu M., Collins B., Glimcher M. J., A Resolution-Enhanced Fourier Transform infrared Spectroscopic Study of the Environment of the CO_3^{2-} ion in the mineral phase of enamel during its formation and maturation, *Journal of Calcification Tissue International*, 40, N°4, pp259-268 (1991).

Rey C., Trombe J. C., Montel G., Sur la fixation de la glycine dans le réseau des phosphates à structure apatitique, *Journal of Chem. Research*, pp2401-2416 (1978).

Rey C., Etude des relations entre apatites et composés moléculaires, thèse INP science physique, Toulouse, 82 (1984).

Reynolds E. C., Wong A., Effect of Adsorbed Protein on Hydroxyapatite Zeta Potential and *Streptococcus mutans* Adherence, *Journal of Infection and Immunity*, 39, pp1285-1290 (1983).

Salimi M. H., Heughebaert J. C., Nancollas G. H., Crystal Growth of calcium phosphates in the presence of magnesium ions, *Langmuir*, 1, pp119-122 (1985).

Salimi M. H., Ph. D. thèse, Suny, Buffalo (1985).

Sarig S., Aspartic acid nucleates the apatite crystallites of bone: a hypothesis, *Bone*, 35, pp108-113 (2004).

Scherer H., Werner W., Plant availability of phosphorus, nitrogen and magnesium applied with magnesium-ammonium-phosphate (Struvite) derived from animal Slurry, IWA/NVA conference "from nutrient removal to nutrient recovery", Amsterdam (2002).

Seckler M. M., Bruinsma O. S. L., Van Rosmalen G. M., Calcium Phosphate Precipitation in a Fluidized Bed in Relation to Process Conditions: a Black Box Approach, *Journal of Water Research*, 30, 7, pp1677-1685 (1996).

Seckler M. M., Bruinsma O. S. L., Van Rosmalen G. M., Phosphate removal in a Fluidized Bed-I. Identification of Physical Processes, *Journal of Water Research*, 30, 7, pp1585-1588 (1996).

Seckler M. M., Calcium Phosphate Précipitation in a Fluidized Bed, thesis (1994).

Seville J. P. K., Willett C. D., Knight P. C., Interparticles Forces in Fluidisation: a Review, *Journal of Powder Technology*, 113, pp261-268 (2000).

Somasundaran P., Wang Y. H. C., Surface Chemical Characteristics and Adsorption properties of Apatite, adsorption on and Surface Chemistry of Hydroxyapatite, Dwarika N. Misra, Plenum Press, pp129-150 (1984).

BIBLIOGRAPHIE

Spanos N., Koustoukos P., Calculation of Zeta Potentiel from Electrokinetic Measurements on Titania Plugs, *Journal of Colloid and Interface Science*, 214, pp85-90 (1999).

Spanos N., Klepetsanis P. G., Koutsoukos P.G., Model Studies on the Interaction of Amino Acids with Biominerals: the Effets of L-Serine at the Hydroxyapatite-Water interface, *Journal of colloid and Interface Science*, 236, pp260-265 (2000).

Tomazic B. B., Tomson M. B., Nancollas G. H., *Arch. Oral Biolo.*, 20, 803, (1975).

Tomson M. B., Nancollas G. H., Mineralization Kinetics: a constant composition approach, *Science*, 200, pp1059-1060 (1978).

Trombe J. C., Contribution à l'Etude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées, carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses, thèse UPS Sciences Physiques, Toulouse, 501 (1972).

Tung M., Skrtic D., Interfacial properties of Hydroxyapatite, Fluoroapatite and Octacalcium Phosphate, *Monographs in Oral Science*, Basel, Karger, 18, pp 112-129 (2001).

Turnbull D., Fisher J. C., *Journal of Chem. Phys.*, 17, pp71 (1965).

Turner B. L., Haygarth P. M., Phosphorus Solubilisation in rewetted soils, *Nature*, 411, pp258 (2001).

Unitika Ltd., Fertiliser Produced from Wastewater, *Jpn Chem. Wkly*, 35, pp2 (1994).

Van Der Houwen, J. A. M., Cressey G., Cressey B. A., Valsami-Jones B., the Effet of Organic Ligands on the Crystallinity of Calcium Phosphates, *Journal of Crystal Growth* 249 pp572-583 (2003).

Volmer M., *Die Kinetik der Phasenbildung*, Bros. Ann. Arbor., Michigan (1945).

Walley R., *Ann. Chim.* 12eme série, 7, pp808-848 (1952).

Walton A. G., *The Formation and properties of precipitates*, Wiley, N. Y. (1967).

Webb N. C., The crystal Structure of beta-Ca₂P₂O₇, *Acta Cryst.*, 21, pp942-948 (1966).

Wolfstein K., Colijn F., Doerffer R., Seasonal Dynamics of Microphytobenthos Biomass and Photosynthetic Characteristics in the Northern German Wadden Sea, Obtained by the Photosynthetic Light Dispensation System, *estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51, N°5, pp651-662 (2000).

Wulff G., *Z. Krist. Min.*, 34, 449 (1901).

Yoshiro M., Yao M., Tsuno H., Somiya I., Removal and Recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion, *International Water Association (IWA)*, Amsterdam (2002).

BIBLIOGRAPHIE

Young R. A., Holcomb D. W., Variability of Hydroxyapatite preparation, *Journal of Calcif. Tissue Int.*, 34, pp17-32 (1982).

Zahidi E., Lebugle A., Bonel G., Sur une nouvelle Classe de Matériaux pour Prothèses osseuses ou dentaires, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, pp523-527 (1985).

Zawacki S. J., Heughebaert J. C., Nancollas G. H., The growth of Nonstoichiometric Apatite from Aqueous Solution at 37°C, II Effects of pH upon the Precipitated Phase, *Journal of Colloid and Interface Science*, 135, pp33-44 (1990).

ANNEXES

Annexe 1 : Situation du problème.

L'extraction annuelle de minerais phosphorés représente environ 200 millions de tonnes de minerais bruts soit 140 millions de tonnes de minerais concentrés, ou encore 40 millions de tonnes sous forme de P_2O_5 (CEEP Phosphate1, 1998). La production se répartit actuellement vers différents secteurs : les engrais, 80%, les détergents, 12%, les aliments pour animaux, 5%, et les applications spéciales, 3%. Il est évident que le développement de la production mondiale de phosphore reste essentiellement lié au développement de l'agriculture (80%), qui est lui même, imposé par l'accroissement de la population et ses demandes en nourriture.

L'autre utilisation importante du phosphore concerne l'industrie des détergents. En effet, les phosphates diminuent la dureté de l'eau, permettent au surfactant de mieux nettoyer et contribuent ainsi à réduire la concentration en tensioactifs ; ils préviennent la redéposition de particules, maintiennent le pH, facilitent la dissolution du détergent. Le phosphore des lessives a été partiellement remplacé en Europe par d'autres composés. Ceux-ci, non recyclables, présentent cependant divers inconvénients pour l'environnement.

Les applications spéciales concernent l'utilisation de ciments phosphocalciques dans le domaine de la santé, l'utilisation dans le domaine militaire, l'utilisation dans les extincteurs, fabrication de verres spéciaux, l'industrie pharmaceutique (phosphore organique).

Le phosphore présent dans les eaux est apporté soit par des sources ponctuelles soit par des sources diffuses (Durrant, 1999).

Les sources diffuses sont les plus difficiles à caractériser et donc à contrôler. Elles représentent la proportion majeure des rejets de phosphore. Certaines pertes de phosphore (érosion, lessivage) des champs peuvent causer l'eutrophisation dans des eaux sensibles à ce phénomène et l'agriculture peut être considérée comme la principale source. La quantité totale de phosphore assimilée par les plantes est estimée à 10%, le reste est piégé dans le sol sous forme solide et peut être considéré comme perdu pour la plante. C'est la grande différence entre le phosphore et les nitrates qui eux, restent solubles et s'infiltreront dans la terre jusqu'aux nappes phréatiques. Si aucun apport en phosphore n'a été apporté pendant l'année, seulement 5 à 10% du phosphore de l'année précédente sera assimilé. La plante a besoin de nutriments chaque année pour se développer. 80% du phosphore piégé dans le sol et non

assimilable issu de l'épandage agricole est susceptible de se retrouver dans les cours d'eaux par un enchaînement : source => mobilisation => transport (Haygarth, 1998, 1999, 2000 ; Turner, 2001).

Le transfert du phosphore du champ vers l'eau ne peut se faire que s'il y a une « source » en phosphore, qui provient de la géologie du sol, des engrais, du fumier. Le surplus annuel s'élève en moyenne à 1 tonne de phosphore par hectare sur 65 ans.

La mobilisation décrit le départ du procédé de transport et inclus les procédés chimiques, biologiques et physiques appelés « solubilisation et détachement ». La solubilisation se fait surtout par la partie organique contenant du phosphore au contact de l'eau et le détachement par l'érosion du sol.

Le transport vers les cours d'eaux se fait grâce à des facteurs hydrologiques : intensité et durée d'une averse, en fonction du climat, de la topographie, du drainage des sols.

Le phosphore contenu dans les rivières est présent soit sous forme particulaire, soit sous forme dissoute. La quantité totale de phosphore dans les cours d'eaux est calculée comme suit : Phosphore Total = Phosphore particulaire + Phosphore dissout

Le phosphore dissout est présent sous forme d'orthophosphate libre : H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} en équilibre dynamique avec l'orthophosphate des composés chimiques solides, cristallins ou amorphes. De ce fait, la concentration en orthophosphate, à un moment donné, dépendra du pH qui agit sur la solubilité des complexes formés.

