



Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et Géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par

Mr BOUAICHA Abdelkader

M^{elle} KILANI Asma

Thème

***Optimisation des paramètres de la
récupération du phosphate des eaux usées et sa
valorisation dans la synthèse de l'acide
phosphorique***

Soutenu le 04 / 06 /2017 devant le jury composé de:

Président:	Mme. Z.SOUICI	M.C.B	U.A.M.B
Promoteur:	Mr. B.AYADEN	M.A.A	U.A.M.B
Examineur:	Mme N.MALEK	M.C.B	U.A.M.B

Année Universitaire: 2016-2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira de Bejaia
Faculté de Technologie
Département des Mines et Géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines
Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par

Mr BOUAICHA Abdelkader

M^{elle} KILANI Asma

Thème

*Optimisation des paramètres de la
récupération du phosphate des eaux usées et sa
valorisation dans la synthèse de l'acide
phosphorique*

Année Universitaire: 2016-2017

Remerciements

Nos remerciements s'adressent d'abord à ALLAH le tout puissant et son prophète MOHAMED (paix et salut sur lui) pour les chances qui nous sont offertes pour réaliser ce travail.

Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, consciente, d'un grand nombre de personnes. Nous souhaitons ici les remercier.

Nous voudrions présenter nos chaleureux remerciements à notre encadreur Mr AYADEN Brahim que nous avons pu tout au long de nos recherches bénéficier de sa compétence, et lui témoigner notre gratitude pour sa patience, sa confiance et son soutien ainsi que ses précieux conseils qu'il nous a prodigué afin de mener notre travail à bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury (Mme SOUCI Zahia et Mme Malek Nouara) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous dirigeons aussi nos sincères reconnaissances à la société Sonatrach d'Arzew « ORAN » et plus précisément aux complexes : GP1/Z et GL2/Z.

Enfin, nous tenons également à remercier nos amis pour leur soutien moral qu'ils n'ont cessé de nous apporter durant la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

A mes très chers parents, Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir. Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de Vos prières quotidiennes. Celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée Pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère mère .A mon père, école De mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes mes années D'études et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger .Que dieu les gardes et les protèges.

A la mémoire de mes grands-parents ;

A la mémoire de ma grand-mère ;

A ma grand-mère,

A ma chère sœur. A mes chers frères Ali et Abdelkarim, et l'ange wissam Siham.

A tous les membres de la famille BOUAICHA et la famille CHENNAF

A tous mes très chers amis(es), Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

Et enfin à ma collègue de ce travail qui m'as Supportée et soutenue Asma et Aux personnes qui m'ont toujours aidés et encouragés, qui étaient Toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon Chemin d'études.

A tous merci.

Abdelkader

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude

✚ *A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi mon père.*

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consenti pour mon éducation et ma formation

✚ *A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; à celle qui représente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, à toi chère maman.*

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

- ✚ *A la mémoire de très chères grand-mères.*
- ✚ *Mon unique chère sœur Ikram.*
- ✚ *Mes frères Abdelkrim et Mohamed.*
- ✚ *Mes grands-parents.*
- ✚ *Mes oncles et mes tantes paternels et maternels.*
- ✚ *Toute la famille KILANI et CHIKHAOUI.*
- ✚ *Ma cousine Meriem SADI.*
- ✚ *Mon oncle Mohamed SADI et sa petite famille.*
- ✚ *La famille GHAZLI.*
- ✚ *Mon ami et binôme Abdelkader.*
- ✚ *Ma jumelle Houda et chères amies Biba, Nadjoua, Amira, Fatima.*
- ✚ *Tous mes amis(es).*

Asma

Sommaire

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
INTRODUCION GENERALE	1
Chapitre I: Généralités sur les eaux usées	3
Introduction	3
I.1. Définitions.....	3
I.2. Origine des eaux usées	3
I.2.1. Origine domestique	4
I.2.2. Origine industrielle.....	5
I.2.3. Origine agricole	5
I.2.4. Eaux urbaines	6
I.3. Paramètres des eaux usées	6
I.3.1. Paramètres Physiques	6
I.3.2. Paramètres chimiques.....	8
I.3.3. Paramètres biologiques.....	9
I.4. Principales substances polluantes présentes dans des eaux usées.....	9
I.4.1. Matières en suspension (MES).....	9
I.4.2. Micropolluants organiques et non organiques.....	9
I.4.3. Eléments traces.....	10
I.4.4. Substances nutritives	10
I.5. Epuration des eaux usées	12
I.5.1. Traitement physico-chimique : Traitement primaire.....	13
I.5.2. Traitement biologique : Traitement secondaire.....	13
I.5.3. Nouveaux traitements : Traitement tertiaire.....	14
Conclusion.....	14

Chapitre II: Phosphate dans les eaux usées.....	15
Introduction	15
II.1. Eutrophisation des milieux aquatiques.....	15
II.2. Phosphore dans les eaux usées	15
II.3. Déphosphatation dans les eaux usées.....	17
II.3.1. Processus biologique	18
II.3.2. Traitement physico-chimiques	18
II.4. Précipitation par la chaux.....	20
II.5. Phosphate de calcium précipité.....	21
II.5.1. Phosphates tricalciques (TCP).....	21
II.6. Valorisation de phosphate de calcium précipité dans la synthèse de l'acide phosphorique .	22
II.6.1. Généralités sur l'acide phosphorique	22
II.6.2. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques d'acide phosphorique.....	23
II.6.3. Fabrication de l'acide phosphorique	25
II.6.4. Domaines d'utilisation d'acide phosphorique	30
Conclusion.....	30
Chapitre III: Récupération du phosphate et la synthèse d'acide phosphorique au	
laboratoire	31
Introduction	31
III.1. Essai de précipitation	31
III.1.1. Matériels et méthodes.....	31
III.1.2. Précipitation du phosphate -principe et appareillage -	34
III.1.3. Cinétique de la coagulation-floculation	35
III.1.4. Optimisation de la quantité de coagulant	37
III.2. Essai de synthèse de l'acide phosphorique	37
III.2.1. Matériels et méthodes.....	37
III.2.2. Procédure de réaction à l'échelle laboratoire	38
III.3. Conclusion	41

Chapitre IV: Résultats et discussion	42
IV.1. Tests de récupération	42
IV.1.1. Effet de la vitesse d'agitation rapide	42
IV.1.2. Effet de la vitesse d'agitation lente	44
IV.1.3. Effet du temps d'agitation lente	46
IV.1.4. Effet de la quantité de la chaux et le pH final sur le taux de récupération	48
IV.2. Essais de synthèse d'acide phosphorique	54
IV.2.1. Influence de concentration d'acide sulfurique sur la production	54
IV.2.2. Caractéristiques d'acide phosphorique produit	55
IV.2.3. Suivi des pertes en PO_4^{3-}	56
Conclusion.....	57
CONCLUSION GENERALE	58
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	60
ANNEXES	64

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I-1: Conductivités équivalentes des principaux ions dans l'eau à 25°C.....	8
Tableau II-1 : Formes de phosphore dans les eaux usées.....	17
Tableau II-2: Performances de stations mettant en œuvre une précipitation primaire à l'aide des différents réactifs	19
Tableau II-3: Propriétés physico-chimiques d'acide phosphorique	23
Tableau III-1 : Caractéristiques de l'eau usée étudiée	31
Tableau III-2 : Résultats d'analyse chimiques de l'eau étudiée	32
Tableau III-3: Concentration du PO_4^{3-} dans l'échantillon prélevé.....	33
Tableau IV-1: Résultats d'essais du choix de la vitesse d'agitation rapide	42
Tableau IV-2 : Résultats d'essais du choix du temps d'agitation rapide	43
Tableau IV-3: Résultats d'essais du choix de la vitesse d'agitation lente	45
Tableau IV-4: Résultats d'essais du choix du temps d'agitation lente	46
Tableau IV-5: Taux de récupération à 20° C	48
Tableau IV-6: Taux de récupération à 35° C	49
Tableau IV-7 : Taux de récupération à 50° C	49

Liste des figures

Liste des figures

Figure I-1: Nature de la pollution des eaux	4
Figure I-2 : Station d'épuration des eaux usées par voie biologique	13
Figure II-1 : Diagramme des solubilités du phosphate de Fe, Al et Ca	20
Figure II-2: Diagramme de solubilité à 25°C de quelques phosphates de calcium en fonction du pH	21
Figure II-3: Schéma de production d'acide phosphorique par voie thermique	26
Figure II-4: Schéma de production d'acide phosphorique par voie thermique	29
Figure III-1: Mesure du pH des échantillons.....	32
Figure III-2: Spectrophotomètre HITACHI U-2900 utilisé	33
Figure III-3: Préparation des échantillons pour le dosage du PO_4^{3-}	33
Figure III-4: Schéma représentatif de la station d'épuration du complexe GP1/Z.....	34
Figure III-5 : Montage expérimentale de l'essai de coagulation-floculation.....	35
Figure III-6: Dispositif de l'essai de coagulation floculation pour récupération du phosphate	35
Figure III-7: Schéma de l'installation de l'essai d'attaque acide du phosphate	39
Figure III-8: Essai de l'attaque du phosphate par acide sulfurique	40
Figure III-9: Séparation solide-liquide par filtration	41
Figure IV-1: Rendement de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction de la vitesse d'agitation rapide	43
Figure IV-2 : Pourcentage de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction du temps d'agitation rapide	44
Figure IV-3: Formation des floes lors l'agitation lente	45

Figure IV-4: Pourcentage de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction de la vitesse d'agitation lente	46
Figure IV-5: Pourcentage de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction du temps d'agitation lente	47
Figure IV-6: Effet du pH sur le taux de récupération	51
Figure IV-7: Taux de récupération à différentes températures	52
Figure IV-8: Echantillon du phosphate de calcium récupéré.....	53
Figure IV-9: Concentration en anhydride phosphorique à diverses concentrations d'acide sulfurique.....	55
Figure IV-10 : Acide phosphorique produit.....	56

***INTRODUCTION
GENERALE***

INTRODUCION GENERALE

L'eau est une source stratégique limitée qui est non seulement indispensable à l'entretien de la vie sur terre, mais aussi d'une importance pour tous les secteurs socio-économiques. La consommation croissante de l'eau engendre une augmentation des rejets des eaux usées, provoquant la pollution du milieu récepteur, affectant le bien-être des êtres vivants et altérant l'environnement [1] [2]. De ce fait, un traitement des eaux usées s'avère indispensable pour l'obtention d'un effluent épuré n'engendrant aucune nuisance, ni à la faune, ni à la flore.

Le phosphore est un élément jouant un rôle majeur dans les produits fertilisant et la fabrication de plusieurs produits chimiques. Il provient actuellement presque exclusivement de mines et comme toute matière première fossile, ses réserves sont loin d'être inépuisables.

La récupération du phosphore à partir des eaux usées est un élément clé dans la préservation des réserves de phosphates qui tendent à s'épuiser et dont le prix ne cesse d'augmenter. 20 % de la demande mondiale actuelle en phosphore pourrait être couverte par la récupération dans les eaux usées [3].

Les techniques de déphosphatation connues et appliquées impliquent essentiellement deux types de procédés. D'une part, les procédés biologiques qui font intervenir la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques. D'autre part, les procédés basés sur une déphosphatation chimique conduisent à une élimination chimique du phosphore, au moyen de réactifs (sels de fer, d'aluminium et de calcium) qui donnent naissance à des précipités, ou complexes insolubles, séparés de l'eau par des techniques de séparation solide-liquide, qui est le procédé adopté dans le cadre de notre présent travail.

La précipitation du phosphore contenu dans les effluents a plusieurs chemins, soit il se précipite sous forme de struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de phosphate ammoniac-magnésien, d'apatite ou sous forme d'un phosphate de calcium. En effet ces deux derniers composés sont peu solubles et directement réutilisables. Les phosphates de calcium récupérés sont retraités selon les mêmes voies que les minerais de phosphate. Par contre, la struvite est employée directement sous forme d'amendement pour l'agriculture [4].

A travers ce travail de fin d'étude, nous proposons en fait deux objectifs : Elimination du phosphore d'un effluent par sa récupération sous une forme d'un précipité de phosphate de calcium plus insoluble et facilement valorisable ; Et la détermination des conditions

expérimentales optimales de la récupération, ainsi la valorisation de cet élément dans la synthèse d'acide phosphorique à l'échelle laboratoire.

Dans le cadre de cette étude, et pour atteindre les deux objectifs, on a les chapitres suivants :

- Les deux premiers chapitres sont consacrés à la littérature des eaux usées notamment la problématique de la pollution phosphatée. L'étude de ces contraintes nous a orienté à faire une étude bibliographique sur le phosphate de calcium à précipiter et l'acide phosphorique à produire.
- Les deux derniers chapitres constituent la deuxième partie qui est totalement orientée vers l'expérimentation, des échantillons eaux usées soumis à une coagulation-floculation pour pouvoir cerner les conditions opératoires optimales de récupération ainsi l'effet du coagulant utilisé d'une part, et les performances de l'acide produit d'autre part.

CHAPITRE I

Généralités sur les eaux usées

Chapitre I: Généralités sur les eaux usées

Introduction

Lorsque l'homme utilise l'eau il ne fait pas que la consommer, mais il en rejette une partie dans l'environnement, c'est ce que l'on appelle l'eau usée. En parlant de cette dernière, il semble important d'avoir une idée sur sa définition, son origine et ses caractéristiques, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour son épuration.

I.1. Définitions

Les eaux usées, aussi appelées « effluents » ou « eaux polluées », sont constituées de toutes les eaux de nature à contaminer les milieux dans lesquels elles sont déversées.

Selon REJSEK, les Eaux Résiduaire Urbaines (ERU), ou eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine [5].

RAMADE définit les eaux usées comme étant des eaux ayant été utilisées pour des usages domestiques, industriels ou même agricole, constituant donc un effluent pollué et qui sont rejetées dans un émissaire d'égout [6].

I.2. Origine des eaux usées

Sous la terminologie d'eau usées, on regroupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles).

Les eaux usées proviennent de quatre sources principales (voir la figure 01) [7]:

- Les eaux usées domestiques ;
- Les eaux usées industrielles ;
- Les eaux de pluie et de ruissellement dans les villes ;
- Le ruissellement dans les zones agricoles.

Les eaux usées qu'elles soient d'origine domestique ou industrielle sont collectées par un réseau d'assainissement complexe pour être traitées dans une station d'épuration avant d'être rejetées dans le milieu naturel. En station, les traitements varient en fonction de la nature de ces eaux usées et de la sensibilité à la pollution du milieu récepteur.