Les sédiments des fonds des lacs sont des réservoirs à phosphore et représentent eux aussi une source diffuse. Par leur présence, ils peuvent créer un cycle qui s'auto entretient d'année en année même si les apports en phosphore sont supprimés.

Il existe des difficultés et aussi des incertitudes sur l'estimation de la provenance des sources diffuses.

Les sources ponctuelles sont les plus faciles à identifier et à contrôler. L'eau usée constitue la source ponctuelle majoritaire de rejet de phosphore dans les cours d'eaux. Les sources ponctuelles agricoles peuvent provenir de stocks intensifs de lisier ou de fumier en un endroit bien localisé. Les sources ponctuelles des industries représentent aussi une part importante en incluant l'industrie alimentaire et de la boisson, l'industrie de production des engrais et de nettoyage de matériels. Tout ceci peut être répandu directement dans les rivières ou retraité dans des stations. Tous ces traitements effectués sur les sources ponctuelles ont été imposés et contrôlés par la mise en application d'une Directive Européenne (91/271/EEC)

concernant les quantités maximales de phosphore à rejeter dans les cours d'eau (celle-ci est citée dans le paragraphe suivant).

Les différentes sources de phosphore qui alimentent les lacs et rivières sont reportées dans le tableau ci-dessous (Scope Newsletter N°51) :

Tableau 1 : pourcentage des différentes sources en phosphore déversées dans les lacs et rivières en 1985 et 1995.

Source	Tonne total P / an	
	1985	1995
Industrie	6,4 (31%)	0,4 (3%)
Traitement des villes	5,3 (26%)	3,5 (27%)
Averses de pluies	0,4 (2%)	0,4 (3%)
Source diffuse	8,1 (39%)	8,1 (64%)
Total	20,6	12,6

Entre 1985 et 1995, la quantité totale de phosphore déversée dans les lacs et rivières a diminué de 40%. Cette baisse est liée à la quasi disparition des sources issues de l'industrie suite à la Directive Européenne développée dans le paragraphe suivant. Les sources diffuses représentent 64% des apports de phosphore en 1995. La quantité de phosphore issue des sources diffuses (souvent issues de l'érosion des sols) peut être diminuée par une meilleure gestion du management des parcelles, ne pas mettre des engrais en excès et éviter une trop grande érosion des sols. Ceci passe aussi par la présence de haies autour des champs, de bandes enherbées autour des cours d'eau qui sont un amortisseur d'érosion. Les eaux d'écoulement après de fortes pluies peuvent être récupérées avant d'être déversées dans les cours d'eau grâce à des réservoirs artificiels, aussi appelés bio réacteurs, ou les influents verront une grande croissance algale qui consommera les nutriments, avant d'être déversés dans les lacs.

I) L'eutrophisation.

1.1) Définition, valeurs aux bornes.

L'eutrophisation d'un milieu aquatique désigne son caractère *eutrophe* (du grec *eu* « bien, vrai » et *trophein* « nourri ») c'est à dire riche en élément nutritif, initialement sans caractère négatif, mais souvent employé pour désigner le déséquilibre qui résulte d'un apport excessif de nutriments : azote, carbone, et phosphore notamment. Un plan d'eau, quel qu'il soit, est naturellement condamné à disparaître. Des modifications des structures physiques, chimiques et biologiques sont observées.

L'eutrophisation a été définie en 1989 comme un enrichissement de l'eau en nutriment qui a pour conséquence l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, une détérioration de la qualité de l'eau et d'autres symptômes de changement tout autant indésirables et qui interfèrent avec l'utilisation de l'eau (Durrant, 1999).

1.2) Phénomènes visibles qui laissent entrevoir le début de l'eutrophisation.

La présence de l'homme et ses activités entraînent souvent un changement dans l'évolution du plan d'eau. Le résultat se caractérise par un apport excédentaire et massif de nutriments tel le phosphore qui accélère le processus d'eutrophisation. On parle alors d'eutrophisation accélérée ou dystrophisation.

Le passage de l'un à l'autre caractérise l'eutrophisation à l'échelle géologique, ou la dystrophisation à l'échelle humaine.

Les indications classiques de début d'eutrophisation sont un accroissement de l'activité biologique (croissance excessive d'algues) combinée avec une diminution de la diversité des espèces aquatiques (Durrant, 1999). Ce qui entraîne par la suite un manque d'oxygène dans l'hypolimnion (couche d'eau froide située dans les zones profondes).

1.3) Le concept d'élément limitant.

Le facteur limitant (inspiré du livre « l'eutrophisation des lacs et des plans d'eaux ») est un concept introduit en 1840 déjà par Leibig. Il s'aperçut que le développement des plantes dépendait de nutriments essentiels. De plus le rendement était limité par le nutriment indispensable le plus rare, le facteur limitant. Ainsi, c'est en agissant principalement sur le ou les facteurs limitant que l'on peut parvenir à lutter contre l'eutrophisation.

En plus des nutriments, les conditions idéales qui causent l'eutrophisation dans les cours d'eaux et les lacs sont des conditions calmes, chaudes, ensoleillées avec de faibles débits (Durrant, 1999). Sur le long terme, la meilleure stratégie à adopter pour contrôler l'eutrophisation est de réduire les quantités de nutriments apportées de l'extérieur, ce qui limiterait la profusion d'algues. La production d'algues consomme du carbone, de l'azote et du phosphore dans les proportions atomiques 106/16/1 de C/N/P (Carbone/Azote/Phosphore), ce qui correspond à des rapports de masses de 40/7/1. L'azote ou le carbone ne peuvent être un facteur limitant, en effet certaines algues peuvent fixer l'azote de l'air et le carbone est présent dans tous les organismes. Donc le phosphore est le seul élément qui ne présente pas de difficultés apparente d'élimination. Si le rapport de masse entre N et P : N/P est supérieur à 7, le phosphore est l'élément limitant en nutriment. Ces conditions sont trouvées généralement dans l'eau douce. Le phénomène d'eutrophisation commence dans une eau lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0.1 mg/L. La concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0.01 mg/L. Le phosphore représente le seul facteur contrôlable responsable de l'eutrophisation. Les luttes en amont des lacs et rivières impliquent comme seule stratégie le contrôle des sources en phosphore susceptible d'être rejetées dans les cours d'eaux. L'objectif est donc de réduire la concentration en phosphore entre 10 et 100 µg/L dans les cours d'eau sans créer ou entretenir d'autres impacts sur l'environnement.

1.4) Les luttes contre l'eutrophisation, les actions préventives (luttes en amont et lutte en aval).

Pour éviter le phénomène d'eutrophisation, les méthodes d'élimination du phosphore peuvent être classées en deux groupes : celles qui agissent dans les sites aquatiques (la lutte en aval), et celles qui agissent hors des sites aquatiques, en prévention (la lutte en amont).

Les différents moyens mis en œuvre dans la lutte en aval des cours d'eaux sont(CEEP Scope Newsletter N°51) :

- l'extraction des sédiments par curage
- le recouvrement des sédiments par ajout de calcium afin de limiter le recyclage du phosphore sédimentaire
- l'épandage de sulfate de cuivre, qui est un algicide actif vis à vis des cyanobactéries

- la déstratification par insufflation d'air
- l'oxygénation des eaux profondes sans déstratifier
- l'aménagement de retenues secondaires dans le but de piéger le phosphore
- l'évacuation des eaux profondes vers l'aval pour soutirer le phosphore.

L'introduction de poissons, la « biomanipulation », s'est révélée inefficace, même avec des planctonophages. Les poissons tendent à renforcer la production primaire car ils se nourrissent principalement du zooplancton.

Les actions préventives mises en place dans la lutte en amont des cours d'eaux consistent en :

- une prévention locale par l'assainissement péri-lacustre : les effluents sont récupérés puis évacués en aval du lac
- une déphosphatation des effluents urbains et industriels sur tout le bassin versant (méthode choisie dans le travail présenté)
- une lutte contre les apports agricoles dans les bâtiments d'élevage, et dans les champs (lutte contre l'érosion des terres)
- une limitation des utilisations de phosphore, en particulier dans les lessives.

En eau douce, le phosphore est l'élément nutritionnel limitant. Dans le cas des marées vertes, l'azote est principalement responsable, sa présence est liée à l'agriculture intensive.

1.5) Législation, mise en place d'une Directive Européenne.

Cette législation a été introduite dans le but de limiter le phénomène d'eutrophisation, de plus en plus important dans les années 80, dans les cours d'eaux en Europe. Au niveau international, certains pays possèdent des législations différentes (Etats Unis, Japon, Russie...) ou même parfois n'en possèdent pas du tout. La Directive Européenne du 21 mai 1991, 271/91/EEC, impose, dans les zones définies comme sensibles par chaque Etat ($P > 50 \mu\text{g/L}$ et chlorophylle $> 30 \mu\text{g/L}$) (CEC, 1991, 1998), qu'après épuration, les eaux rejetées doivent contenir des concentrations de phosphore total (moyenne annuelle) inférieures à :

- 2mg/L pour les agglomérations de 10.000 à 100.000 Equivalent Habitant (E. H.)

- 1mg/L pour les agglomérations de plus de 100.000 E. H. et un rendement de réduction égal ou supérieur à 80%.

Les agglomérations situées dans les bassins versants « pertinents » des zones sensibles et qui contribuent à leur pollution, devront également mettre en place des traitements plus complets. L'inconvénient de cette directive est qu'elle n'est imposée que pour les villes de plus de 10.000 E. H. et que la plupart de ces villes étaient déjà équipées. Les petites agglomérations ne sont pas obligées d'avoir de telles installations, la plupart d'entre elles n'ont pas les moyens financiers pour leur mise en place.

II) L'élimination du phosphore des effluents.

Les techniques d'élimination du phosphore sont classées en deux catégories :

- celles qui font intervenir un procédé biologique qui met en œuvre des microorganismes assurant l'élimination du phosphore
- celles qui font intervenir un procédé chimique qui met en œuvre la précipitation d'un sel de phosphore très insoluble.

Les techniques d'élimination du phosphore sont fonction du volume d'eau à traiter et non de la concentration de phosphore dans l'effluent.

2.1) Le procédé par traitement biologique.

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse. Si des teneurs de 2 à 3% en phosphore dans les boues sont obtenues sous des conditions normales et correspondent aux besoins des bactéries, le mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (Durrant, 1999). En phase anaérobie, les bactéries relarguent des polyphosphates dans la solution, mais dès qu'elles sont replacées en phases aérobies, elles reconstituent leurs stocks en polyphosphates, cette réabsorption est plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. Ainsi par succession de phases anaérobie-aérobie, une accumulation progressive du phosphore dans ces micro organismes jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 10% de leur poids sec peut être obtenue. Tout ce processus conduit à assurer une élimination du phosphore de l'ordre de 50 à 65% dans les eaux à traiter. Cette

limite impose d'envisager des solutions complémentaires où la part de phosphore restante sera précipitée par l'ajout d'un réactif.

Un des principaux avantages du procédé par traitement biologique est qu'aucune demande en réactif est nécessaire, et les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel, tout ceci avec un coût de fonctionnement faible. En revanche, cette méthode exige de mettre en place un bassin d'anaérobiose, une gestion rigoureuse des boues afin d'éviter tout relargage intempestif de phosphore et ne permet pas une élimination poussée du phosphore. Le rendement d'élimination du phosphore est très largement lié à la composition des eaux usées : une forte concentration en DCO facilement assimilable étant favorable à la déphosphatation biologique. Lorsque les eaux brutes sont diluées, soit par des eaux parasites soit par temps de pluie, le rendement de déphosphatation peut descendre à 30–50%.

La quantité de phosphore récupérée est non négligeable, par exemple en Allemagne, elle se répartit comme suit (Hahn, 2004) :

- traitement des eaux urbaines : 11 350 tonnes P/An
- rejets industriels : 1 250 tonnes P/An
- tempêtes, surplus des eaux d'égouts : 2 570 tonnes /An
- érosion, eaux de drainage, eaux souterraines, sources diffuses : 22070tonnes/an

2.2) Le procédé par traitement chimique par ajout d'ions métalliques.

Le procédé par traitement chimique consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation. Les principaux réactifs utilisés en France sont des sels métalliques, plus précisément, des sels d'ions trivalents tels que le fer et l'aluminium.

Lors d'ajout d'ions métalliques, il peut se former d'autres composés si les ions métalliques se lient avec d'autres liants (Durrant, 1999). Le dosage des réactifs dépend donc énormément des caractéristiques de l'effluent à traiter (pH, concentration en phosphore, dureté de l'eau...), de la dose à injecter, de la fréquence d'ajout, etc.

Le fer se trouve en solution sous forme di ou trivalente selon le pH. La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène, les ions ferreux et ferriques assurent une bonne efficacité d'élimination à différents pH (ferriques, plutôt à pH acide et ferreux plutôt à pH

alcalin). Dans tous les cas une bonne efficacité d'élimination est obtenue à pH 7 (qui est le pH des eaux usées). Les ions Fe sont mis en excès en solution à cause des réactions de compétition en fonction de la composition de l'eau.

L'aluminium est ajouté dans la solution la plupart du temps sous forme de sulfate d'aluminium. Dans les conditions de stœchiométrie, l'ion aluminium (Al^{3+}) réagit avec l'ion phosphate (PO_4^{3-}). En réalité, le dosage à appliquer est un dosage en excès de Al pour les mêmes raisons que le fer. Le pH de l'eau à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH 5,5-6,5. Cependant, pour une élimination plus efficace du coagulant, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium. Le sel $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ est parfois utilisé avec des effluents acides : sa réaction avec le phosphore libre des OH^- qui tamponnent le milieu.

Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est d'autant plus élevé (entre 75 et 95%) que les eaux usées sont chargées en phosphore.

Les atouts majeurs de la déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en œuvre aisée (CEEP Phosphate2, 1998). Cependant, elle se caractérise par un coût de fonctionnement non négligeable (les réactifs sont introduits en excès) et une production de boues importante qui doivent ensuite être stockées dans des centres d'enfouissement (CET) Classe I.

Les avantages et inconvénients de cette méthode et de celle par voie biologique sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau 2 : comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes d'élimination du phosphore par voie biologique et par voie chimique.

	Voie biologique	Voie physico-chimique
Elimination du Phosphore	Rendement instable : 50-70%	Potentiellement très poussé
Equipement nécessaire	Bassin d'anaérobiose équipé	Système d'injection et de stockage des réactifs
Coût de fonctionnement	Faible	Plus élevé
Production supplémentaire de boues	Négligeable	20% environ
Qualité de la boue	Inchangée	Meilleure décantabilité
Impact sur le traitement des boues	Epaississement par voie mécanique obligatoire	Aucun
Impact de la composition de l'eau sur le rendement	Fort	Faible

2.3) L'utilisation du phosphore et état actuel des ressources naturelles.

Le phosphore est l'un des 19 éléments strictement indispensables aux organismes vivants quelles que soient la place qu'ils occupent dans l'arbre de l'évolution. Aucun organisme vivant, et « voulant » le rester, n'échappe à l'utilisation de phosphore.

Elément clé de toute vie, le phosphore intervient dans la majorité des grands cycles biogéochimiques. C'est pourquoi c'est dans le domaine du vivant, et non dans celui de l'industrie, que se produisent les grands flux planétaires de phosphore originaire des sols. Il en est de même pour le phosphore extrait des mines, puisque c'est son utilisation en agriculture comme engrais qui représente son débouché majeur en terme de tonnage (80% de la quantité totale extraite). Le volume de ce débouché devrait d'ailleurs croître. A l'échelle temporelle humaine, le phosphore n'est pas une ressource renouvelable ; il convient donc d'en assurer une gestion parcimonieuse pour autoriser un développement planétaire durable. La collecte de biens alimentaires doit s'inscrire dans un contexte de durabilité (CEEP Phosphate1, 1998), non seulement en terme de production mais surtout en terme de développement. La notion de développement durable, introduite par Mme G. H. Brunland en 1987, propose un objectif de développement qui répond aux besoins économiques de l'ensemble des habitants de la

planète, de façon aussi égalitaire que possible, sans pour autant compromettre les chances des générations futures, notamment sur le plan de la santé et de l'environnement.

La problématique et les enjeux sont simples :

- réduire les sorties de phosphore agricole vers les eaux de surfaces pour lutter contre l'eutrophisation des eaux afin de raisonner les apports de façon optimum pour minimiser les coûts de production et pour maintenir la fertilité
- l'estimation de la durée d'exploitation des réserves en phosphore est variable, aujourd'hui 40 millions de tonnes de P_2O_5 sont extraites par an, les réserves ne seraient estimées qu'à un peu plus d'un siècle (CEEP Phosphate2, 1998).

La qualité de la roche extraite va diminuer et le coût d'extraction augmenter pour 3 raisons :

- les ressources en phosphores sont limitées et diminuent en qualité et en accessibilité
- l'augmentation de la population mondiale, particulièrement aux endroits où le sol est pauvre, qui aura besoin d'augmenter ses rendements à l'hectare et donc sa consommation de phosphore sous forme d'engrais
- la pression d'éliminer les métaux lourds de tous les produits à base de phosphore (même les engrais) dérivé de roches extraites dans les mines, ce qui va entraîner une augmentation du prix d'extraction.

L'estimation à long terme de la consommation de phosphore est très difficile à établir ; elle dépend de facteurs tels que le développement du marché économique, et de la politique menée. La première estimation fait état d'une augmentation annuelle de 2,5% tous les ans, c'est à dire une augmentation de 10 millions de tonnes entre 2000 et 2010 et 13 millions de tonnes entre 2010 et 2020 ... soit une consommation de 100 millions de tonnes en 2050, ce qui est 3 fois plus que la consommation actuelle. Cette augmentation ne semble pas réaliste, déjà dans les pays développés, la consommation a diminué, de plus si une politique de recyclage est mise en place dans ces pays, la consommation devrait diminuer.

Il devient donc nécessaire de valoriser le phosphore contenu dans les effluents, à titre d'exemple les nutriments apportés par les rivières dans la mer du Nord ont augmenté de 202 000 tonnes d'azote et 15 000 tonnes de phosphore en 1950 à 918 000 tonnes d'azote et 100 000 tonnes de phosphore en 1980 (Wolfstein, 2000). Depuis, les traitements des eaux usées

ont permis de diminuer de façon significative les rejets en phosphore mais si ce phosphore issu des traitements pouvait être récupéré et valorisé, il représenterait une source non négligeable.

2.4) La récupération – valorisation du phosphore.

L'industrie du phosphore est maintenant convaincue que la récupération du phosphore et le recyclage sont les voies incontournables (CEEP Phosphate4, 1998). Les procédés existant doivent être améliorés pour les rendre plus attractifs économiquement.

Un des objectifs fixés par la CEE est de réutiliser 25% du phosphore récupéré d'ici 2010 (CEEP Phosphate3, 2001).

La Directive 91/271/EEC va sûrement être modifiée et imposer la récupération du phosphore dans toutes les stations d'épuration, ainsi que limiter les apports dans les champs. Là où l'élimination du phosphore est obligatoire, sa récupération sera une alternative économique attractive.