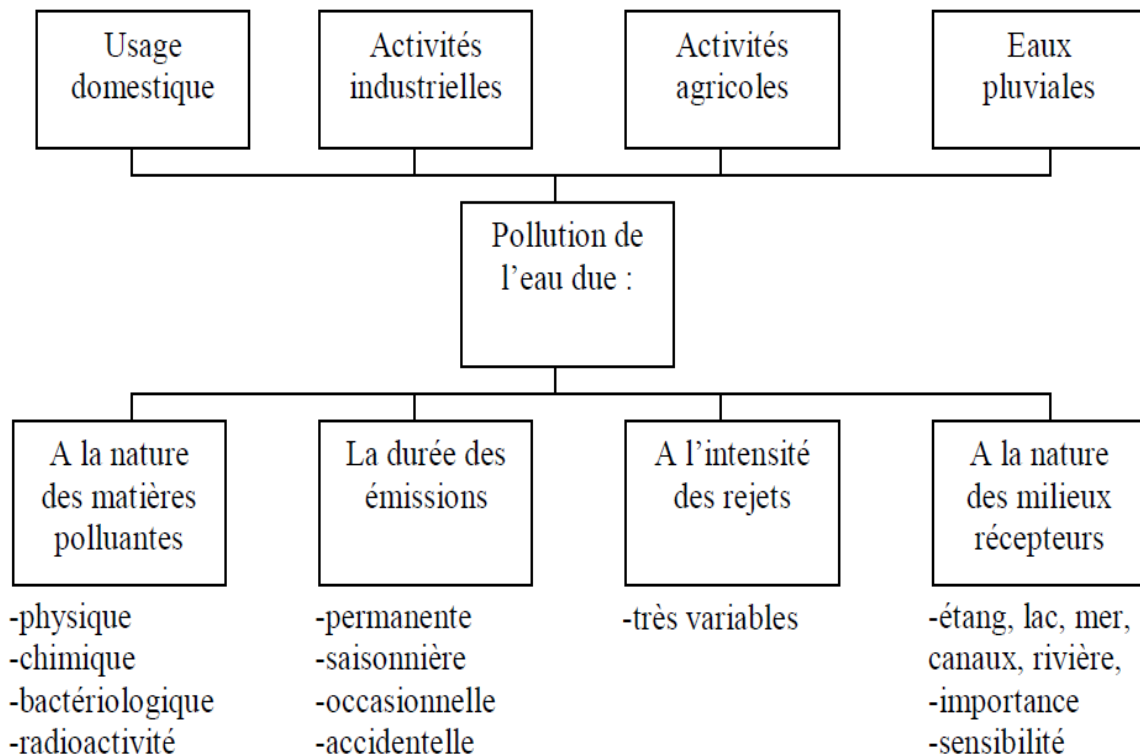


Figure I-1: Nature de la pollution des eaux [8]

I.2.1. Origine domestique

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales), dans le système dit « tout à-l'égout » [9].

Les eaux usées domestiques contiennent des matières minérales et des matières organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates...etc.) et les matières organiques constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, d'autres corps tels que soufre, phosphore, fer...etc.) [10] .

La composition des eaux usées domestiques peut être extrêmement variable et dépend de trois facteurs [11] :

- La composition originelle de l'eau potable, qui elle-même dépend de la composition de l'eau utilisés pour produire l'eau potable, de la qualité de cette eau, des normes sanitaires du pays concernés, de la nature des canalisations ...etc.

- Les divers utilisations par les particuliers qui peuvent apporter un nombre quasi infini de polluants : tous les produits d'entretien, lessives mais aussi solvants, peintures, mercure de thermomètre, colle ...etc.
- Les utilisateurs eux-mêmes qui vont rejeter de la matière organique dans les égouts ; la matière organique est le polluant majoritaire des eaux domestique. Ce type de rejets apporte également des micro-organismes et des contaminants divers.

I.2.2. Origine industrielle [8]

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales...etc.

On peut néanmoins, faire un classement des principaux rejets industriels suivant la nature des inconvénients qu'ils déversent :

- Pollution due aux matières en suspension minérales (Lavage de charbon, carrière, tamisage du sable et gravier, industries productrices d'engrais phosphatés ...)
- Pollution due aux matières en solution minérales (usine de décapage, galvanisation...).
- Pollution due aux matières organiques et graisses (industries agroalimentaires, équarrissages, pâte à papier...).
- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers (raffineries de pétrole, porcherie, produits pharmaceutiques...).
- Pollution due aux rejets toxiques (déchets radioactifs non traités, effluents radioactifs des industries nucléaires...).

Les eaux résiduaires d'origine industrielle ont généralement une composition plus spécifique directement liée au type d'industrie considérée. Indépendamment de la charge de la pollution organique ou minérale, de leur caractère putrescible ou non, elles peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres liées aux produits chimiques transportés.

I.2.3. Origine agricole

Ce sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive, l'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent

présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux. Il s'agit principalement [8]:

- Des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation)
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides...).

I.2.4. Eaux urbaines

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours)

Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des boues, des silts, des sables, des déchets végétaux (herbes, pailles, feuilles, graines...etc.) et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides venant des jardins, détergents utilisés pour le lavage des cours, des voies publiques, des automobiles, débris microscopique de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules [12].

I.3. Paramètres des eaux usées

Les normes des rejets des eaux usées, fixent des indicateurs de qualités physico-chimiques et biologiques ; ce potentiel de pollution généralement exprimés en mg/l est quantité apprécié par une série d'analyses. Certains de ces paramètres sont indicateurs de modifications que cette eau sera susceptible d'apporter aux milieux naturels récepteurs [13].

I.3.1. Paramètres Physiques

I.3.1.1. Turbidité

Elle mesure l'intensité lumineuse a travers un liquide est censée de mesure de la quantité des matières en suspension contenus dans un fluide.

La turbidité traduit la propriété optique responsable de la dispersion et de l'absorption de la lumière. Ce paramètre est donc en fonction de la concentration, de la taille, de la forme et du coefficient de réfraction des particules en suspension [14].

I.3.1.2. Température

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuel...etc [15].

I.3.1.3. Matière en suspension (MES)

Les matières en suspension sont en majeure partie de nature biodégradable. La plus grande part des microorganismes pathogènes contenus dans les eaux usées est transportée par les MES. Elles donnent également à l'eau une apparence trouble, un mauvais goût et une mauvaise odeur [14].

I.3.1.4. Potentiel Hydrogène (pH)

L'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse peut s'exprimer par la concentration en H_3O^+ (noté H^+ pour simplifier). De manière à faciliter cette expression ; on utilise le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ion H^+ : c'est le pH [14].

$$pH = \log 1/ [H^+]$$

Le pH joue le rôle primordial à la fois [16] :

- Dans les propriétés physico-chimiques (acidité- agressivité)
- Dans les processus biologique dont certains exigent les limites très étroites de pH
- Dans l'efficacité de certains procédés des traitements tels que la précipitation

I.3.1.5. Conductivité

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. La présence des ions confère à l'eau une certaine conductivité électrique due aux déplacements de ces charges dans l'eau. Sa mesure donne une idée sur la salinité d'une eau usée, le degré d'impureté de cette eau et elle permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau, ainsi plus la concentration ionique des sels dissous est grande et plus la conductivité est grande [16].

Tableau I-1: Conductivités équivalentes des principaux ions dans l'eau à 25°C [16]

Cation	Conductivité (x10 ⁴ S/m par mole)	Masse molaire	Anion	Conductivité (x10 ⁴ S/m par mole)	Masse molaire
Ca ⁺⁺	119,0	40,1	HCO ₃ ⁻	44,5	61,0
Mg ⁺⁺	106,2	24,3	SO ₄ ⁻⁻	160,0	96,1
Na ⁺	50,1	23,0	Cl ⁻	76,4	35,5
K ⁺	73,5	39,1	NO ₃ ⁻	71,4	62,0
NH ₄ ⁺	73,5	18,0	PO ₄ ⁻⁻⁻	80,4	95,0

I.3.2. Paramètres chimiques

I.3.2.1. Oxygène Dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'environnement aqueux puisque il est réactif limitant la voie de biodégradation de la pollution organique [16].

La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu. La concentration en oxygène dissous est exprimée en mg.l [5].

I.3.2.2. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelque soit leur origines organique ou minérale.

La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation [15].

I.3.2.3. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

La Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours (DBO₅) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans cet échantillon pour l'oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques [5].

I.3.3. Paramètres biologiques

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes [9].

I.4. Principales substances polluantes présentes dans des eaux usées

La composition des eaux usées est extrêmement variable en fonction de leur origine. Elles peuvent contenir de nombreuses substances, en fonction de leurs caractéristique physique, chimique, biologique et du danger sanitaires qu'elles représentent, ces substances peuvent être classées en quatre groupes : les micro-organismes, les matières en suspension, les éléments traces minéraux ou organique et les substances nutritives [17].

I.4.1. Matières en suspension (MES)

La pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à $10\mu\text{m}$, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de $0,5\text{ m/s}$. En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décantables (diamètre supérieur à $100\mu\text{m}$) et les matières en suspension. On peut également prendre en compte une partie des matières colloïdales, de dimension inférieure, qui constitue la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et $10^{-2}\mu\text{m}$) [5].

I.4.2. Micropolluants organiques et non organiques

Les micropolluants sont des éléments présents en quantité infinitésimale dans les eaux usées. La voie de contamination principale, dans le cas d'une réutilisation des eaux usées épurées, est l'ingestion. C'est la contamination par voie indirecte qui est généralement préoccupante.

Ainsi, certains micropolluants, comme les métaux lourds ou les pesticides, peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants, et notamment dans les plantes cultivées. Il peut donc y avoir une contamination de la chaîne alimentaire et une concentration de ces polluants dans les organismes [9].

I.4.3. Eléments traces

Les métaux lourds que l'on trouve dans les eaux usées sont extrêmement nombreux ; les plus abondants (de l'ordre de quelques $\mu\text{g/l}$) sont le fer, le zinc, le cuivre et le plomb. Les autres métaux (manganèse, aluminium, chrome, arsenic, sélénium, mercure, cadmium, molybdène, nickel...etc.) sont présents à l'état de traces.

Leur origine est multiple : ils proviennent des produits consommés au sens large par la population, de la corrosion des matériaux des réseaux de distribution d'eau et d'assainissement, des eaux pluviales dans le cas de réseau unitaire, des activités de service (santé, automobile) et éventuellement de rejets industriels [18].

I.4.4. Substances nutritives

L'azote, le phosphore, le potassium, et les oligo-éléments, le zinc, le bore et le soufre sont indispensables à la vie des végétaux, se trouvent en quantités appréciables, mais en proportions très variables par rapport aux besoins de la végétation, dans les eaux usées épurées ou non.

I.4.4.1. Azote

L'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral. L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des acides aminés, de l'urée. Le plus souvent ces produits ne se trouvent qu'à de très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniacal, nitrate, nitrite), il constitue la majeure partie de l'azote total [7].

- azote minérale : principalement sous forme d'azote moléculaire, (N_2), d'ion ammonium (NH_4^+), d'ion nitrite (NO_2^-) et d'ion nitrate (NO_3^-) [19].
- azote organique : présent sous forme de protéines qui donnent par l'hydrolyse des acides aminés conduisant eux même par condensation aux peptides et polypeptides. Il se trouve également dans une grande variété d'autres combinaisons organique (urée, acide urique, créatinine...etc) [19].

$$\text{NTK (Azote Kjeldhal)} = \text{N}_{\text{organique}} + \text{N}_{\text{ammoniacal}} (\text{NH}_4^+) \quad (1)$$

$$\text{NGL (Azote global)} = \text{NTK} + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \quad (2)$$

I.4.4.2. Phosphore

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates. Il se trouve presque uniquement sous forme de types variés de phosphate [20].

L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et minéralisation et le phosphore organique. Chaque fraction (phosphore en solution ou en suspension) peut être séparée analytiquement en orthophosphates : phosphore hydrolysable et phosphore organique [19].

- ✓ Phosphore minérale : présent principalement sous formes d'ortho phosphate, de phosphures, de diverses combinaisons minérale come le triphosphate de sodium, le pyrophosphate tétra sodique et l'hexa méta phosphate de sodium.
- ✓ Phosphore organique : présent dans les combinaisons cellulaires organique soit en tant qu'élément de base de substances bien déterminées, soit en tant qu'élément mobile du métabolisme cellulaire.

$$P_{\text{Total}} = P_{\text{organique}} + P_{\text{minéral}} \quad (3)$$

Le phosphore est un élément jouant un rôle majeur dans les produits fertilisant et la fabrication de plusieurs produits chimiques. Il provient actuellement presque exclusivement de mines et comme toute matière première fossile, ses réserves sont loin d'être inépuisables.

Logiquement, son recyclage devient à l'ordre du jour et la révision en cours de l'Ordonnance sur le Traitement des Déchets comprend l'obligation d'extraire le phosphore présent dans les eaux usées et de le mettre à disposition de l'agriculture et de l'industrie chimique.

I.4.4.3.Sulfates

La concentration en ion sulfate des eaux naturelles est très variable. Dans les terrains ne contenant pas une proportion importante de sulfates minéraux, elle peut atteindre 30 à 50 mg/L, mais peut dépasser 300 mg/L dans les zones contenant du gypse ou lorsque le temps de contact avec la roche est élevé. La teneur en sulfates des eaux est reliée aux éléments alcalins et alcalinoterreux de la minéralisation. Leur présence dans l'eau est généralement due à des rejets en provenance d'ateliers de blanchiment (laine, soie...etc.), d'usines de fabrication de cellulose (pâte à papier...etc.) et d'unités de déchloration. Sont utilisées, par ailleurs, les

propriétés réductrices des sulfites dans les eaux de chaudières pour éviter la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous. En cas de rejet dans l'environnement, les sulfites se combinent à l'oxygène en donnant des sulfates [15].

I.4.4.4. Potassium

Le potassium est présent dans les effluents secondaires à hauteur de 10 à 30 mg/l (12 à 36 mg/l de K₂O) et permet donc de répondre partiellement aux besoins [13].

I.5. Epuration des eaux usées

Le traitement des eaux usées est l'ensemble des procédés visant à dépolluer l'eau usée avant son retour dans le milieu naturel ou sa réutilisation. C'est pourquoi, dans un souci de protection des milieux récepteurs, des traitements sont réalisés sur ces effluents collectés par le réseau d'assainissement urbain. L'objectif des traitements est de réduire l'impact des eaux usées sur l'environnement. Les eaux traitées sont parfois réutilisées. On parle de recyclage des eaux usées [8].

Ce qui précède démontre la nécessité de l'épuration des eaux usées et des eaux résiduaires industrielles. Les caractéristiques d'une station d'épuration et le degré de traitement doivent être tels que l'effluent n'altère pas l'état du milieu récepteur dans une mesure incompatible avec les exigences de l'hygiène et de la salubrité publique et, d'une façon générale, avec les exigences des diverses utilisations ou activités (alimentation en eau des hommes et des animaux, utilisation agricole ou industrielles, production piscicole ou production de coquillages, navigation, baignades et autres activités sportives) [21].

L'objectif principal du traitement est de produire des effluents traités à un niveau approprié et acceptable du point de vue du risque pour la santé humaine et l'environnement. À cet égard, le traitement des eaux résiduaires le plus approprié est celui qui fournit, avec certitude, des effluents de qualité chimique et microbiologique exigée pour un certain usage) spécifique, à bas prix et des besoins d'opération et d'entretien minimaux [8].

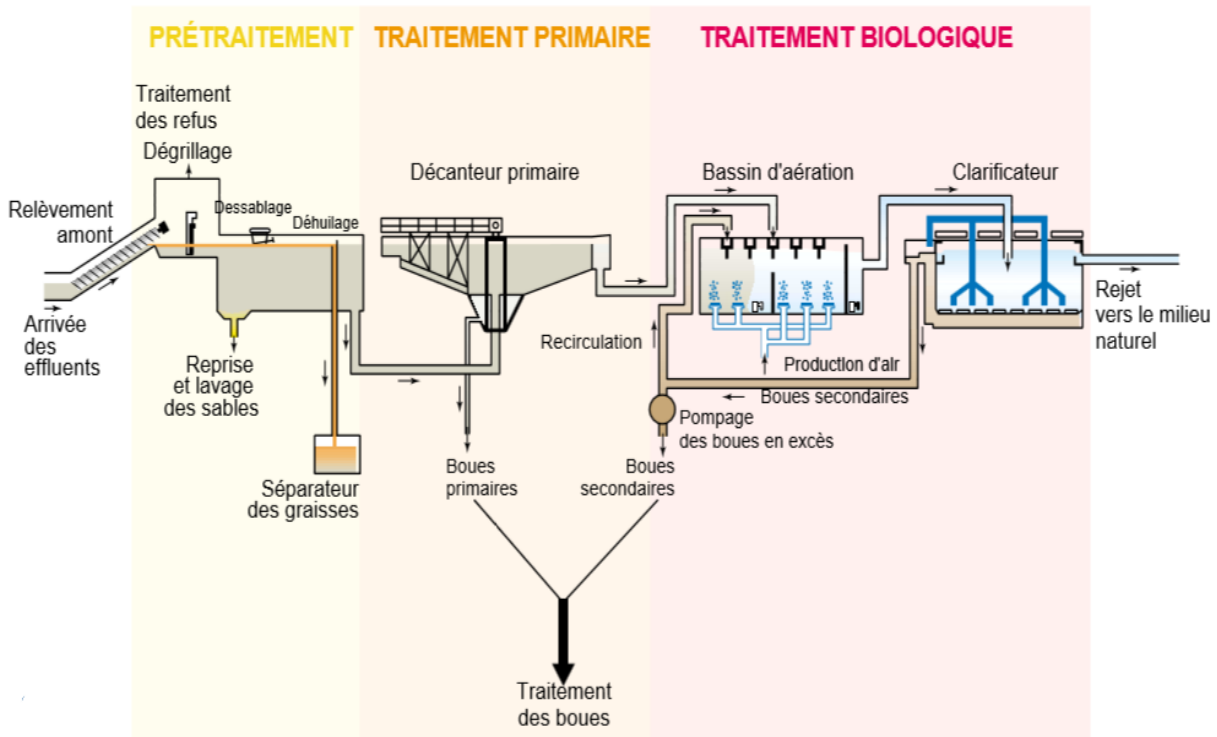


Figure I-2 : Station d'épuration des eaux usées par voie biologique [19]

I.5.1. Traitement physico-chimique : Traitement primaire

La première étape consiste à retirer les débris de l'eau dès qu'elle entre dans l'usine, c'est-à-dire enlèvement des solides grossiers et d'autres grands fragments de l'eau usée brute [22] (sables, corps gras), Il s'agit du traitement préliminaire.

Il s'agit le plus souvent d'une décantation qui permet d'éliminer les matières en suspension décantables en deux heures. L'utilisation de réactifs chimiques pour éliminer des particules plus fines constitue un traitement physico-chimique. Ce traitement permet donc essentiellement l'élimination de la pollution particulaire et d'une partie de la pollution organique sous forme particulaire [5].

I.5.2. Traitement biologique : Traitement secondaire

Le traitement secondaire est une épuration biologique des eaux qui ont subi un premier traitement, il permet l'enlèvement des matières organiques solubles et des matières en suspension des eaux usées traitées primaires [22]. Les procédés d'épuration secondaire (ou biologique) comprennent des procédés biologiques, naturels ou artificiels, faisant intervenir des microorganismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou finement dispersées [23].

I.5.3. Nouveaux traitements : Traitement tertiaire

Pendant cette étape, certains procédés sont utilisés pour améliorer encore plus la qualité des effluents. Il peut s'agir de procédés physiques (filtration), biologiques ou chimiques, selon les substances qui doivent être éliminées. Cette étape permet de réduire le niveau de produits chimiques organiques, de nutriments, de pathogènes et de matières solides en suspension qui se trouvent dans les effluents. Cette étape est nécessaire si des eaux usées doivent être traitées à des niveaux très élevés, par exemple si elles doivent être rejetées dans de l'eau douce. Ce sont des traitements complémentaires, dénommés parfois traitements avancés (coagulation physico-chimique, filtration sur sable, chloration, ozonation, traitement par le charbon actif...etc.) [24].

Conclusion

Les conséquences de la pollution des eaux usées sont multiples, que ce soit directement ou indirectement sur l'homme ou indirectement sur le milieu où il vit. L'assainissement des eaux usées, répond donc à ces deux préoccupations essentielles en vue de préserver les ressources en eaux et le cadre de vie.

Les eaux usées de différentes compositions et de diverses origines constituent un problème pour la nature lors du rejet sans subir de traitements au préalable. Afin de montrer l'intérêt de leur épuration, nous avons présenté dans ce chapitre d'une part, les origines et caractéristiques des eaux usées, et d'autre part, les différentes méthodes utilisées pour leur épuration

CHAPITRE II

Phosphate dans les eaux usées

Chapitre II: Phosphate dans les eaux usées

Introduction

Le phosphore est un élément constitutif essentiel de la matière organique. Il se caractérise par la grande solubilité dans l'eau des composés minéraux auxquels il donne lieu au cours de l'épuration et qui de ce fait se retrouve dans l'effluent épuré. Les stations d'épuration des eaux usées négligent souvent la déphosphatation. Les eaux traitées et rejetées dans les milieux naturels sont riches en phosphore et souvent en nitrates. L'objectif de cette étude est de mettre en place un système de traitement de l'un des éléments polluants : phosphore ; en considérant que les eaux usées comme une mine de phosphate et par l'exploitation de ce dernier on le valorise dans la synthèse de l'acide phosphorique.

II.1. Eutrophisation des milieux aquatiques

L'eutrophisation a été définie comme étant un enrichissement de l'eau en nutriments qui a pour conséquence l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes. Les phosphates sont généralement responsables de l'accélération des phénomènes d'eutrophisation (facteur limitant) dans les lacs et les rivières [25], l'élément clé à contrôler et le plus souvent le phosphore [26].

Ce phénomène s'exprime par un apport excessif en azote et phosphore, entraînant une prolifération des végétaux aquatiques. Le phosphore est le facteur limitant de cette réaction dans les eaux. L'eutrophisation entraîne donc la dégradation des milieux aquatiques, induisant une perte de biodiversité [27].

II.2. Phosphore dans les eaux usées

Le phosphore minéral n'est pas rare dans la lithosphère : il est classé onzième par ordre d'abondance dans la croûte terrestre [28], mais il y est cependant très peu concentré en général. Il est solubilisé par les processus, en partie biologique d'altération des roches et ainsi introduit dans le cycle de la matière organique.

Aux pH rencontrés dans les eaux de surface et la phase aqueuse des sols, le phosphore inorganique dissous existe sous la forme d'ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} . On dose généralement la somme des deux formes exprimée en P-PO_4^{3-} encore appelés ortho-phosphates (ou phosphore réactif dissous). Cette forme représente la fraction la plus active biologiquement et chimiquement, ce qui lui confère un rôle central dans le cycle du phosphore. Accompagnant

l'orthophosphate libre, les phosphates condensés, acides pyrophosphoriques et métaphosphoriques, regroupés sous le terme de polyphosphates, d'origine naturelle ou industrielle sont instables. Le phosphate organique dissous représente quant à lui l'ensemble des produits intermédiaires de la dégradation de la matière organique qui sont rapidement hydrolysés exo-enzymatiquement en orthophosphate [29].

La fraction organique représente l'ensemble des phosphates de la matière organique animale et végétale vivante ou en voie de dégradation [29].

La fraction inorganique particulaire désigne le phosphore minéral apatitique, le non apatitique et la forme adsorbée [30] [31] :

- La forme apatitique se trouve généralement sous forme de sels solubles cristallisés, liée au calcium ou encore au manganèse, et plus particulièrement aux fluoroapatites et hydroxyapatites qui comptent parmi les formes les moins solubles des phosphates de calcium.
- La forme non apatitique désigne la forme complexée par Fer ou l'Aluminium et le phosphore adsorbé (physiquement ou chimiquement) à la surface des particules (carbonate de calcium, hydroxyde de Fer et d'aluminium, argile, matière organique).
- La forme adsorbée est constituée de phosphates qui précipitent ou s'adsorbent à la surface de certaines particules comme la précipitation des phosphates de calcium sur les carbonates de sodium, les phosphates d'aluminium précipités sur les aluminosilicates ou sur la gibbsite ou les phosphates de fer précipités sur des oxydes de Fer.

Le phosphore se trouve dans les eaux usées sous différentes formes [32]:

- phosphore insoluble contenu dans les membranes cellulaires (végétales ou animales).
- orthophosphates organiques dissociés.
- phosphates inorganiques condensés.
- polyphosphates (détergents...).

La moitié du phosphore serait à l'état d'orthophosphates et de phosphates organiques hydrosolubles en orthophosphate.

Tableau II-1 : Formes de phosphore dans les eaux usées

	la forme	Classe	Type	Formule chimique	Etat
Phosphates Totaux	Inorganique	Orthophosphate	Orthophosphate	$H_2PO_4^-$	Soluble
				HPO_4^{2-}	
		Polyphosphate	Pyrophosphate	$H_2P_3O_7^{2-}$	Soluble
				$H_2P_3O_7^{3-}$	
	Polyphosphate	Tripolyphosphate	$H_2P_3O_{10}^{2-}$	Soluble	
$HP_3O_9^{2-}$					
Polyphosphate	Trimetaphosphate	$P_3O_9^{3-}$	Soluble		
	Phosphate organique sous forme complexe				Insoluble

II.3. Déphosphatation dans les eaux usées

La déphosphatation est une étape clé dans le traitement des eaux usées. En effet, l'utilisation massive et grandissante de phosphates dans les produits d'entretien et en agriculture pose de réels problèmes dans le milieu aquatique [33].

Les possibilités de précipitation de phosphore à partir des eaux usées résultent du fait que cet élément s'y trouve majoritairement engagé sous la forme d'anions minéraux susceptibles de former facilement des composés insolubles avec des cations di et tri-valents [34].

L'enlèvement chimique du phosphore est considéré comme un traitement tertiaire et il est supposé fournir un rendement de 95% [33].

La transformation du phosphore dissous en formes particulières inclut trois mécanismes distincts [35]:

- La précipitation chimique des complexes hydroxy métalliques de faible solubilité.
- L'adsorption sélective du phosphore dissous sur des surfaces de complexes hydroxymétalliques.
- La floculation et la co-précipitation de la matière colloïdale finement dispersée.

Le phosphore peut être récupéré techniquement par précipitation ou cristallisation quand [36] :

- 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.

Dans les unités de dépollution, la déphosphatation des effluents peut se faire de deux manières différentes. Il est possible de laisser travailler les micro-organismes des bassins d'aération qui vont assimiler puis éliminer une partie du phosphore. Mais lorsque cette solution n'est pas possible l'exploitant a l'obligation d'appliquer un traitement physico-chimique par adjonction de réactifs qui vont permettre la précipitation du phosphore [37].

Les techniques d'élimination du phosphore sont classées en deux catégories [38]:

- ✓ 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.

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

II.3.1. Processus biologique

La déphosphatation par voie biologique se fait sans apport de réactif et contrairement au traitement physicochimique ne produit pas de boues supplémentaires. Le procédé fonctionne grâce à l'accumulation du phosphore dans la biomasse micro-organique. Cela peut s'effectuer par deux processus différents [39] :

- Soit par précipitation chimique à proximité des bactéries.
- soit par accumulation interne dans la faune bactérienne.
- ou bien par une combinaison des deux.

II.3.2. Traitement physico-chimiques

Mettant à profit les propriétés physico-chimiques notamment la solubilité des espèces chimiques sous lesquelles se trouve engagé le phosphore dans les eaux résiduaires, la

déphosphatation physico-chimique constitue une série d'alternatives pour l'élimination de cet élément en vue de prévenir l'eutrophisation des milieux aquatiques [40].

C'est la voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée; elle est en effet utilisée dans 86% des cas. Il s'agit d'une précipitation des phosphates par des sels de fer ou d'aluminium, ou encore par la chaux [41]. Cette dernière était, jusqu'à présent, l'un des produits les plus utilisés pour l'enlèvement du phosphore, elle est aujourd'hui, de moins en moins utilisée, à cause de la grande quantité de boue que son utilisation génère [42].

L'ajout de réactif peut se faire à deux différentes phases de l'épuration de l'eau. On parle alors de précipitation simultanée lorsque le composé est ajouté dans le(s) bassin(s) d'aération ou de précipitation séparée lorsqu'il est inséré au niveau d'un traitement tertiaire, étape supplémentaire de purification de l'eau située à l'aval du clarificateur. La précipitation simultanée alourdit les boues activées, facilitant leur décantation et nécessite une quantité raisonnable de précipitant pour des rendements élevés (80 à 90 %). La précipitation séparée, quant à elle, demande de forte quantité d'adjuvants pour éliminer le phosphore, elle est donc moins économique. De plus, elle nécessite une nouvelle étape de décantation ou une étape de filtration, engendrant des coûts de structures et de fonctionnement plus importants. Toutefois, elle reste souvent utilisée à la suite de la précipitation simultanée à titre de finition [39].

Tableau II-2: Performances de stations mettant en œuvre une précipitation primaire à l'aide des différents réactifs [40].

Réactif	Dose cation (mg/l)	P total entré (mg/l)	P total sortie (mg/l)	Rendement d'élimination %	Remarques
Ca(OH) ₂	300	8,4	0,17	98	Avec traitement secondaire
Fe ³⁺	20	6,4	1,6	75	Sans traitement secondaire
Fe ²⁺	15-25	10-20	3-6	60-80	Sans traitement secondaire
Al ³⁺	13,6	6,5	1,7	74	Sans traitement secondaire

II.4. Précipitation par la chaux

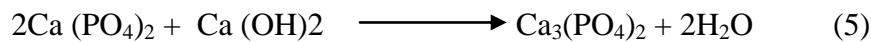
Une précipitation alcaline par la chaux avec mélange éclair, floculation et sédimentation, constitue une méthode pratique pour éliminer le phosphore. On peut atteindre des rendements de 80 % d'avantages, en élimination de P [43]. Deux conséquences prévisibles sont à prendre en considération : d'une part, l'augmentation des matières solides des boues : d'autre part, l'augmentation de pH des eaux traitées. Cette dernière est parfois incompatible avec l'épuration biologique qui constitue fréquemment un deuxième stade de traitement.

En fonction de l'acidité initiale on peut avoir deux réactions [43] :

- Précipitation de dihydrogéo-phosphate de calcium à un pH optimal de 6 à 7



- Précipitation de phosphate tricalcique à un pH de 9 à 12 :



Le phosphate tricalcique présente une solubilité résiduelle de quelques mg.l^{-1} en P_2O_5 mais sous forme colloïdale (Figure II-1). Il précipite lentement sans l'addition d'un flocculant.