En pratique, la récupération doit être une option économique dans le cadre de grandes zones urbaines ou industrielles. Dans les zones rurales, l'épandage des boues sera probablement toujours la meilleure option pour recycler les nutriments.

Les coûts sont imposés par le dispositif utilisé (l'incinération est un procédé plus onéreux que l'épandage dans les champs) (CEEP Phosphate2, 1998). L'industrie du traitement de l'eau adoptera à priori le procédé le moins onéreux.

Le phosphore peut être récupéré techniquement (Jeanmaire, 2001) par précipitation ou cristallisation quand :

- la concentration en phosphore dans l'effluent est supérieur à 10 mg/L
- l'effluent a une faible teneur de matière en suspension (<200mg/L) pour éviter la présence de trop d'impuretés dans le phosphore récupéré.

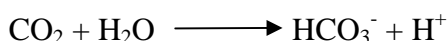
Les deux formes sous lesquelles le phosphore récupéré peut être réutilisé par la suite sont les phosphates de calcium et la struvite (CEEP Phosphate2, 1998).

2.4.1) La précipitation de la struvite.

La struvite est un composé de formule chimique $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il contient à la fois les ions PO_4^{3-} et les ions NH_4^+ nécessaires tous deux à la croissance des plantes. La struvite peut donc être considérée comme un composé fertilisant (Scherrer, 2002). Elle a prouvé son efficacité dans des sols de pH compris entre 5,5 et 6,5. Faire précipiter le struvite permet d'éliminer à la fois le phosphore, l'azote (sous forme ammoniacal) et le magnésium présents dans les eaux à traiter. Très souvent, la struvite précipite spontanément dans les canalisations entraînant l'obturation. La struvite est un excellent fertilisant (CEEP Phosphate2, 1998) mais elle est très peu utilisée par les industriels du phosphore en général parce qu'elle est difficilement retransformée par la suite pour des applications autres que les engrais.

Les procédés existants sont des procédés en lit fluidisé solide – liquide ou des procédés en cuve agitée. En Allemagne, la précipitation de la struvite a été testée dans un pilote de traitement de boues sponsorisé par une coopérative agricole. La précipitation de la struvite est réduite à faible agitation (CEEP, Scope newsletter N°49). Pour avoir une bonne performance du procédé, il est nécessaire d'optimiser à la fois les phénomènes de précipitation et de nucléation en optimisant le temps de contact dans le réacteur entre la suspension et les particules supports ainsi que le choix de la nature des particules supports.

La présence de certains éléments peut diminuer le rendement de précipitation, comme par exemple la présence de carbonates solubles dans l'eau, qui est connue pour être l'obstacle majeur. Influence du CO_2 : plus il y a de CO_2 et plus la solubilité de la struvite augmente, celle-ci est liée à la présence de carbonates qui se forment par la réaction chimique suivante :



De par cette réaction, le pH de la solution diminue, ce qui augmente la solubilité de la struvite.

Il existe des problèmes liés à la présence de produits organiques dissous. Ceux-ci ont été réglés en calcinant le produit final. A GREESTMERAMBATCH, le crystallactor process est composé d'un lit fluidisé où ont été introduites des particules de 5 calcites différentes. Les carbonates sont éliminés par une pré acidification avant passage dans la colonne. Les expériences se sont déroulées avec des eaux de concentrations égales à 10 mg/L en entrée. Cette concentration a été réduite considérablement à 4 mg/L et 2 mg/L avec un temps de

rétenion plus long. Les auteurs suggèrent que la tobermorite comme particule support mérite plus d'investigation comme un moyen de recycler le phosphore récupéré.

Un procédé de récupération de la struvite (Adnan, 2003), qui utilise la technique de fluidisation liquide-solide, a été développé au Canada, avec un système de recirculation et des diamètres de colonne de plus en plus grands au fur et à mesure que la suspension monte. Ce système permet de diminuer le nombre de fines particules qui s'échappent de la colonne en faisant diminuer la vitesse d'ascension. La précipitation du phosphore est optimale à pH 7,3 et pour un rapport atomique Mg/P élevé. Lorsque ce rapport Mg/P est égal à 1,4, la même efficacité est obtenue à un pH de 7,8. L'inconvénient d'ajouter du magnésium en excès est de risquer une précipitation ultérieure dans les canalisations de la struvite ou autre composé. Le procédé en lit fluidisé compact, développé par DHV Crystallactor, permet d'obtenir des particules supports enrobées du précipité sans contenir trop d'impuretés ni d'eau (Eggers, 1991a, 1991b).

2.4.2) La précipitation d'un phosphate de calcium.

L'objectif est de faire précipiter un des phosphates de calcium les plus insolubles : l'hydroxyapatite (HAP) par exemple. Ainsi, la concentration de phosphore en solution après précipitation serait minimale et le précipité formé serait en majorité similaire au minerai de phosphate de calcium (CEEP Phosphate4, 1998), sous une forme apatitique, il pourrait donc être réutilisé ultérieurement par n'importe quelle industrie du phosphore d'autant plus qu'il est facile à retraiter de par sa faible teneur en métaux lourds. Lorsque le procédé utilisé est un lit fluidisé, le précipité formé est récupéré à la surface de particules supports (souvent du sable). Celui ci contient seulement 5-10% d'eau et 5-15% de phosphore (CEEP Phosphate2, 1998). Le phosphate de calcium se dépose apparemment sous forme d'un précipité amorphe à la surface des particules supports (Seckler, 1996 ; Montastruc, 2003).

L'ACP précipite à des pH supérieurs à 7. Après précipitation, en utilisant le procédé en lit fluidisé constitué de particules de sable, Seckler et al (Seckler, 1996) ont obtenu un rendement de déphosphatation égal à 80% à pH 7.5. Ce procédé en lit fluidisé est développé par l'entreprise DHV Crystallactor, qui préconise, lors du traitement chimique tout comme pour la précipitation de la struvite, d'éliminer les carbonates avant la précipitation et de travailler à des pH supérieurs à 10 pour rejeter une quantité de phosphore inférieure à 0.5mg/L. Les conditions optimales pour une élimination efficace du phosphore, en respectant

la norme européenne actuelle, est une précipitation à un pH supérieur à 9.5 et l'addition de calcium dans des quantités supérieures à la stœchiométrie de l'HAP (Ca/P de mélange supérieur à 1.67).

III) Analyse financière de la faisabilité de la récupération du phosphore

3.1) Les différents coûts.

Douze pays produisent 95% de la production mondiale, les 3 principaux sont : les USA, la Chine et le Maroc (les 3 ensemble représentent 66% du total). Le Maroc possède 50% des réserves totales mondiales. Le coût d'exploitation des réserves (CEEP Phosphate1, 1998) a été fixé à moins de 35€/tonne de P₂O₅. Le prix du phosphore récupéré par voie biologique dans différents centres en Autriche est de 50€/tonne (CEEP, Scopenewsletter N°54).

Le procédé biologique est meilleur marché que le procédé chimique.

Concernant le procédé chimique en lit fluidisé (Crystallactor) avec un système de recirculation de 2.5 à 3 fois dans la colonne (Giesen, DHV), l'investissement est de 4.2 millions d'euros. Le coût de la récupération de phosphore est d'environ 7.3€/kg récupéré. Les capitaux représentent 55% du coût total. Avec optimisation du procédé, le coût pourrait tomber à 6€/kg de phosphore récupéré.

Les coûts de récupération du phosphore ont été estimés pour la ville de Geestmerambatch (230 000 E. H.) à 5.5€/kg si le phosphore est récupéré sous forme de boue et de 10€/kg si le phosphore est récupéré par précipitation. Le coût de revient moyen pour la récupération du phosphore sous forme d'engrais est de 1.1€/kg (Battistoni, 2003). Sans oublier qu'aux coûts de récupération s'ajoutent les coûts induits, dont ceux entraînés par l'eutrophisation. Par exemple en Grande Bretagne, le coût total de l'eutrophisation pour la société, incluant la prévention et la rétention est estimé entre 83 et 127 m€/an. C'est à peu près la même chose dans les autres pays industriels.

3.2) Influence du contexte national et avenir de la récupération du phosphore.

Les Pays Bas sont des pionniers en matière de recyclage du phosphore. Cette politique est aidée par la présence d'industriels capables de financer de tels travaux. Ce sont eux qui déterminent la qualité que le produit final doit atteindre. Pour eux, le produit doit être du phosphate de calcium ou aluminium, pas de la struvite. Le contexte Suédois est tout autre, la récupération du phosphore passe par un désir politique avec pour objectif de récupérer 75% du phosphore contenu dans les effluents d'ici 2010. La situation de la Suisse est elle aussi différente, la république Suisse mène un féroce combat contre l'eutrophisation. La valeur limite de rejet de phosphore est fixée à 0,8 mg/L et peut être inférieure dans certains cantons. Pour éliminer le phosphore, la Suisse utilise le procédé de précipitation par addition de sels métalliques, ce qui fait que le recyclage du phosphore est difficilement envisageable parce qu'incompatible avec la technique utilisée. Les approches en France, Allemagne, Angleterre et Italie, sont plutôt orientées vers des procédés biologiques de récupération du phosphore. Il n'y a pas de motivation spéciale pour changer le contexte et passer à une récupération du phosphore comme en Hollande ou en Suède. Quel est l'intérêt de l'industrie de l'eau dans la récupération du phosphore ? il faut trouver un intérêt, une motivation derrière cette question, qui doit payer le surcoût pour la récupération du phosphore, l'industriel de l'eau ou l'industriel du phosphore ?