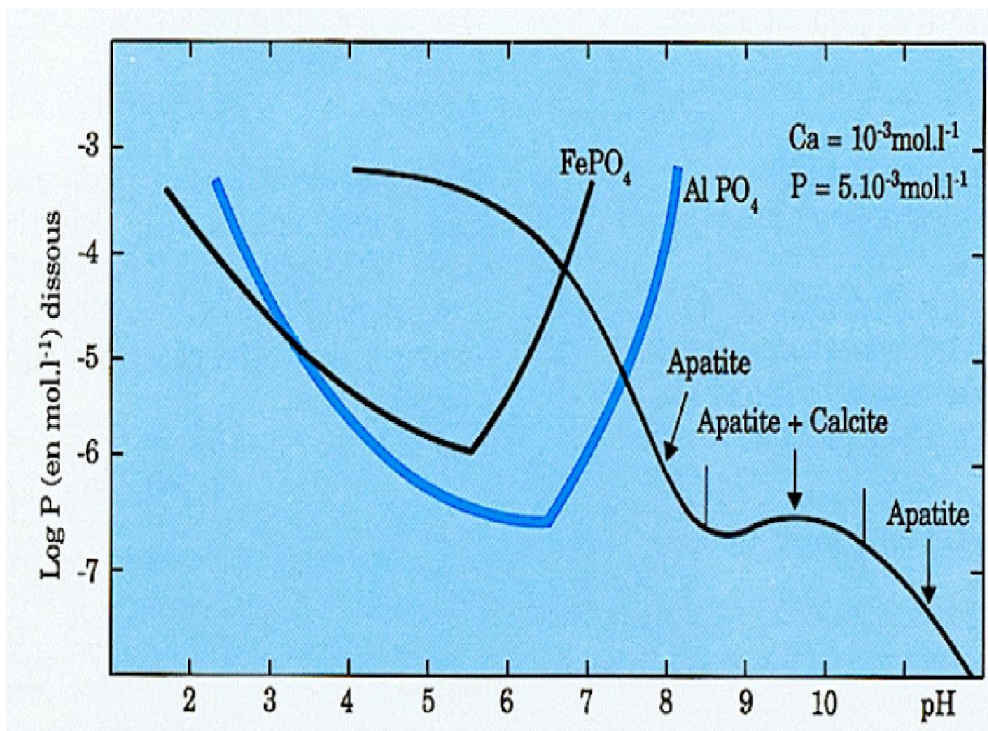


Figure II-1 : Diagramme des solubilités du phosphate de Fe, Al et Ca [43]

La dose de chaux appliquée dépend de la dureté de l'eau, du résiduel de P souhaité, du pH à atteindre (Figure II-2). Elle détermine le volume de boues formées. Un risque d'entartrage du décanteur est prévisible. Un pH final élevé est intéressant si des traitements complémentaires sont projetés [34].

II.5. Phosphate de calcium précipité

Les orthophosphates de calcium présentent de nombreuses compositions chimiques mais également des structures cristallines très variées (voir l'annexe N° 06).

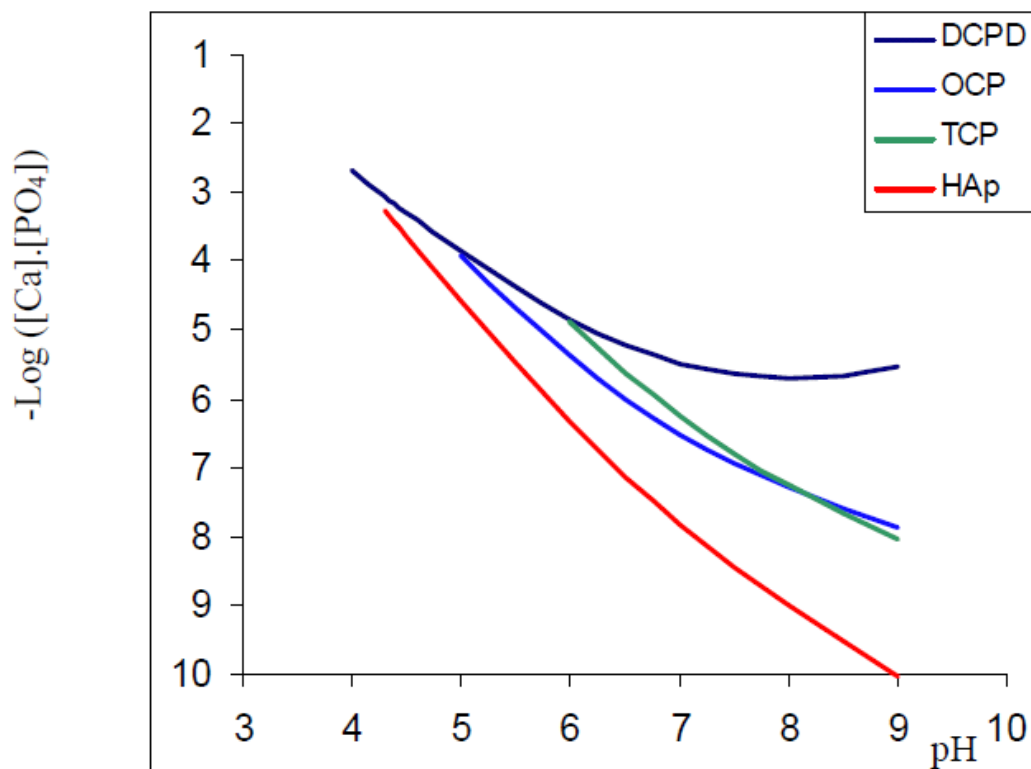


Figure II-2: Diagramme de solubilité à 25°C de quelques phosphates de calcium en fonction du pH [39]

II.5.1. 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 [4].

II.5.1.1. Phosphate tricalcique amorphe (TCPam ou ACP) [4]

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. Il peut être obtenu par différentes voies :

- En milieu aqueux, par hydrolyse de la brushite (DCPD) ou par double décomposition.
- En milieu hydroalcoolique par double décomposition.

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.

II.5.1.2. Phosphate tricalcique apatitique (TCPa) [4]

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-} . Il se forme alors le composé de formule $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$.

II.5.1.3. Phosphate tricalcique β (β TCP)

Le β TCP est un phosphate tricalcique anhydre. Il est obtenu par calcination du TCPa ou de l'ACP. Le β TCP est généralement employé lors de la réalisation de céramiques qui constituent à l'heure actuelle un substitut osseux de choix [4].

II.6. Valorisation de phosphate de calcium précipité dans la synthèse de l'acide phosphorique

II.6.1. Généralités sur l'acide phosphorique

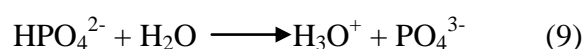
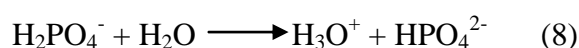
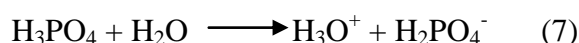
L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H_3PO_4 , est une importante composante chimique de l'industrie des engrais intermédiaire entre la roche phosphatée et les principaux produits tels que le phosphate diammonique DAP, le phosphate monoammonique MAP ou encore le superphosphate triple TSP utilisés en agriculture. Il est utilisé aussi dans la fabrication des détergents, le traitement de l'eau et comme supplément alimentaire [44].

Acide phosphorique est une désignation imprécise, dans le sens où huit acides de phosphore sont connus, parmi lesquels quatre sont phosphoriques : hypophosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, pyrophosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, métaphosphorique HPO_3 et ortho-phosphorique H_3PO_4 . Bien que le terme acide phosphorique soit inapproprié, il est néanmoins celui utilisé tant par les

producteurs que par les distributeurs pour désigner l'acide orthophosphorique. Pour une plus grande confusion dans l'industrie des engrais, le terme d'acide phosphorique est présenté comme un synonyme de pentoxyde de phosphore P_2O_5 . Dans toutes ces désignations imprécises, il existe pourtant un consensus universel : l'unité P_2O_5 est le dénominateur commun pour exprimer la teneur en phosphore tant dans l'acide phosphorique que dans la roche phosphatée [45]. Des huit acides de phosphore, cinq résultent de la combinaison d'anhydrides phosphoreux et phosphoriques [44].

L'acide phosphorique est un triacide susceptible de libérer 3 protons H^+ pour former les bases [46]:

- Dihydrogeno phosphate
- Hydrogeno phosphate
- Orthophosphate



II.6.2. Caractéristiques et propriétés physico-chimiques d'acide phosphorique

A l'état pur, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore et hygroscopique.

Tableau II-3: Propriétés physico-chimiques d'acide phosphorique [47]

Propriétés	Valeur
Masse molaire	98 g/ mole
Température de fusion	42,4° C
Température normale d'ébullition	260° C
Pression de vapeur à 25 C	3,79 Pa
Densité à 25 C	1,864

Il est utilisé industriellement en solution aqueuse de concentration variante entre 35 et 85% en masse de P_2O_5 , plus au moins chargée en impuretés suivant l'origine de matières utilisées et de procédé de fabrication. C'est un triacide dont seule la première acidité est forte [47].

Quelques caractéristiques de l'acide phosphorique sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II-5 : Quelques propriétés de l'acide phosphorique [47]

Caractéristique	Comportement
corrosion	Il est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'ammonium
toxicité	Il peut avoir une action irritante sur la peau et les muqueuses
stabilité	Il se déshydrate pour former l'acide pyrophosphorique A plus de 200° C
incompatibilité	Il est incompatible avec les alcalis, les bases, les carbonates, les peroxydes organiques et d'autres oxydants tels que les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium
Produit de décomposition	Décomposition thermique : sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique se déshydrate et forme l'acide pyrophosphorique (vers 200° C), l'acide métaphosphorique (à plus de 300° C) et par la suite l'acide poly phosphorique et des oxydes de phosphore

Remarques

- le contact de l'acide phosphorique avec la plupart des métaux produit de l'hydrogène, un gaz inflammable et explosif. Il est particulièrement corrosif pour les métaux ferreux, le zinc et l'aluminium.
- Au contact de sulfures, de cyanures, de carbonates, de fluorures et de phosphures, il peut produire des gaz très toxiques et inflammables.
- Il réagit avec les aldéhydes, les amides, les alcools et les glycols. Il peut accélérer la polymérisation violente de certains composés instables tels que les composés nitrés.

II.6.3. Fabrication de l'acide phosphorique

Industriellement, Deux voies sont envisageables pour produire de l'acide phosphorique à partir du phosphate naturel .Ce sont le procédé par voie humide et le procédé par voie thermique.

II.6.3.1. Voie thermique

Le procédé thermique est un procédé plus onéreux. L'acide phosphorique est élaboré par réduction du phosphate au four électrique à 2000°C en présence du sable et de coke. Le phosphore obtenu est oxydé en P₂O₅ puis hydraté en acide [48]. Les réactions sont les suivantes :



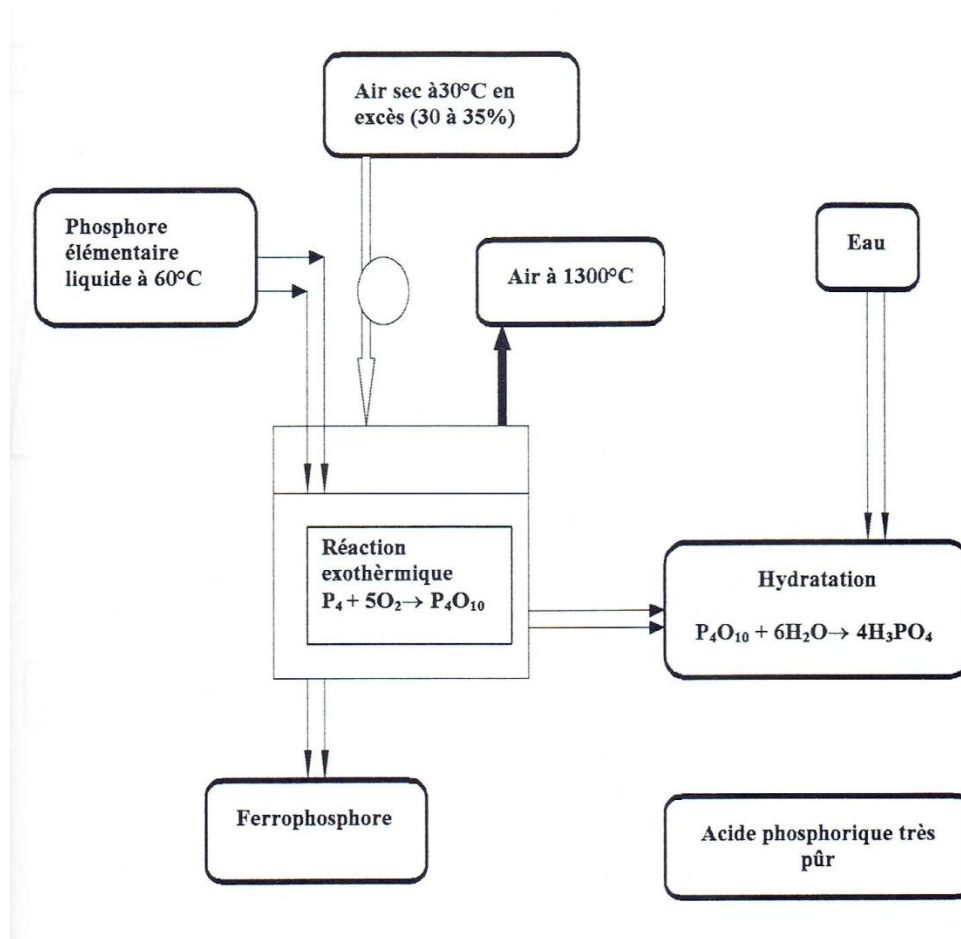


Figure II-3: Schéma de production d'acide phosphorique par voie thermique [49]

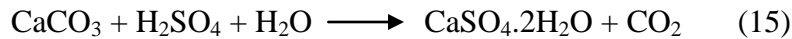
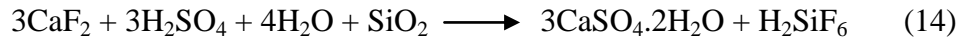
II.6.3.2. Voie humide

Le procédé par voie humide qui utilise comme matière première les phosphates naturels qui sont attaqués par un acide, reste le moyen le plus économique pour produire l'acide phosphorique. Il existe trois sous-groupes du procédé par voie humide suivant le type d'acide utilisé pour l'attaque du minerai : l'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique [34]. Avec ces deux derniers acides, il y a formation de sels solubles pouvant rendre la séparation de l'acide phosphorique difficile ou économiquement impraticable [44].

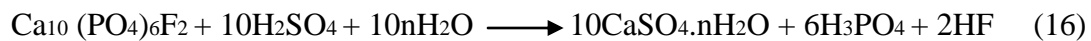
a- Voie sulfurique

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H_3PO_4 , peut être issu de l'attaque sulfurique de roches naturelles constituées principalement de fluorophosphates de calcium, de fer et d'aluminium ou de phosphate tricalcique. A ce titre, on peut dire que H_3PO_4 est le plus important des dérivés de l'acide sulfurique. Les réactions principales (toutes

exothermiques) de production de l'acide phosphorique, issu de l'acidification de concentrés phosphatés, sont généralement les suivantes [48]:



Ou plus correctement :



avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide, ...), on peut avoir [44] :

- n = 0 : formation d'anhydrite CaSO_4 (50-55% P_2O_5 à 120-130°C).
- n = 0.5 : formation d'hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (42-45% P_2O_5 à 20-100°C).
- n = 2 : formation de dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30-32% P_2O_5 à 68-78°C).

Le sulfate de calcium insoluble est ensuite séparé de l'acide phosphorique par filtration [49].

b- Voie chlorhydrique

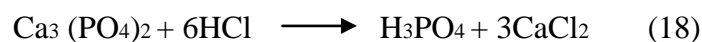
Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz dans les conditions normales de température et de pression. Ses solutions aqueuses sont désignées par acide chlorhydrique [44].