Ces questions ne se poseraient plus si la récupération du phosphore devenait un objectif national. A ce moment là, il faudrait qu'une coopération se forge entre les industriels de l'eau et les industriels du phosphore pour une meilleure entente, sur les produits attendus et pour une meilleure valorisation à un moindre coût au cas par cas selon la demande et le marché.

Le but va être de réutiliser 25% du phosphore récupéré d'ici 2010 au niveau européen (CEEP Phosphate3, 2001).

Là où l'élimination du phosphore est obligatoire sa récupération dans les stations d'épuration sera une alternative économique attractive.

En réalité, tout le phosphore ne peut être récupéré, même si des techniques peuvent être développées, les facteurs logistiques, comme par exemple le coût de transport et d'installation des procédés, feraient que la récupération serait inappropriée. En pratique la récupération doit être assimilée à une option économique dans le cadre de grandes zones urbaines ou industrielles. Dans les zones rurales, l'épandage des boues sera probablement toujours la meilleure option pour recycler les nutriments.

Dans l'ensemble, les coûts sont fixés par le dispositif utilisé (CEEP Phosphate2, 1998). Un juste marché doit être établi pour développer un modèle économique robuste. L'industrie du phosphore devra évoluer et modifier ses structures dans le but d'établir un marché stable des produits recyclés.

Bien qu'il n'y ait aucun risque concevable pour la santé lié au recyclage du phosphore, ceci n'élimine pas pour autant la possibilité d'une réaction de l'opinion publique anti recyclage des produits issus des stations d'épuration pour des utilisations dans les détergents, les additifs alimentaires, les compléments alimentaires pour bétail.

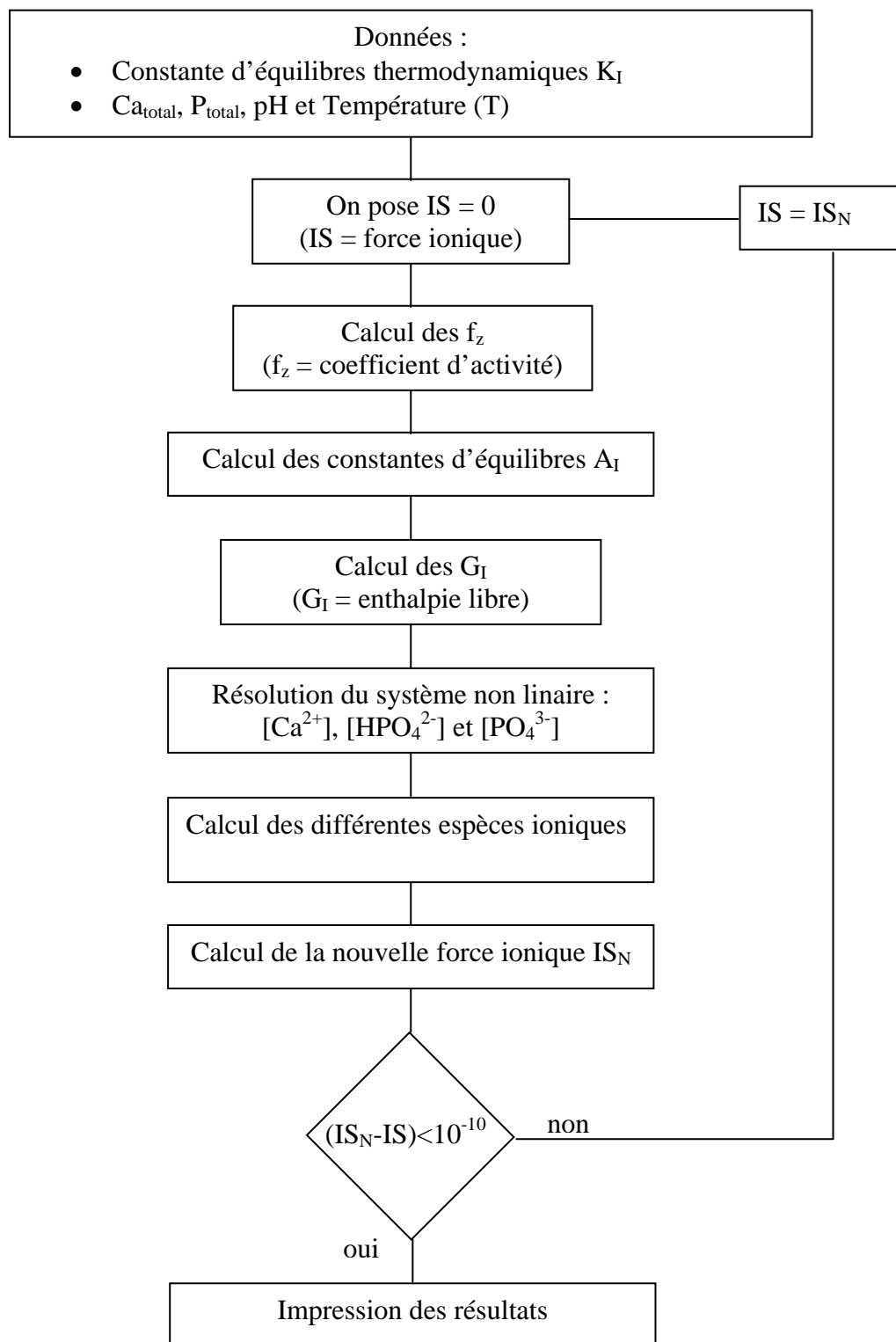
L'utilisation du phosphore récupéré sous sa forme appropriée ne doit pas présenter un problème de procédé pour l'industriel du phosphore. Il doit y avoir, cependant, une redéfinition de la structure et de la logistique à l'intérieur de la structure. Dans le long terme, l'utilisation de petites quantités, produites en plusieurs points, nécessitera une restructuration des industries : des points de localisation de petites unités de production avec un stockage approprié et un bon système de transport.

Dans le court terme, pour laisser le système de récupération débiter, il sera plus approprié de recycler localement les produits récupérés via de petites manufactures, dans de simples engrais pour des utilisations agricoles.

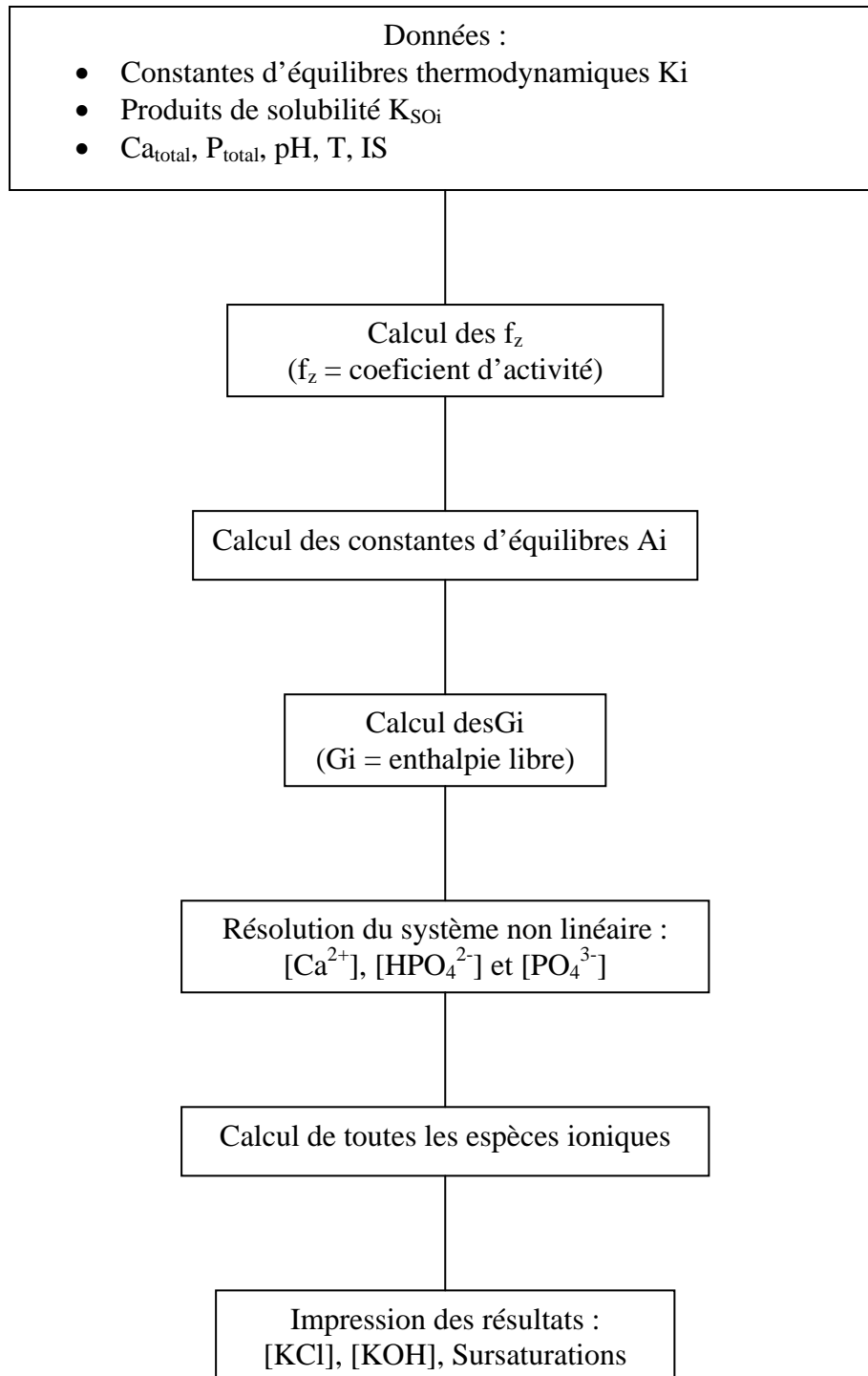
Les industriels sont persuadés que dans le futur 25% du phosphore utilisé dans les détergents seront récupérés dans les stations d'épuration. Mais les industriels ne peuvent pas le faire seuls. Un partenariat sera nécessaire entre les industriels du phosphore et les industriels du traitement de l'eau pour ouvrir de nouveaux marchés. Par dessus tout, la participation de l'état et de l'Europe est nécessaire pour stimuler et obliger à faire en ce sens pour faire de la récupération et la valorisation du phosphore une réalité de demain.