La décomposition de concentrés phosphatés, par de l'acide chlorhydrique HCl, peut être schématisée par les réactions (17) ou (18) suivantes selon les quantités en acide utilisées:

- mélange de phosphate monocalcique et de chlorure de sodium



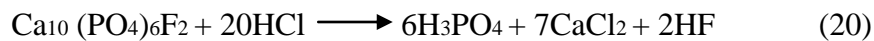
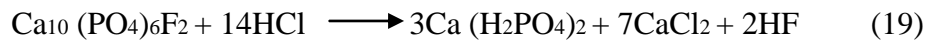
- mélange d'acide phosphorique et de chlorure de calcium



Comme l'acide phosphorique et le chlorure de calcium sont tout deux dissous, on ne peut les séparer par des moyens physiques tels que la filtration, la centrifugation ou la cristallisation.

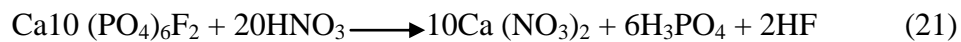
On pratique donc l'extraction au moyen de solvant (alcools butylique, anylique ou isoanylique) [50].

La voie chlorhydrique, pour la production industrielle d'acide phosphorique, comprend trois étapes (dissolution de la roche phosphatée, extraction liquide-liquide : extraction, purification et lavage, concentration de l'acide) et peut être schématisée par les réactions (19) et (20) suivantes [44]:



c- Voie nitrique

La voie nitrique, pour la production industrielle d'engrais phosphatés, peut être schématisée par la réaction (21) ci-dessous [51]:



Le lixiviat (solution résultante) peut ensuite être traité de différentes façons .Il contient la majeure partie de l'uranium, des lanthanides et du radium (initialement présents dans la roche phosphatée) et peut être traité de manière à récupérer les deux premiers cités et éliminer le radium [51].

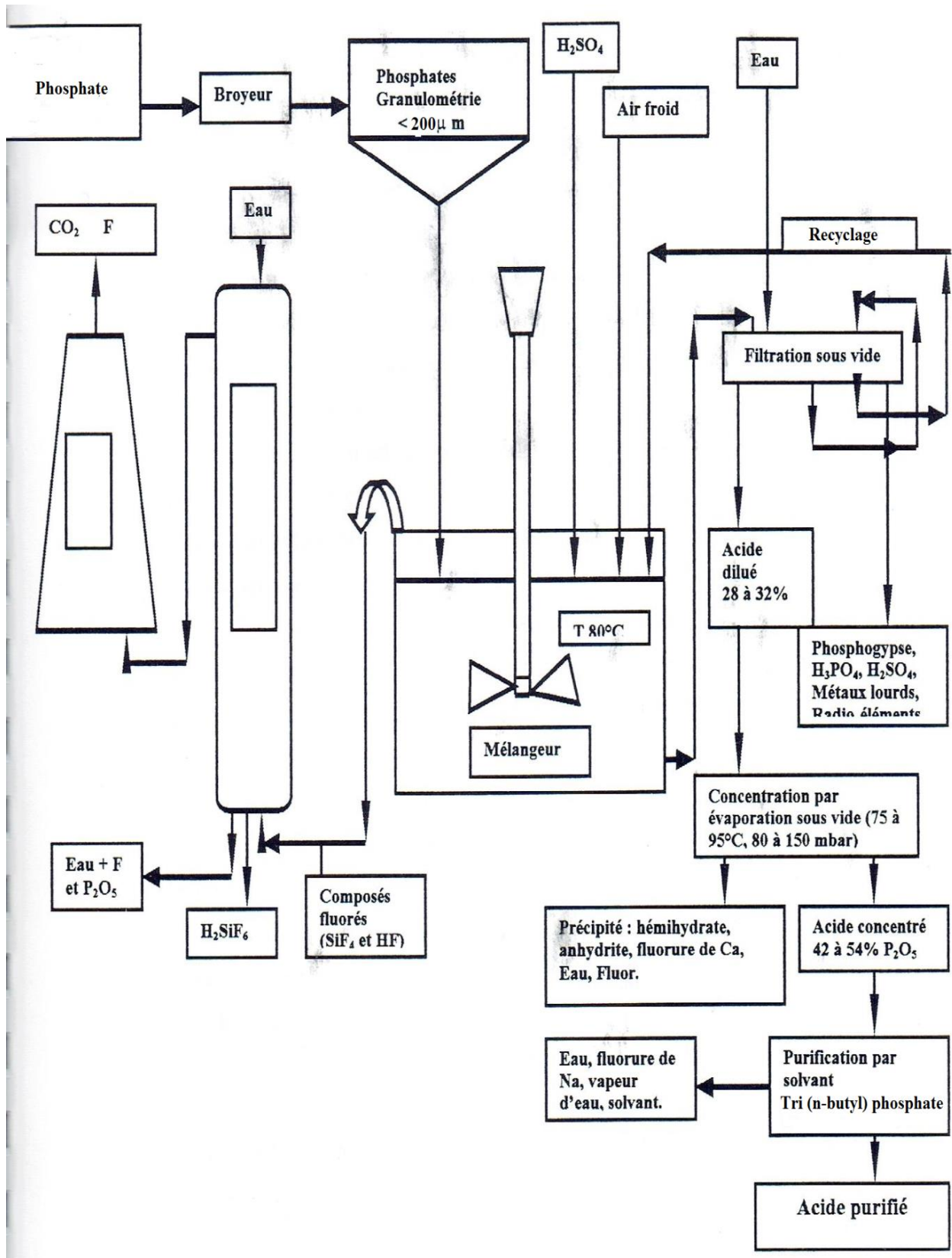


Figure II-4 : Schéma de production d'acide phosphorique par voie humide [49]

II.6.4. Domaines d'utilisation d'acide phosphorique [52]:

- A 90% dans la fabrication des engrais.
- Pour fabriquer des phosphates alimentaires
- Pour fabriquer des tripolyphosphates (lessives) dont 3% de la consommation mondiale d'acide phosphorique.
- Dans les traitements de surface des métaux : la phosphatation.
- Dans l'alimentation du bétail (4% des débouchés) phosphate de Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} .
- Pour fabriquer le phosphore élémentaire, par voie thermique, destiné à la synthèse des chlorures de phosphore (PCl_3 , oxychlorures).

Conclusion

Les effluents contenant du phosphore participent à l'eutrophisation des plans d'eau. Pour cette raison, le contrôle de la concentration en phosphore dans les eaux en sortie de station d'épuration devient de plus en plus important et son élimination par différentes méthodes : soit biologiques, soit physico-chimiques qui permettent l'obtention d'un précipité insoluble - phosphate de calcium - dans lequel est valorisable dans l'industrie phosphorée.

CHAPITRE III

*Récupération du
phosphate et la synthèse*

G₁FLGHSKR VSKRUL

O₁FKHOOHODERUD

Chapitre III: Récupération du phosphate et la synthèse d'acide phosphorique au laboratoire

Introduction

Notre étude a été focalisée sur l'évaluation des performances de la récupération par la chaux de l'orthophosphate contenu des eaux usées en utilisant le procédé de coagulation-floculation, d'une part, et la synthèse d'acide phosphorique par l'attaque sulfurique du phosphate en d'autre part ; les essais de la synthèse de l'acide phosphorique ont pour but d'étudier l'aptitude du phosphate de calcium récupéré auparavant à la fabrication d'acide phosphorique et à l'obtention des meilleurs résultats souhaités.

III.1. Essai de précipitation

L'essai de précipitation a pour but la récupération du phosphate de calcium des eaux usées par le procédé coagulation-floculation on utilisant seulement le coagulant qui la chaux par contre la floculation se fait naturellement.

III.1.1. Matériels et méthodes

III.1.1.1. Eaux usées utilisée

Dans cette étude, nous avons utilisé les eaux usées, de la station d'épuration WWT-phase 1 du complexe GP1/Z-SONATRACH de la zone industrielle d'Arzew (voire l'annexe 1 page*), comme un échantillon à étudier . Les principales caractéristiques mesurées de ces eaux sont présentées dans le Tableau III-1:

Tableau III-1 : Caractéristiques de l'eau usée étudiée

Paramètres	Valeur
pH	7,5
conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1485
température ($^{\circ}\text{C}$)	22
DBO5 (mg/l)	200
DCO (mg/l)	437
MES (mg/l)	200
Huiles (mg/l)	50

Des analyses ont été effectués, au niveau du laboratoire du complexe GP1/Z , par la méthode spectrophotométrique UV-Visible pour déterminer la composition chimiques de ces échantillons des eaux usées. Les résultats sont illustrés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Résultats d'analyse chimiques de l'eau étudiée

Elément	Concentration (mg/L)
Phosphate (PO_4^{3-})	13,137
Ammoniac (NH_4)	4,192
Ammonium (NH_3)	4,704
Fer (Fe)	9,214
Cuivre (Cu)	2,94

III.1.1.2. Détermination des paramètres physique et chimiques des eaux

Le dosage des paramètres chimiques qui nous avons suivi lors de nos essais a effectué sont comme suit :

a- Mesure du pH

Nous avons utilisé un pH-mètre digital de laboratoire HI 255 équipé d'une électrode combinée, dont La valeur du pH de l'eau étudiée vaut 7,5.



Figure III-1 : Mesure du pH des échantillons

b- Dosage de PO_4^{3-}

Pour déterminer la teneur de PO_4^{3-} dans les échantillons d'eau, nous avons opté pour la méthode photométrique. Il s'agit d'une méthode rapide et facile à utiliser. Le dosage s'effectue grâce à un photomètre HITACHI U-2900 réglé à une longueur d'onde de 400 nm, la gamme de mesure varie de 0 à 6 mg/ (voir Annexe N° 3).



Figure III-1: Spectrophotomètre HITACHI U-2900 utilisé

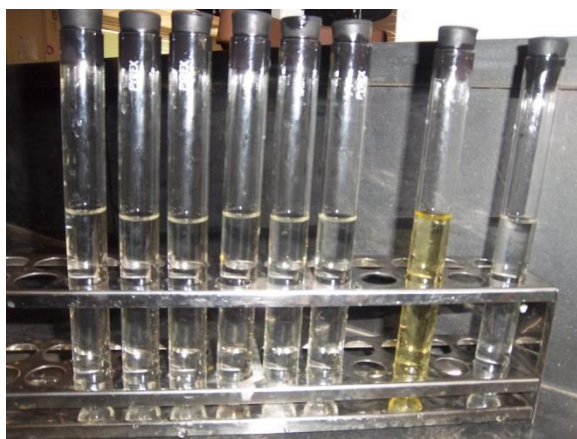


Figure III-2: Préparation des échantillons pour le dosage du PO_4^{3-}

Un échantillonnage aléatoire a été réalisé sur 5 échantillons à l'entrée de la station dans le bassin sélecteur (voir Figure III-4) où le dosage est effectué sur ces échantillons dont la moyenne est prise en compte qui est de l'ordre de 13,137 mg du PO_4^{3-} /l.

Tableau III-3: Concentration du PO_4^{3-} dans l'échantillon prélevé

Point de prélèvement	Concentration du PO_4^{3-} (mg/l)
1	12,467
2	13,514
3	12,819
4	13,2
5	13,688
Moyenne	13,137

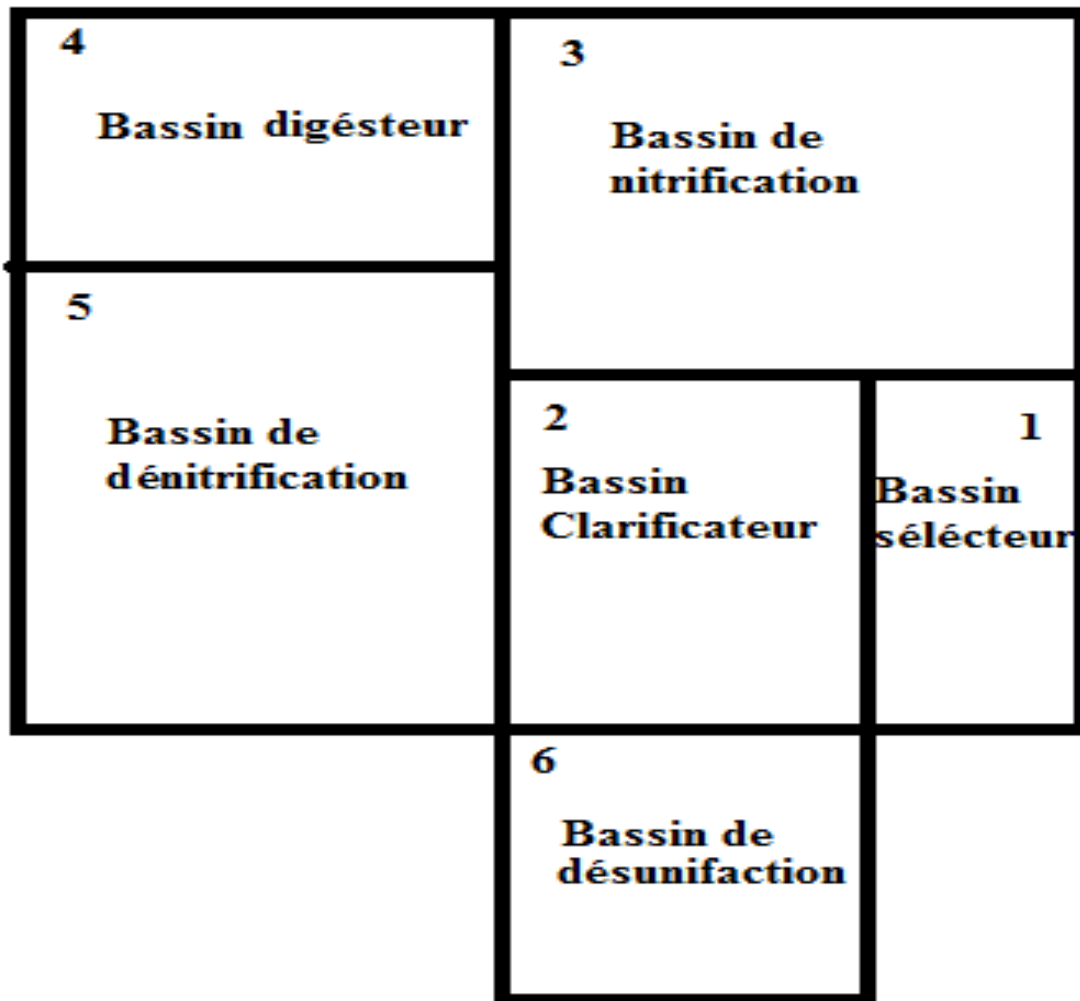


Figure III-4 : Schéma représentatif de la station d'épuration du complexe GP1/Z

III.1.2. Précipitation du phosphate -principe et appareillage -

Afin de réussir l'essai de la précipitation du phosphate à partir des eaux usées, le coagulant utilisé au cours de cette étude est la chaux. Les essais de coagulation sont effectués au moyen d'un dispositif de coagulation-floculation. Ce dispositif est spécialement conçu pour les essais de floculation et de formation de floc dans le domaine du traitement des eaux.

Pour le choix des paramètres expérimentaux, on a effectué plusieurs tests concernant la vitesse d'agitation (lente et rapide), le temps d'agitation et la dose du coagulant à ajouter. Le coagulant (chaux) est utilisé sous forme de poudre sans dissolution. Son introduction est faite juste au début de l'étape d'agitation rapide (coagulation). Après filtration, on prélève de chaque béccher un échantillon pour pouvoir mesurer la teneur résiduelle des phosphates ainsi que le pH final.