Annexe 2 : Organigrammes du programme de calcul des sursaturations.

Calcul des concentrations des espèces ioniques et de la force ionique.



Calcul des concentrations totales en électrolyte neutre et en base des solutions sursaturées.



Annexe 3 : Feuille de calcul des vitesses minimale et maximale de fluidisation.

diamètre max particules	0,0004	m	
diamètre min des particules	0,0002	m	
Epsilon, porosité	0,4		
viscosité	0,001	Pa.s	
masse vol liquide	1000	kg /m3	
masse vol solide	2700	kg/m3	
a =	4375000		
b =	562500		
c =	-1067,328		
delta =	3,35084E+11		
racine de delta	578864,8288		
vitesse min de fluidisation	0,001870266	m/s	
dans la colonne de 5 cm de diam :	13,22016328	L/h	
vitesse maximale de fluidisation			
nombre de reynolds			
Re =	7,6	Cd =	3,62738125
	0,001226008		
Ut =	0,035014403	m/s	
dans la colonne de 5cm de diam	247,5028105	L/h	

Loi de type : $aX^2 + bX + c$ avec $\Delta = b^2 - 4ac$

Annexe 4 : Diffraction des rayons X (DRX).

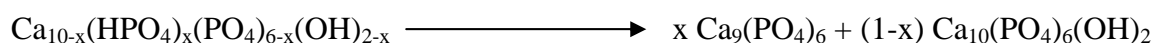
Le matériel utilisé est un diffractomètre à compteur courbe CPS 120 INEL utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ émis par une anticathode au cobalt ($\lambda = 1.78892\text{\AA}$). Il est constitué d'un générateur de rayons X, d'un monochromateur, d'un compteur courbe. Les diagrammes sont donnés en θ , 2θ , ou en d (\AA).

Préparation de l'échantillon : la préparation de l'échantillon est une opération importante de laquelle dépend en grande partie la qualité des résultats obtenus. L'échantillon est constitué du produit finement broyé et déposé sur un support métallique. Pour faire une identification, on utilise le produit seul, c'est à dire sans étalon interne. La plupart des produits connus à ce jour sont répertoriés sous forme de fiches (JCPDS ou ASTM) fournissant leurs caractéristiques cristallographiques. L'échantillon est déposé sur un support mis en rotation pour éliminer les orientations préférentielles.

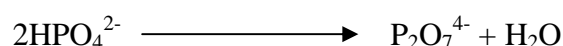
Annexe 5 : Détermination du rapport Ca/P par la méthode de diffraction des rayons X.

La détermination du rapport atomique Ca/P d'une apatite par diffraction des rayons X est une méthode bien connue (AFNOR Standards (1993) S94-066 and S94-067, Association Française de Normalisation). Elle utilise le fait que les raies de plus grande intensité de l'HAP et du β TCP sont dissociées et visibles même dans le cas de faibles proportions.

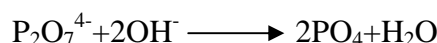
Le comportement des phosphates de calcium à haute température est bien connu, par calcination à 900°C un solide de rapport Ca/P compris entre 1.50 et 1.67 se décompose en du phosphate tricalcique β et de l'HAP. Le pic de plus grande intensité du β TCP (2.88 Å) et le pic de plus grande intensité de l'HAP (2.81 Å) sont dissociés. Nous nous sommes servi de cette propriété en utilisant la diffraction des rayons X pour déterminer la composition Ca/P du précipité (AFNOR).



Avec des transformations à 400°C :



Et à 600°C :



Dans un premier temps, nous avons réalisé des mélanges étalons en différentes proportions de β TCP et d'HAP pure (pureté vérifiée au préalable par DRX). Chaque étalon est analysé par diffraction des rayons X. pour chaque diagramme obtenu, la raie de plus grande intensité de l'HAP et du β TCP sont mesurées. Ainsi nous pouvons tracer une courbe dite étalon correspondant au rapport de la hauteur des raies les plus intenses du β TCP et de l'HAP en fonction de la proportion du mélange.

Dans un second temps, nos échantillons sont aussi analysés par diffraction des rayons X et le rapport de la hauteur des raies les plus intenses du β TCP et de l'HAP sont calculées, ce qui permet de déterminer le rapport atomique Ca/P à partir des abaques tracées précédemment.

Annexe 6 : Analyses chimiques.

Préparation de la solution mère pour le dosage du calcium et du phosphore dans les solides. 2ml d'une solution d'acide perchlorique (6mol/L) sont ajoutés à 100mg de solide à analyser. Après dissolution complète, le volume est ajusté à 100ml avec de l'eau désionisée.

Dosage du calcium dans les solides.

Le calcium a été dosé par volumétrie en retour (Meyer, 1978 ; Charlot, 1966). L'agent complexant est le sel disodique de l'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) en présence d'ammoniaque. L'excès d'EDTA est ensuite dosé par une solution titrée de chlorure de zinc. L'indicateur de virage est le noir ériochrome (bleu vers rose). Il est à noter que par cette méthode sont dosés tous les ions formant un complexe avec l'EDTA.

L'erreur relative de ce dosage est de l'ordre de 0.5%.

Dosage du phosphore dans les solides.

Dans les solides étudiés, le phosphore peut se présenter sous forme de divers groupements : orthophosphoriques PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} , ou pyrophosphoriques $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Dosage des ions orthophosphate

Ils ont été dosés par colorimétrie (Gee, 1953). Le principe de cette méthode consiste à mesurer la densité optique (absorbance) de la coloration jaune du complexe phosphovanadomolybdique $\text{VO}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, en milieu acide, à $\lambda = 460\text{nm}$. Le réactif colorimétrique est préparé en mélangeant dans la proportion 50%/50% en volume, une solution de molybdate d'ammonium (80g/L) et une solution de monovanadate d'ammonium (4g/L). Les absorbances des différentes solutions ont été mesurées, dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Hitachi Scientific Instruments U-1100 à simple faisceau.

L'erreur relative du dosage du phosphore est de l'ordre de 0.5%.

Annexe 7 : Calcul des concentrations en phosphore à 20°C, 35°C et 50°C.

Nous avons calculé, à l'aide du programme décrit dans l'**Annexe 1**, les valeurs des sursaturations à l'équilibre en faisant varier plusieurs paramètres.

Variation de la sursaturation (égale à : IP/Ks) en fonction de la température.

composé	pH	température 25°C		température 37°C		température 60°C	
		Ca/P = 3	Ca/P = 2	Ca/P = 3	Ca/P = 2	Ca/P = 3	Ca/P = 2
TCP	7,5	8,27	6,65	12,4	10,1	22,6	19
	8,5	21,6	18	29,7	25	45,2	38
	9,5	30	25,7	38,6	33,2	55,1	48
	10,5	32,2	27,9	40,6	35,2	55	48
	11	32,3	28	40,6	35,2	55	48
HAP	7,5	39	32,3	49,9	41,5	83	70
	8,5	110	92,5	133	113	188	160
	9,5	179	153	207	177	285	244
	10,5	245	210	278	238	372	319
	11	272	233	308	264	414	355

La sursaturation de la solution, pour une concentration initiale en phosphore égale à 50mg/L, est linéaire en fonction de la température à un pH et un rapport atomique Ca/P de mélange donné. Ainsi, nous pouvons calculer les valeurs des sursaturations à 20°C, 35°C et 50°C.

Concentration en phosphore à l'équilibre thermodynamique pour une force ionique de 0.01mol/L, les résultats sont donnés en mg/L

composé	pH	25°C		37°C		60°C	
		Ca/P=2	Ca/P=3	Ca/P=2	Ca/P=3	Ca/P=2	Ca/P=3
HAP	7,5	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$6,20 \cdot 10^{-3}$	$8,40 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$
	8,5	$5,60 \cdot 10^{-4}$	$8,70 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$
	9,5	$4,60 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$7,70 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$
	10,5	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-6}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-6}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$
TCP	7,5	1,30	$3,40 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$
	8,5	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$4,60 \cdot 10^{-3}$
	9,5	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
	10,5	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$

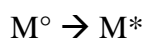
A partir des valeurs répertoriées dans ce tableau, les concentrations en phosphore ont été calculées à 20°C, 35°C et 50°C et reportées dans le **Tableau III.5**

Annexe 8 : Spectrophotométrie d'absorption atomique.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire. Un apport d'énergie très important à l'aide d'une flamme d'un dispositif électro-thermique conduit à une décomposition de l'échantillon à analyser. Seul les atomes à l'état fondamental seront détectés. Ainsi, on n'accède pas à l'information concernant les liaisons chimiques comme dans le cas des spectrophotométries UV-visible et IR.

L'échantillon à analyser doit être « atomisé » c'est à dire porté à une température telle que les liaisons chimiques soient détruites et que les atomes ainsi séparés ne soient encore ni excités ni ionisés. On veut donc des atomes à l'état fondamental : M° . On les obtient dans une flamme ou dans un four.

Dans ces conditions, ces atomes absorbent préférentiellement les longueurs d'onde correspondant aux énergies qui les font passer à leurs niveaux excités propres (niveau de résonance).



Il faut « éclairer » l'échantillon par une lumière contenant ces « raies de résonances caractéristiques ». Le moyen adopté est en général la lampe à cathode creuse. La cathode est constituée par un échantillon de l'élément à doser (Cu, Zn, Mg, ...); bombardée par des atomes d'un gaz (argon ou hélium), elle émet, justement les raies caractéristiques de cet élément. Un monochromateur isole alors la raie sur laquelle on désire travailler. Un détecteur permet de mesurer le signal pour en déduire l'absorption (densité optique, d'où la concentration d'atome dans l'échantillon (flamme)).

On a :

- Une source qui émet la ou les raies de résonance de l'élément à doser.
- Une flamme dans laquelle existe une population d'atomes de l'élément à doser, généralement introduit après nébulisation d'une solution de l'échantillon.
- Un monochromateur qui permet d'isoler une de ces raies.
- Un détecteur suivi d'un dispositif enregistreur analogique ou d'un afficheur numérique.

Dans notre travail nous avons utilisé cette méthode de caractérisation pour mesurer la quantité de magnésium présente dans le solide après précipitation. Le magnésium et le

phosphore ont des raies d'absorption qui peuvent interférer, du lanthane est ajouté dans les solutions à doser.

Préparation des solutions à doser par absorption atomique.

Une quantité de solide (30mg) a été dissoute avec un minimum d'acide chlorhydrique. Cette solution est ensuite diluée pour que son pH soit supérieur à 3. Des solutions étalons ont été ensuite préparées à l'aide d'une solution titrisol de magnésium à 1000ppm. Les étalons ainsi que les solutions à étudier sont analysées par l'appareil Perkin Elmer AA300. Les solutions étalons permettent de déterminer la courbe étalon dans le domaine de concentration en magnésium ou elle est linéaire. Par la suite, les solutions à doser sont analysées et la quantité de magnésium, en mg/L, est donnée directement par l'appareil.

Annexe 9 : Compléments d'informations sur la méthode de croissance cristalline à composition constante (notée 4C).

Lorsqu'un germe cristallin de phosphate de calcium est mis dans une solution sursaturée métastable, la croissance conduit à une diminution des concentrations en ions calcium et phosphate présents en solution. La vitesse de croissance à l'instant t est déterminée par : $R_c = dc/dt$. Cependant, dans cette méthode dite « conventionnelle », les expériences sont difficiles à maîtriser parce que d'une part la variation des concentrations est souvent faible et, d'autre part le mécanisme de croissance peut changer au cours de la variation de sursaturation.

Dans la méthode dite à composition constante mise au point par Tomson et al (1978) et par Koutsoukos et al (1980), les activités de toutes les espèces ioniques en solution, ainsi que la force ionique, le pH et la température sont maintenus constants au cours de la croissance cristalline et la vitesse de cristallisation est mesurée directement à partir des quantités d'espèces ioniques ajoutées au cours de l'expérience.

1) Principe de la 4C.

La **Figure 1** représente le dispositif expérimental utilisé. Les expériences sont réalisées dans un réacteur en verre à double paroi muni de contre pales et maintenu à la température choisie par circulation d'eau à partir d'un bain thermostaté. La solution sursaturée contient les ions calcium amenés par CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ et phosphate amenés par KH_2PO_4 ; les concentrations sont déterminées à partir des isothermes de solubilité présentés dans le paragraphe d'introduction de manière à se situer dans le domaine de métastabilité par rapport au phosphate de calcium formé ; les quantités d'électrolyte neutre (KCl) et de base (KOH) nécessaire pour ajuster respectivement la force ionique IS et le pH requis sont calculées à l'aide d'un programme informatique décrit dans l'Annexe X. Une hélice type marine assure l'agitation à vitesse constante de la solution de travail. Le pH de la solution est lié à la croissance cristalline de l'HAP. En effet la croissance de l'HAP entraîne une consommation des ions OH^- de la solution et donc une diminution du pH en solution. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'une électrode combinée équilibrée et étalonnée à l'aide de solutions tampons standard (NBS) à la température de travail. Le maintien du pH est assuré au cours de

l'expérience par un pH-stat modèle Methrom qui comprend un pH mètre-691 couplé à un impulsomat-614, qui , pour une variation de pH inférieure à 0.005 unité, commande le débit des solutions titrantes contenues dans deux burettes automatiques dosimat-655 couplées électriquement.

La métastabilité de la solution, 200ml, est vérifiée par le maintien à l'équilibre, à la température désirée, de la solution durant environ une heure. La croissance du phosphate de calcium provoque la diminution du pH de la solution, instantanément ramené à sa valeur de consigne par addition des solutions titrantes (calcul des concentrations de ces solutions en **Annexe 1**). L'enregistrement du volume de ces solutions ajouté en fonction du temps est effectué au cours de l'expérience et permet de calculer la vitesse de cristallisation R_c .

2) Calcul de la vitesse de cristallisation.

L'enregistrement graphique des quantités ajoutées dv en fonction du temps permet de calculer la vitesse de cristallisation R_c ($\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$). La vitesse est déterminée après correction des courbes (en cas de forte croissance).

$$R_c = \left(\frac{dv.C}{dt.m_o.SSA} \right)$$

avec : dv = volume ajouté pour une burette pendant un temps dt

C = concentration effective de la solution titrante exprimée en mole d'HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) par litre de solution.

m_o = masse initiale de semence

SSA : surface spécifique de la semence.

La méthode à composition constante permet, en travaillant à de très faibles sursaturations, un contrôle précis des conditions expérimentales et donc une bonne reproductibilité. Des difficultés peuvent toutefois apparaître lors de travaux effectués à des pH basiques avec des phénomènes de carbonatation de la solution, ce point sera détaillé un peu plus tard.

La méthode 4C permet de mesurer l'effet de la présence d'additif, comme le magnésium par exemple, sur la vitesse de croissance cristalline. Elle permet d'observer ou pas un effet inhibiteur de l'élément ajouté sur le phénomène de croissance cristalline.

La croissance cristalline d'un sel dans une solution sursaturée se réalise en 3 étapes :

- Transfert des ions hydratés de la solution vers la surface du cristal
- Adsorption puis déshydratation, partielle ou totale, des ions sur la surface du cristal
- Migration des ions vers les sites de croissances d'énergie convenable, puis incorporation dans ces sites.

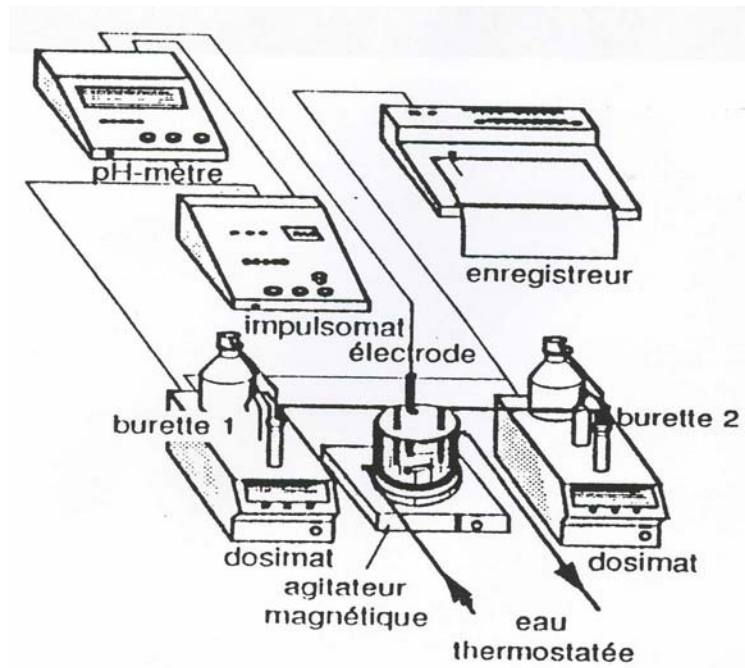


Figure 1 : Schéma de la manipulation 4C.

3) Mise au point de la manipulation.

Les paramètres expérimentaux ont été choisis de façon à ce que la solution de travail se trouve dans un état d'équilibre métastable par rapport à l'HAP.

- Choix du pH :

Les conditions de pH favorables à la croissance de l'HAP sont des pH compris entre 7 et 11. Les études précédentes en lit fluidisé ou en cuve agitée ont été réalisées à des pH compris entre 7.5 et 10.5. Nous avons décidé de travailler avec un pH toujours égal à 8.5. Ce pH doit être constant tout au long de l'expérience.

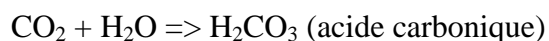
- La température :

Les manipulations ont été réalisées à température ambiante, soit 20°C.

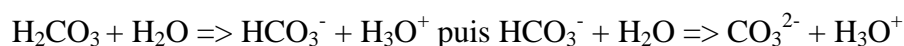
- Gaz neutre :

Pour limiter les problèmes liés à la carbonatation, un bullage à l'argon (gaz inerte) est effectué dans la solution de travail.

La carbonatation est le processus de dissolution du dioxyde de carbone gazeux. Le dioxyde de carbone réagit chimiquement avec les molécules d'eau pour former de l'acide carbonique, la réaction étant la suivante :



puis, dissociation de l'acide carbonique dans l'eau :



Ainsi, la formation des ions H_3O^+ provoque une diminution du pH.