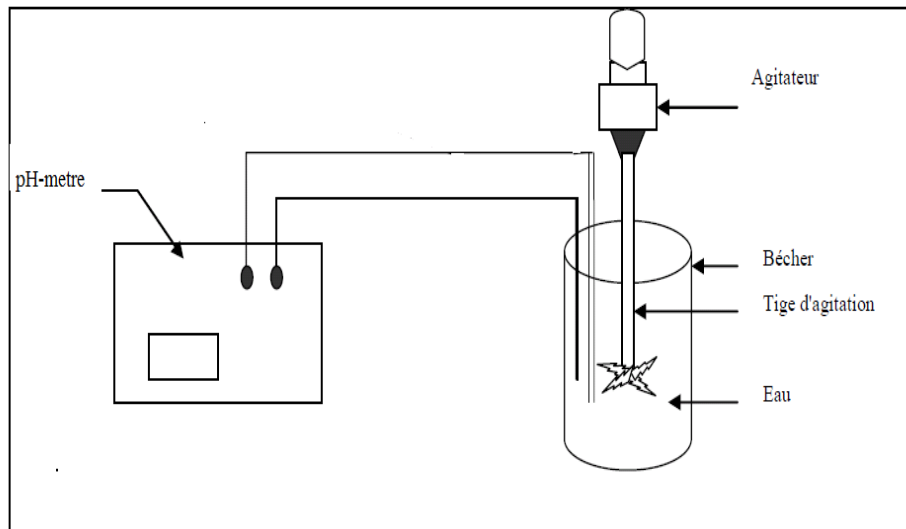


Figure III-3 : Montage expérimentale de l'essai de coagulation-floculation



Figure III -4 : Dispositif de l'essai de coagulation floculation pour récupération du phosphate

III.1.3. Cinétique de la coagulation-floculation

III.1.3.1. Optimisations des paramètres d'essais

Afin de pouvoir optimiser les essais de coagulation-floculation, il s'avère important de gérer les étapes d'agitations lente et rapide, où on a basé sur les informations trouvées dans la littérature.

L'expérience montre que le mélange rapide exige une forte agitation pendant un laps de court temps pour disperser le coagulant et faciliter les réactions chimiques qui constituent la phase initiale de la coagulation. Généralement, il varie entre 80 et 250 tr/min pour un temps de mélange de 1 à 5 min . Il convient, dans le but de faciliter la floculation, d'assurer une agitation contrôlée dans la plage de vitesse d'agitation de 20 à 60 tr/min. En effet, les vitesses inférieures à 20 tr/min favorisent la sédimentation du floc ainsi formé, alors que son maintien en suspension est indispensable pour faire adsorber les autres particules sur sa surface. En revanche, les vitesses supérieures à 60 tr/min empêchent le floc de se développer. La floculation doit se poursuivre pendant un laps de temps allant de 10 à 30 min [53] [54], concernant la dose de la chaux, on l'a fixé à 10 g ; ces essais ont été effectués à une température ambiante (20° C).

III.1.3.2. Optimisation de la vitesse d'agitation rapide

Afin de favoriser la formation des floccs au sein de la masse d'eau à traiter, il y a lieu de mettre en exergue deux conditions essentielles : il s'agit de la vitesse d'agitation et la durée du mélange. Bien que d'autres facteurs chimiques comme le pH de l'eau à traiter influent également le processus de coagulation-floculation

Pour optimiser la vitesse d'agitation rapide, nous sommes amenés dans un premier temps à proposer les autres paramètres comme le temps d'agitation rapide qui est fixé à 5 min et la vitesse d'agitation lente entre 30 et 40 tr/min pendant une demi-heure pour une dose du coagulant de 10 mg.

III.1.3.3. Optimisation du temps d'agitation rapide

Après avoir optimisé la vitesse d'agitation rapide, il devient indispensable d'optimiser la durée d'agitation. Il a été constaté que le temps d'agitation rapide présente un grand avantage pour la déstabilisation des colloïdes et faire agglomérer les micros particules [5]. Dans ce cas, on a fixé la vitesse d'agitation rapide à 200 tr/min et on a varié le temps d'agitation de 30 s à 5 min. En outre, les autres paramètres sont fixés avant qu'ils soient optimisés ultérieurement. En ce qui concerne le pH, il reste presque constant durant tous les essais.

III.1.3.4. Optimisation de la vitesse d'agitation lente

Nous avons aussi étudié la vitesse de floculation (agitation lente). Ce paramètre est très important dans l'étude de la coagulation-floculation. La plage de vitesse étudiée varie de 10 à 80 tr/min.

III.1.3.5. Optimisation du temps d'agitation lente

Le temps de mélange lent joue un rôle très important quant à la formation des agrégats dans l'étape de floculation. La plage de temps étudié dans notre travail, varie de 5 à 30 min avec un incrément de 5 minutes.

III.1.4. Optimisation de la quantité de coagulant

La quantité de coagulant est un paramètre à prendre en compte. Une quantité excessive entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de précipité insuffisante.

La détermination de la quantité de coagulant est effectuée par analyse au laboratoire, à l'aide d'un essai expérimental coagulation-floculation. Cet essai consiste à mettre des doses croissantes de coagulant dans des récipients contenant la même qualité d'eau à traiter.

Les essais sont réalisés à des différentes températures 20°C, 35°C et 50°C sur l'échantillon de l'eau usée prélevé. La dose de chaux est variée de 10 à 400 mg/L.

III.2. Essai de synthèse de l'acide phosphorique

Les essais de production de l'acide phosphorique ont pour but d'étudier l'aptitude du phosphate récupéré à partir des eaux usées à la fabrication d'acide phosphorique et déterminer les valeurs optimales des paramètres pour obtenir les meilleures qualités souhaitées. L'étude portera aussi sur la détermination de la composition chimique de l'acide produit et du phosphogypse obtenu.

III.2.1. Matériels et méthodes

III.2.1.1. Paramètres de production

- Concentration de la bouillie : 10, 25 et 50 g/l d'acide sulfurique (voir Annexe N°4) .
- Température de la bouillie : $80 \pm 2^\circ\text{C}$.

- Vitesse d'agitation : 400 tour/mn.
- Pourcentage du solide en masse de la bouillie est 30%.

Ces paramètres ont été choisis suivant la production à l'échelle industrielle.

a- Matières premières

➤ Le phosphate

Les phosphates utilisés sont des phosphates de calcium qui ont été récupérés des eaux usées auparavant dans les tests précédentes. Ils ont une teneur en phosphate tricalcique de 89,36 %. Pour les différents essais, la masse de phosphate utilisée est de 1,5 g avec une classe granulométriques inférieure à 200 μ m.

➤ Acide sulfurique

L'acide sulfurique utilisé est un acide pur à 95 %. Le volume utilisé pour l'attaque est déterminé suivant la méthode développé en annexe N° 07.

➤ Acide phosphorique dilué

On utilise aussi de l'acide phosphorique dilué à 16.9%, car la réaction entre le phosphate et l'acide sulfurique est limitée par la formation d'une couche superficielle de sulfate de calcium sur les particules du phosphate ; le phénomène est réduit en contactant ce dernier avec l'acide phosphorique.

III.2.2.Procédure de réaction à l'échelle laboratoire

En générale, la réaction de production d'acide phosphorique est basée sur trois étapes: le test d'attaque du phosphate, la filtration et la concentration. Cependant on ne développera que les deux premières étapes, vu que la concentration a elle seule peut faire l'objet d'une autre étude.

L'installation utilisée pour la production de l'acide phosphorique a été réalisée à l'échelle laboratoire et est constituée :

- Agitateur magnétique chauffant au lieu d'un bain d'huile.
- Une burette pour décanter l'acide sulfurique à la place d'une pompe péristaltique.
- Une cuve d'attaque.
- L'ajout de phosphate a été réalisé manuellement à la place du répartiteur.

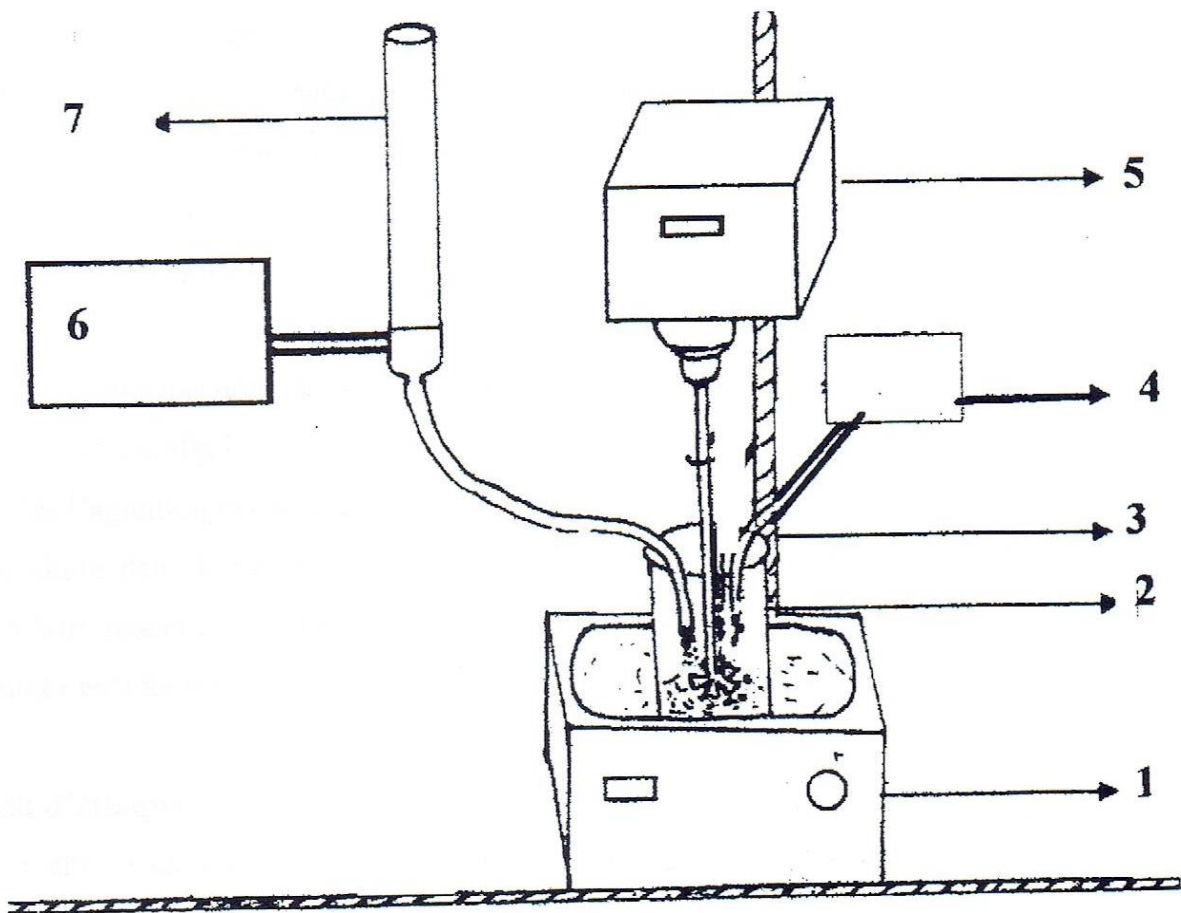


Figure III-5 : Schéma de l'installation de l'essai d'attaque acide du phosphate

- Avec
- 1 : Bain d'huile thermostaté
 - 2 : Cuve de réaction
 - 3 : support métallique
 - 4 : Ampoule à décanter de H_2SO_4
 - 5 : Agitateur
 - 6 : Répartiteur de phosphate
 - 7 : Tube cylindrique en plastique pour contenir le phosphate

III.2.2.1. Essai d'attaque acide du phosphate

Le premier mélange est nécessaire afin d'obtenir la bouillie de départ, puis on a mélangé les matières suivantes en quantités calculées et pesées avec précision : acide phosphorique, eau distillée et acide sulfurique pour acidifier le mélange à des différentes concentrations 10, 25 et 50 g/l, ensuite on a mis la quantité de phosphate qui est déjà récupérée dans un bécher sur un agitateur magnétique à température de l'ordre de $80^{\circ}C \pm 2$ en rajoutant sur laquelle la solution

préparée auparavant pendant une heure, et on a laissé ensuite murir la bouillie pendant encore une heure.

La quantité de phosphate de calcium à introduire est divisée en fractions correspondantes à une heure de marche (l'ajout chaque 15 min) de sorte qu'elle soit terminée en parallèle avec la solution rajoutée.



Figure III-6 : Essai de l'attaque du phosphate par acide sulfurique

III.2.2.2. Filtration

L'opération d'attaque est suivie par une filtration qui est réalisée dans un erlenmeyer après 1 h de murissement, on a versé la totalité de la bouillie puis on a récupéré l'acide filtré et on a changé la fiole à vide dont on a fait le lavage du phosphogypse avant l'analyse car la rétention de liquide dans le gâteau gypse est considérable (25 à 35 % en poids).



Figure III-7 : Séparation solide-liquide par filtration

III.3. Conclusion

Les essais présentés au cours de ce chapitre ont permis de mettre en évidence la possibilité de déphosphatation par la précipitation à la chaux par la coagulation-floculation.

L'amélioration des rendements d'élimination apportés par le biais de la chaux seule semble importante et s'accroît en fonction de la quantité de la chaux jusqu'à l'obtention complète d'un précipité peu soluble qui est le phosphate de calcium à un pH supérieur à 10.

Dans cette partie, tous les paramètres de traitement (agitation lente et rapide) de l'eau usée par coagulation-floculation, par utilisation de la chaux, ont été optimisés.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Tests de récupération

IV.1.1. Effet de la vitesse d'agitation rapide

Les paramètres de précipitation du phosphate par la chaux à une vitesse rapide sont présentés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV-1: Résultats d'essais du choix de la vitesse d'agitation rapide

	Vitesse rapide (tr/min)	[PO ₄ ³⁻] restée (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] précipitée (mg/l)	Rendement (%)	
				Reste	Récupération
Essai 1	80	8,107	5,03	61,71	38,28
Essai 2	120	5,714	7,423	46,50	56,50
Essai 3	160	5,573	7,564	42,42	57,57
Essai 4	200	3,787	9,35	28,82	71,17
Essai 5	240	4,011	9,126	30,53	69,46
Essai 6	300	3,892	9,245	29,62	70,37

Le rendement d'élimination du PO₄³⁻ est présenté afin de vérifier l'influence de la vitesse d'agitation rapide sur le taux récupéré et resté. D'après la Figure IV-1, nous avons constaté qu'au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente, le rendement devient important. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des vitesses allant de 200 à 300 tr/min avec un rendement de l'ordre de 71,17 %.

Les résultats expérimentaux de la précipitation du phosphate en fonction de la vitesse d'agitation rapide, ont permis de réduire la concentration du PO₄³⁻ restée en fonction l'augmentation de la vitesse d'agitation de 80 à 300 tr/min ; hors que le meilleur résultat est obtenu pour une vitesse de 200 tr/min correspondant à un rendement de précipitation de 71,17 %.

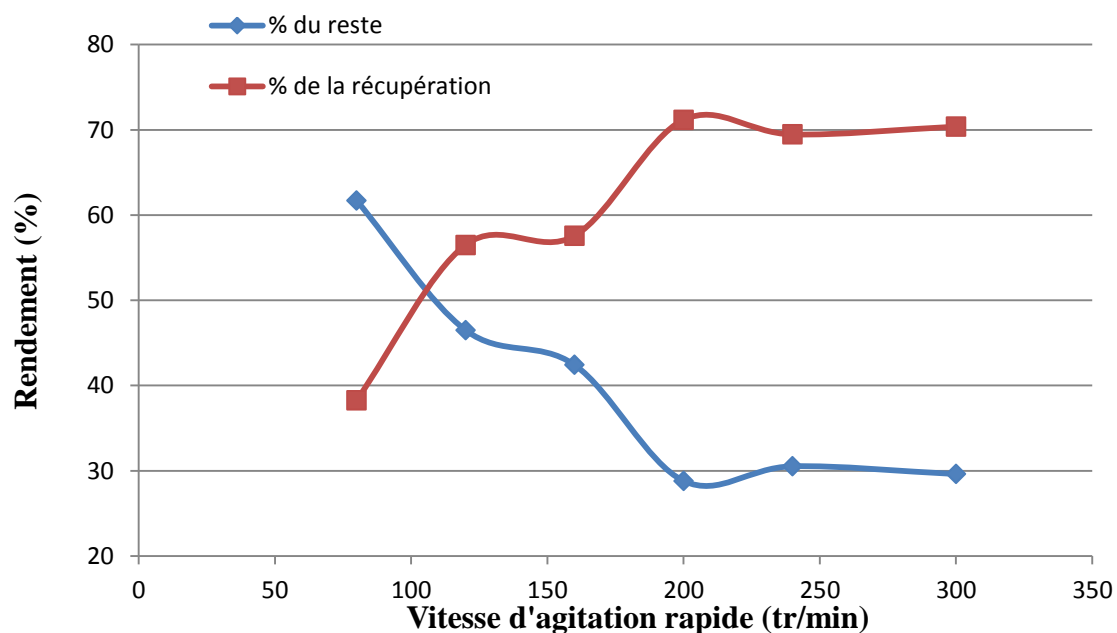


Figure IV-1: Rendement de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction de la vitesse d'agitation rapide

On peut conclure que la meilleure vitesse d'agitation est à partir de 200 tr/min, pour avoir une bonne récupération de PO_4^{3-} .

IV.1.1.1. Effet du temps d'agitation rapide

Tableau IV-2 : Résultats d'essais du choix du temps d'agitation rapide

	Temps d'agitation rapide (min)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ restée (mg/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ précipitée (mg/l)	Rendement (%)	
				Reste	Récupération
Essai 1	0,5	7,95	5,17	60,59	39,41
Essai 2	1	7,36	5,76	56,08	43,92
Essai 3	2	6,50	6,637	49,53	50,47
Essai 4	3	5,517	7,62	41,97	58,03
Essai 5	4	5,55	7,58	42,26	57,74
Essai 6	5	5,53	7,59	42,17	57,83

La figure IV.2 présente les résultats obtenus suite aux essais effectués sur l'effet du temps d'agitation tout en travaillant avec une vitesse d'agitation rapide fixée à 200 tr/min. On remarque que l'élimination du PO_4^{3-} augmente au fur et à mesure que la durée du test est prolongée, ainsi une stabilisation remarquable sur le graphe à partir de 3 min.

Donc, le rendement de récupération est maximum pour un temps $T=3$ min.

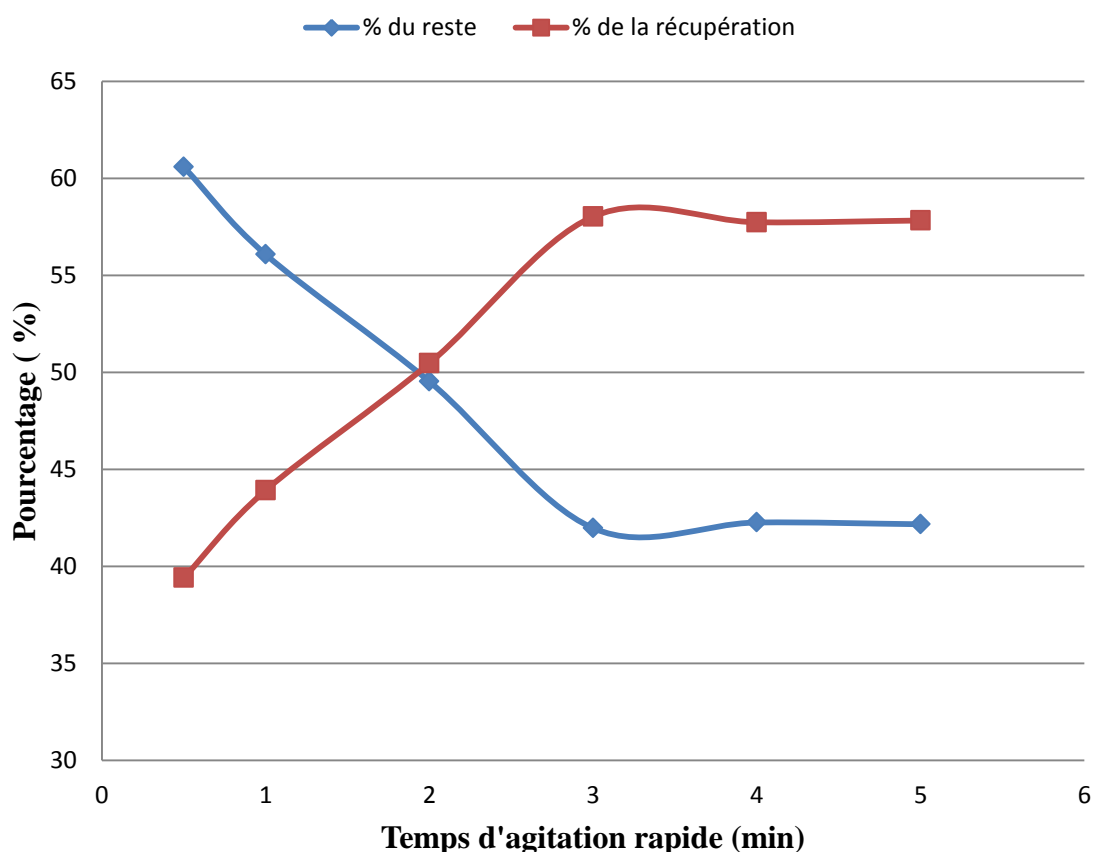


Figure IV-2 : Pourcentage de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction du temps d'agitation rapide

IV.1.2. Effet de la vitesse d'agitation lente

Les résultats expérimentaux de l'évolution de la précipitation du PO_4^{3-} en fonction de la vitesse d'agitation lente sont présentés sur la Figure IV-4. On constate qu'une faible vitesse de l'ordre de 30 tr/min est suffisante pour assurer une meilleure agglomération des particules fines. Par contre, une vitesse d'agitation assez violente conduit à une rupture des floccs à cause la formation d'un régime turbulent qui cesse le processus de floculation.



Figure IV-3 : Formation des floccs lors l'agitation lente

Tableau IV-3: Résultats d'essais du choix de la vitesse d'agitation lente

	Vitesse rapide (tr/min)	[PO ₄ ³⁻] restée (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] précipitée (mg/l)	Rendement (%)	
				Reste	Récupération
Essai 1	10	6,728	6,408	51,22	48,78
Essai 2	20	6,317	6,819	48,09	51,91
Essai 3	30	2,693	10,443	20,50	79,50
Essai 4	40	2,749	10,387	20,93	79,07
Essai 5	60	4,189	8,947	31,89	68,11
Essai 6	80	5,538	7,598	42,16	57,84

Selon les résultats présentés, les rendements de récupération d'orthophosphate sont très satisfaisants pour des vitesses d'agitation de 30 à 40 tr/min. Nous avons donc opté pour une valeur de 40 tr/min comme vitesse optimale d'agitation lente (floculation).

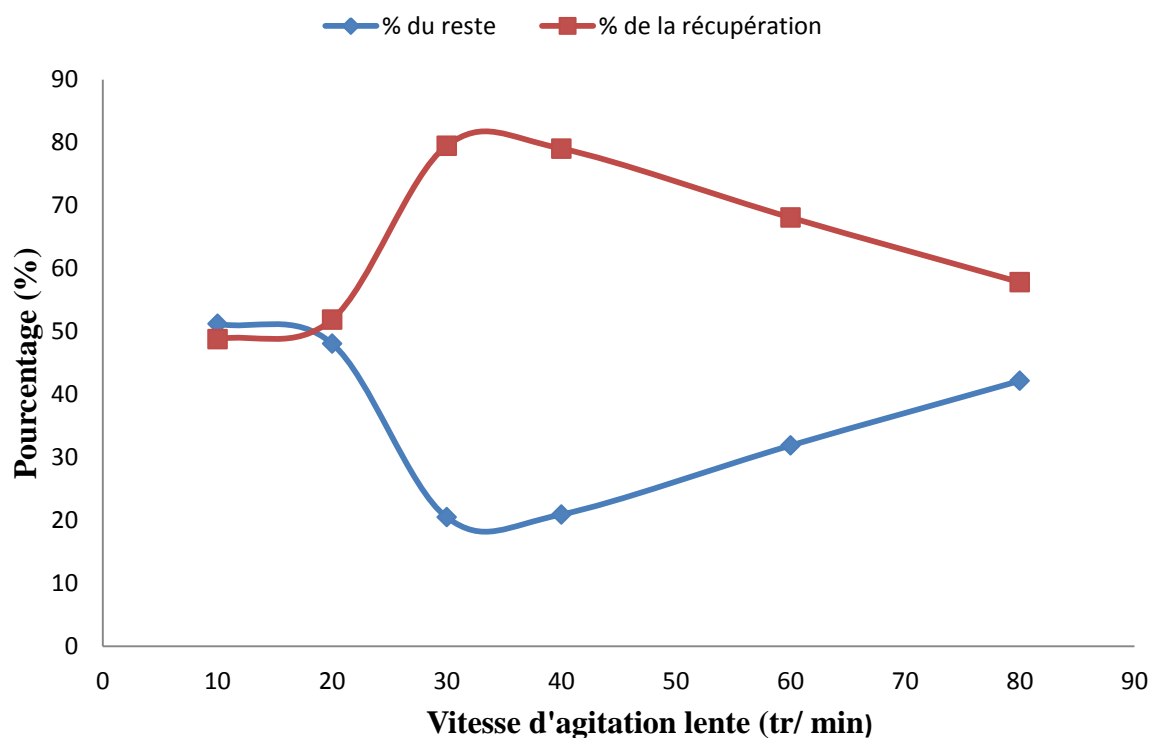


Figure IV-3: Pourcentage de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction de la vitesse d'agitation lente

IV.1.3. Effet du temps d'agitation lente

Tableau IV-4: Résultats d'essais du choix du temps d'agitation lente

	Temps d'agitation lente (min)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ restée (mg/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ précipitée (mg/l)	Rendement (%)	
				Reste	Récupération
Essai 1	5	3,223	9,913	24,54	75,46
Essai 2	10	2,369	10,767	18,04	80,96
Essai 3	15	2,610	10,526	19,87	80,13
Essai 4	20	2,723	10,414	20,73	79,27
Essai 5	25	2,623	10,513	19,97	80,03
Essai 6	30	2,584	10,552	19,67	80,33

Un rendement d'enlèvement du PO_4^{3-} de 80% est obtenu pour un temps d'agitation lente de 15 min (Figure IV-5).

La Figure IV-5 qui représente la variation du pourcentage d'élimination en fonction du temps d'agitation lente, indique qu'il faut une durée plus élevée que celle obtenue pour une agitation rapide afin d'avoir de meilleurs rendements.

Toutes les constatations mentionnées précédemment montrent que la durée optimale de l'agitation lente est de 10 à 15 min.

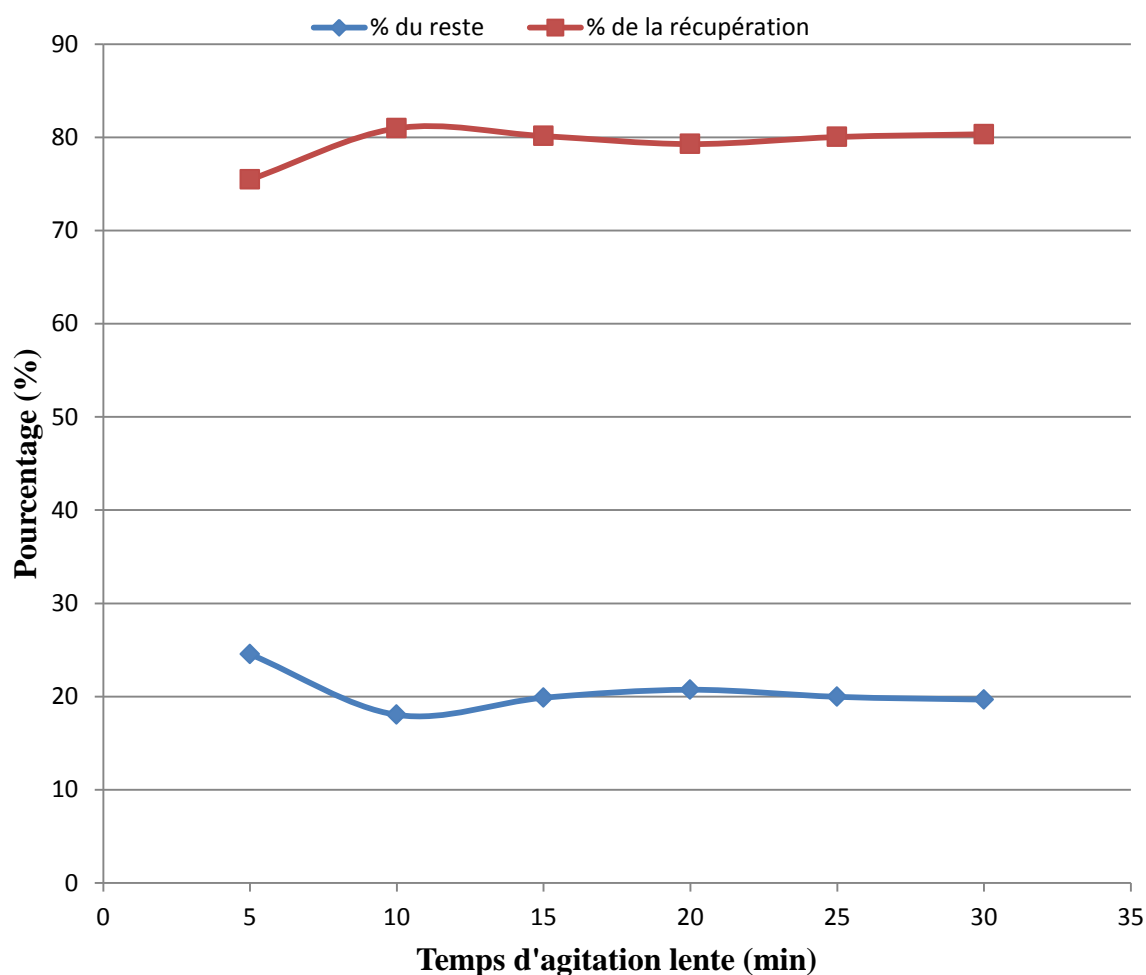


Figure IV-4: Pourcentage de précipitation et du reste du PO_4^{3-} en fonction du temps d'agitation lente

En conclusion, tous les paramètres d'agitations (rapide et lente) pour la précipitation d'orthophosphate a partir des eaux usées par coagulation-floculation, en utilisant la chaux comme coagulant , ont été optimisés. Les conditions optimales pour avoir une bonne précipitation sont :

- ✓ Mélange rapide (coagulation) : 200 tours par minute pendant 5min.
- ✓ Mélange lent (floculation) : 30 à 40 tours par minute pendant 10 à 15 min

IV.1.4.Effet de la quantité de la chaux et le pH final sur le taux de récupération

Afin de savoir l'effet de la quantité de la chaux sur le taux de récupération des phosphates par précipitation chimique à la chaux, aux températures 20,35 et 50°C, nous avons introduit des quantités croissantes de chaux allant de 10 à 400 mg/l pour une teneur en phosphates égale à 13,137 mg/l.