- Réacteur :

Nous avons utilisé un réacteur à double enveloppe muni d'un agitateur à hélice de type marine (700 trs/min) dont le diamètre est égal au 2/3 du diamètre du réacteur et positionné au 1/3 de la hauteur de la solution, le réacteur possède quatre contre pales et sa base est concave.

- Semences et vitesse d'agitation :

Les semences sont constitués de particules d'HAP de granulométrie inférieure à 100µm synthétisées par la société Teknimed et calcinée à 900°C pendant 12h. la quantité de semence à introduire dans le réacteur est fonction du volume de la solution de travail et de la vitesse de croissance cristalline. Des expériences préalables ont montré que dans les conditions utilisées, une quantité de semence de 50mg/L était convenable pour 200ml de solution de travail.

La vitesse d'agitation est liée à la densité et à la granulométrie des semences (2.7, granulométrie inférieure à 100 μ m). L'agitation doit être d'autant plus rapide que les particules sont grosses pour les maintenir en suspension.

Les expériences réalisées ont permis de mettre en évidence ce phénomène : en effet, en introduisant des germes de granulométrie comprise entre 200 et 400 μ m avec une vitesse d'agitation de 900 tr/min, une grande quantité de semence n'est pas mise en suspension et reste au fond du réacteur. Pourtant, si la vitesse d'agitation est trop élevée, le phénomène d'attrition des particules est important et les germes peuvent casser. Nous avons fait le choix d'introduire des germes de granulométrie inférieure et de diminuer la vitesse d'agitation. Les germes introduits (50mg) ont donc une granulométrie inférieure à 100 μ m, et la vitesse d'agitation est de 700 tr/min. Dans ces conditions, la semence est agitée correctement sans qu'il y ait de grains qui stagnent au fond du réacteur.

4) Le mode opératoire.

Les conditions opératoires générales sont les suivantes :

- pH constant et égal à 8,5
- granulométrie des germes introduits : $\Phi < 100 \mu\text{m}$
- surface spécifique : 7m²/g
- force ionique : IS = 0,1 mol/L imposée par l'ajout de KCl
- concentration de phosphore en solution à 20°C : 9mg/L
- rapport atomique Ca/P de mélange égal à 1,67
- concentration effective des titrants : C = 0,58 mmol/l d'HAP

Tableau 1 : concentration des réactifs dans les solutions de travail et titrantes pour un pH de 8.5 et une force ionique de 0.1mol/L

Constituants	Solution de travail (mmol/l)	Solutions titrantes (mmol/l)
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,51	6,8
KH ₂ PO ₄	0,30	4,1
KOH	0,294	8,708
KCl	97,7	183,8

Nous avons choisi de travailler avec une concentration en phosphore de 9mg/L (soit 0.3mmol/L) dans la solution de travail ainsi qu'avec une concentration effective des titrants C égale à 0.58mmol/L. A un pH de 8.5 et une température de 20°C, la solution est en équilibre métastable. Un programme informatique, décrit en **Annexe1**, calcule la quantité de KCl à ajouter dans la solution de travail pour fixer la force ionique à 0.1mol/L.

Pour étudier les effets du magnésium sur la cinétique de croissance, cet élément a été introduit dans la solution de travail en quantité variant de 0 à 1.5mmol/L.

Les quantités de magnésium introduites sont :

- 0,05mmol/l soit 1.21mg/L de Mg
- 0,3mmol/l soit 7mg/L de Mg
- 0.5mmol/l soit 12mg/L de Mg
- 1.5mmol/l soit 36.4mg/L de Mg

Après préparation de la solution de travail ainsi que des deux solutions titrantes selon les proportions données dans le **Tableau 1**, les expériences sont réalisées selon le protocole suivant :

- introduire 200 ml de solution de travail dans le réacteur
- faire buller l'argon dans le réacteur pendant 30 minutes environ pour éviter la carbonatation de la solution

- pH de la solution ajusté à 8.5 en versant quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de potassium, KOH, à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$
- Attendre quelques minutes pour vérifier la stabilité du pH
- Déclencher l'impulsomat et l'enregistreur graphique
- Ajouter 50mg de germes d'HAP.
- Enregistrer le volume d'ajout des solutions titrantes en fonction du temps

A la fin de l'expérience la suspension est filtrée et le solide récupéré est lavé à l'alcool puis séché à l'étuve à 37°C .

Calcul des concentrations des solutions titrantes.

Les concentrations des solutions titrantes peuvent être calculées en fonction des différentes concentrations dans la solution sursaturée.

Ce calcul est présenté dans le cas de l'HAP ($\text{Ca/P} = 1.67$)

Soient :

y_1 : concentration molaire du titrant en $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$

y_2 : concentration molaire du titrant en K_2HPO_4

y_3 : concentration molaire du titrant en KOH

y_4 : concentration molaire du titrant en KCl

et

x_1 : concentration molaire en $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ dans la solution de travail

x_2 : concentration molaire en K_2HPO_4 dans la solution de travail

x_3 : concentration molaire en KOH dans la solution de travail

x_4 : concentration molaire en KCl dans la solution de travail

On pose dm égal au nombre de moles de HAP précipité en solution après un temps dt et addition d'un volume dv de titrant par une seule burette. On appelle V le volume total en ml de la solution initiale.

Les concentrations des espèces dans la solution de travail restant constantes au cours de l'expérience, nous pouvons écrire :

Pour les ions calcium :

$$x_1 = (x_1V + y_1dv - 10dm) / (V + 2dv) \quad (1)$$

avec x_1V = nombre total de moles de calcium initialement présente dans le réacteur

y_1dv = nombre total de moles de calcium ajouté par les titrantes

dm : nombre total de moles de calcium précipité sous forme d'HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

Ce qui conduit à :

$$y_1 = 2x_1 + 10dm/dv \quad (2)$$

En posant $C = dm/dv$, on obtient :

$$y_1 = 2x_1 + 10C \quad (3)$$

C est appelé concentration effective de la solution titrante. Elle correspond au nombre de moles d'HAP formé par litre de solution titrante ajoutée.

Pour le phosphore :

Un raisonnement analogue conduit à :

$$y_2 = 2x_2 + 6C \quad (4)$$

Pour les ions Chlorure :

D'une part, ils sont présents dans la solution de travail sous forme de CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ et de KCl et ajoutés par l'intermédiaire des solutions titrantes sous forme de CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ et de KCl . Ils ne sont pas consommés lors de la croissance, on peut donc écrire :

$$2x_1 + x_4 = (2x_1V + x_4V + 2y_1dv + y_4dv)/(V + 2dv) \quad (5)$$

et

$$2y_1 + y_4 = 4x_1 + 2x_4 \quad (6)$$

en reportant (3) dans (6) on obtient :

$$y_4 = 2x_4 - 20C \quad (7)$$

Pour les ions potassium :

D'une part, ces ions sont présents dans la solution de travail par l'intermédiaire de KH_2PO_4 et de KCl . D'autre part, ils sont rajoutés au cours de l'expérimentation par l'intermédiaire de KH_2PO_4 , de KOH et de KCl . On peut écrire :

$$x_2 + x_3 + x_4 = (x_2V + x_3V + x_4V + y_2dv + y_3dv + y_4dv)/(V + 2dv) \quad (8)$$

et

$$y_2 + y_3 + y_4 = 2(x_2 + x_3 + x_4) \quad (9)$$

en reportant (7) dans (9) on obtient :

$$y_3 = 2x_3 + 14C \quad (10)$$

Ce mémoire porte sur la récupération-valorisation du phosphore contenu dans les effluents. Le procédé repose sur la précipitation en milieu basique d'un phosphate de calcium très insoluble (hydroxyapatite) soit en lit fluidisé de particules d'hydroxyapatite, soit en cuve agitée. Dans le cas d'un effluent synthétique ne contenant que du phosphore (50mg/L), la teneur de l'effluent après traitement est abaissée à une valeur inférieure à 1mg/L lorsque sont convenablement choisis la température (35°C) et le pH (7.5). Les phénomènes de précipitation, croissance cristalline, enrobage ont été étudiés. Dans les conditions optimales citées, le traitement réalisé en lit fluidisé permet de retenir entièrement le précipité dans le lit.

Le magnésium favorise l'enrobage en lit fluidisé mais inhibe la croissance. Cependant à pH élevé (supérieur à 9) la récupération quasi totale du phosphore est assurée.

Dans tous les cas le phosphore récupéré est directement valorisable par l'industrie phosphatière.

PHOSPHATE RECOVERY FROM EFFLUENT : PRECIPITATION AND RECYCLING OF PHOSPHORUS

The subject of this report is efficient phosphorus recovery from effluents by precipitation in basic solution of an insoluble calcium phosphate in either a fluidised bed of hydroxyapatite (HAP) seeds or in a stirred reactor. In the case of a synthetic effluent containing only phosphorus (50mg/L), the final concentration after treatment is reduced to less than 1mg/L when the temperature (35°C) and the pH (7.5) are suitably selected. Precipitation, crystalline growth and coating phenomena were studied. Under the optimal conditions, the treatment using the fluidised bed process allows the precipitate to be retained entirely within the bed.

Magnesium assists the coating in the fluidised bed process but inhibits crystalline growth. However at high pH (above 9) the phosphorus is recovered effectively.

In all cases the recovered phosphorus can be directly reused by phosphate manufacturers.

Discipline : Science et Génie des Matériaux

Mots clés : effluent, déphosphatation, phosphate de calcium, lit fluidisé, hydroxyapatite,

valorisation, cuve agitée, recyclage.

Equipe Physico-Chimie des Phosphates

CIRIMAT – ENSIACET

118 route de Narbonne

31077 TOULOUSE Cedex 4