Les resultats obtenus sur l'effet de la quantité du coagulant sur le rendement de récupération sont illustrés dans les tableaux suivants :

Tableau IV-5: Taux de récupération à 20° C

	pH _{final}	T _{final}	Masse du CaO (mg)	[PO ₄ ³⁻] restée (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] Eliminée (mg/l)	Rendement	
						Reste	Récupération
Essai 1	11,43	21,7	10	1,154	11,983	8,78	91,22
Essai 2	11,49	21,6	25	1,173	11,964	8,93	91,07
Essai 3	12,03	22,00	100	1,214	11,923	9,24	90,76
Essai 4	12,10	22,1	200	1,308	11,829	9,96	90,04
Essai 5	12,13	22,2	300	1,459	11,678	11,11	88,89
Essai 6	12,16	22,6	400	1,463	11,674	11,13	88,86

Tableau IV-6: Taux de récupération à 35° C

	pH _{final}	T _{final} (°C)	Masse du CaO (mg)	[PO ₄ ³⁻] restée (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] Éliminée (mg/l)	Rendement (%)	
						Reste	Récupération
Essai 1	12,6	36,1	10	1,644	11,493	12,52	87,48
Essai 2	11,3	36,1	25	1,183	11,954	9,01	90,99
Essai 3	11,76	37,1	100	0,878	12,259	6,68	93,32
Essai 4	11,78	38,3	200	0,802	12,353	6,11	93,89
Essai 5	11,82	37,8	300	0,634	12,603	4,06	95,93
Essai 6	11,84	37,5	400	0,698	12,439	5,31	94,67

Tableau IV-7 : Taux de récupération à 50° C

	pH _{final}	T _{final}	Masse du CaO (mg)	[PO ₄ ³⁻] restée (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] Éliminée (mg/l)	Rendement	
						Reste	Récupération
Essai 1	10,83	48,7	10	2,693	10,44	20,50	79,50
Essai 2	11,25	45,1	25	2,584	10,553	19,77	80,33
Essai 3	11,44	51	100	1,243	11,894	9,46	90,54
Essai 4	11,53	49,1	200	0,919	12,218	7,00	93,00
Essai 5	11,74	44,7	300	0,646	12,491	4,91	95,08
Essai 6	11,81	49,7	400	0,652	12,485	4,96	95,03

Le Tableau IV-5 nous montre que l'accroissement de la quantité de la chaux introduite est inversement proportionnel au taux de récupération du PO_4^{3-} .

Nous pouvons constater que le rendement de récupération des phosphates diminue avec l'accroissement de la quantité de chaux et atteint 91,22% pour une quantité de chaux égale à 10 mg/l à 20° C. Le pH final des échantillons testés augmente avec la quantité de chaux, avec diminution du rendement, ce qui explique son influence sur ce dernier.

Par contre, dans le deuxième test et à une température de 35°C dont le phosphate tricalcique présente une grande solubilité ; les résultats sont à l'inverse du premier cas. A partir de ces résultats obtenus (Tableau IV-6), il en ressort que l'efficacité de la récupération augmente avec l'augmentation de la quantité de chaux ajoutée et atteint 95,93% pour une quantité de CaO égale à 300 mg/l. Dans ce cas, Le pH final des échantillons testés diminue avec l'accroissement de la quantité de CaO, ainsi que l'augmentation du rendement.

A la température 50° C, le Tableau IV-7 montre qu'un rendement maximal de récupération de 95,08 % est atteint pour une quantité de chaux égale à 300 mg. Nous avons remarqué aussi que le taux de récupération est linéairement proportionnel au pH, ainsi que l'augmentation de la masse du CaO

Mise à part l'effet de la température et la quantité de la chaux sur le taux de récupération du phosphate, nous citons aussi la relation entre la masse de CaO ajoutée et le pH final du milieu, dont il varie en fonction la variation de la quantité de CaO.

La Figure IV-6 donnant l'évolution du pH en fonction de la quantité de chaux ajoutée, montre que l'augmentation de la dose de chaux engendre une augmentation du pH final de la solution dans tous les cas.

Cette figure représente le rendement de la récupération de la chaux en fonction du pH final ; pour l'essai de récupération à 20° C , l'optimum est atteint à un pH égal à 11,43 pour un taux de récupération de l'ordre de 91% correspondant à une dose de chaux égale à 10 mg.

Par contre, le pic est remarqué en un pH égal à 11,82 pour un taux de récupération de l'ordre de 96% qui est correspondant à une quantité de chaux égale à 300 mg.

Dans le troisième essai, le taux de récupération a atteint un pourcentage de 95,08 % à un pH égal à 11,74 correspondants à une masse de 300 mg du CaO.

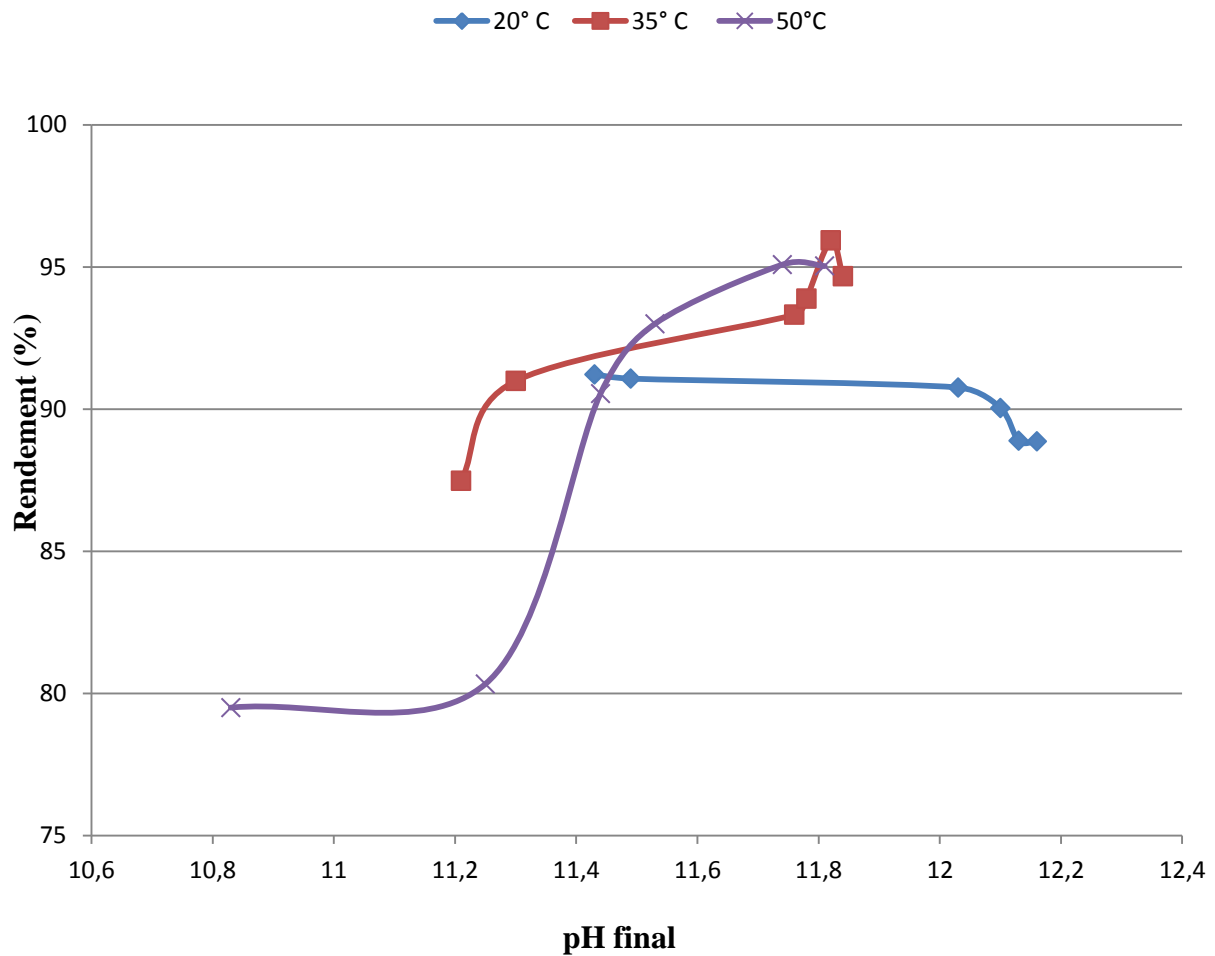


Figure IV-6 : Effet du pH sur le taux de récupération

En parlant sur le taux de récupération à différentes températures, un effet remarquable de cette dernière sur le rendement ; pour cela le taux de récupération pour les trois essais en fonction de la masse du CaO introduite à différente température 20, 35 et 35° C est représenté dans la figure ci-dessus :

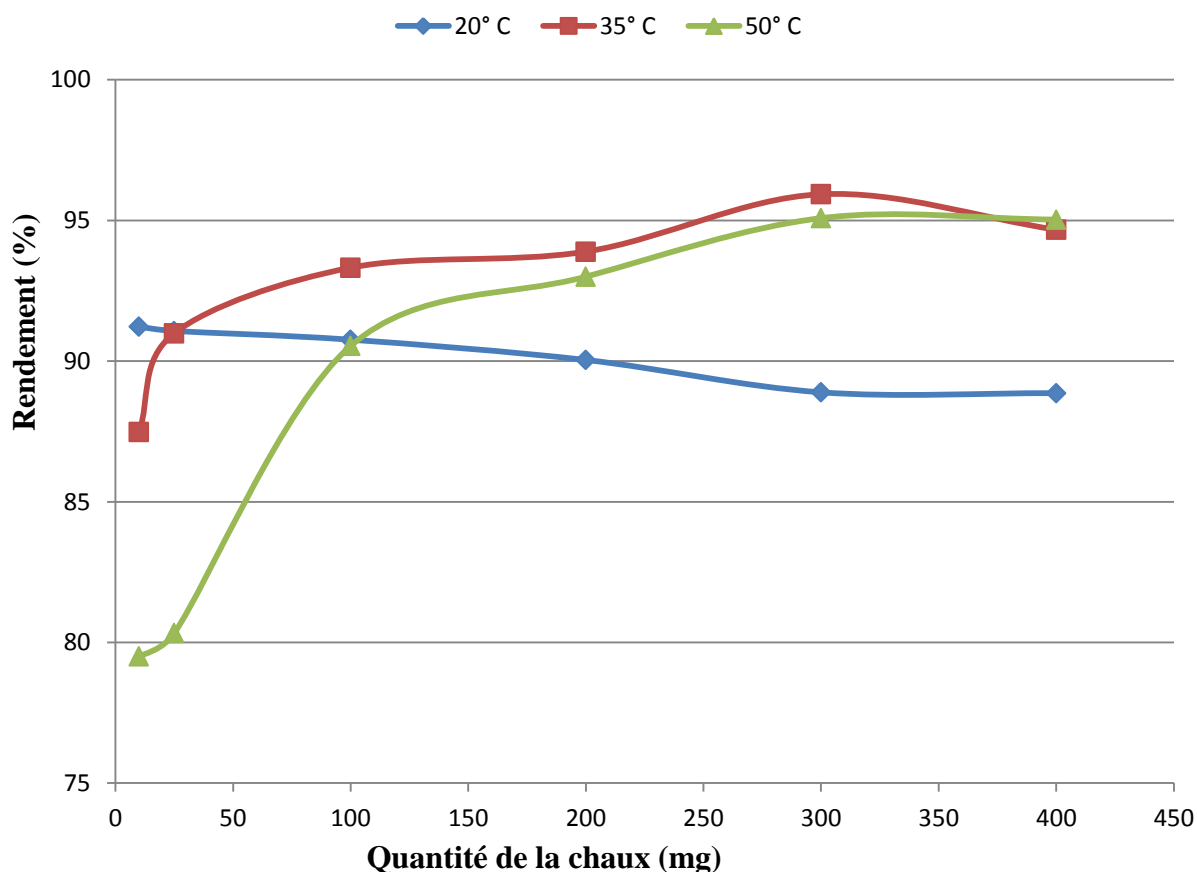
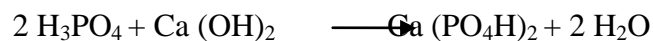


Figure III-7 : Taux de récupération à différentes températures

Il est clair, d’après la Figure ci haut, qui représente une comparaison entre le rendement des trois essais à différentes températures, que le meilleur résultat de récupération est obtenu à la température 35° C, dont les masses du CaO introduites sont à partir de 200 mg ; par contre, concernant le résultat de l’essai à température ambiante est meilleur pour des doses moins réduites.

Hors que, pour l’essai à 50° C, le résultat de récupération est inclus dans la gamme des deux premiers essais.

L’ajout de la chaux dans la solution à traiter à aboutit à la précipitation du dihydrogéné-phosphate de calcium à un pH optimal de 6 à7 selon la réaction suivante :



Ce composé sédimente assez rapidement mais présente une solubilité élevée. Un excès de chaux jusqu'à l'obtention d'un pH de 9 à 12 aboutit à la précipitation du phosphate tricalcique, comme le montre la réaction chimique suivante:



Le phosphate tricalcique présente une solubilité résiduelle de quelques mg/l en PO_4^{3-} mais sous forme colloïdale. Il précipite lentement sans l'addition d'un flocculant.

Ainsi, dans le cas de notre essai l'amélioration du rendement d'élimination des phosphates peut s'expliquer par la précipitation du $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$. Car le pH final obtenu après traitement par les quantités de la chaux testées dépasse dans tous les cas 10 et est en augmentation progressive.



Figure IV-8 : Echantillon du phosphate de calcium récupéré

IV.2. Essais de synthèse d'acide phosphorique

IV.2.1. Influence de concentration d'acide sulfurique sur la production

Les essais de la synthèse d'acide phosphorique à partir des différentes concentrations d'acide sulfurique utilisés ont montré qu'il y a une relation étroite entre les deux entités, c'est pour cela ; nous avons opté à varié les concentrations jusqu'à l'obtention de meilleur résultat.

Le dosage d'anhydride phosphorique a été effectué par UV-Visible (Voir Annexe 5) Tableau

Tableau IV-8 : Résultats de l'attaque de phosphate par acide sulfurique

		Concentration d'acide sulfurique (g/l)			
		10	25	50	H ₂ SO ₄ pur (95%)
Anhydride phosphorique dans le produit (g/l)	Echantillon 1	0,0873	0,0931	0,1113	0,2529
	Echantillon 2	0,0992	0,1059	0,1089	0,2463
	Echantillon 3	0,0852	0,0923	0,1021	0,2510
	Moyenne	0,0906	0,0971	0,1074	0,2501
	Teneur (%)	10,70	11,47	12,69	29,54
Anhydride phosphorique dans l'eau de lavage	Echantillon (g/l)	0,0034	0,0039	0,0036	0,0031
	Teneur (%)	0,40	0,46	0,42	0,36

Les résultats obtenus (voir Tableau IV-8) montrent que la teneur en anhydride phosphorique dans l'acide produit est proportionnelle à la concentration de l'acide sulfurique utilisé, et un meilleur résultat a été vécu lors de l'utilisation d' H₂SO₄ pur. Ces remarques sont traduites dans la figure IV-9.

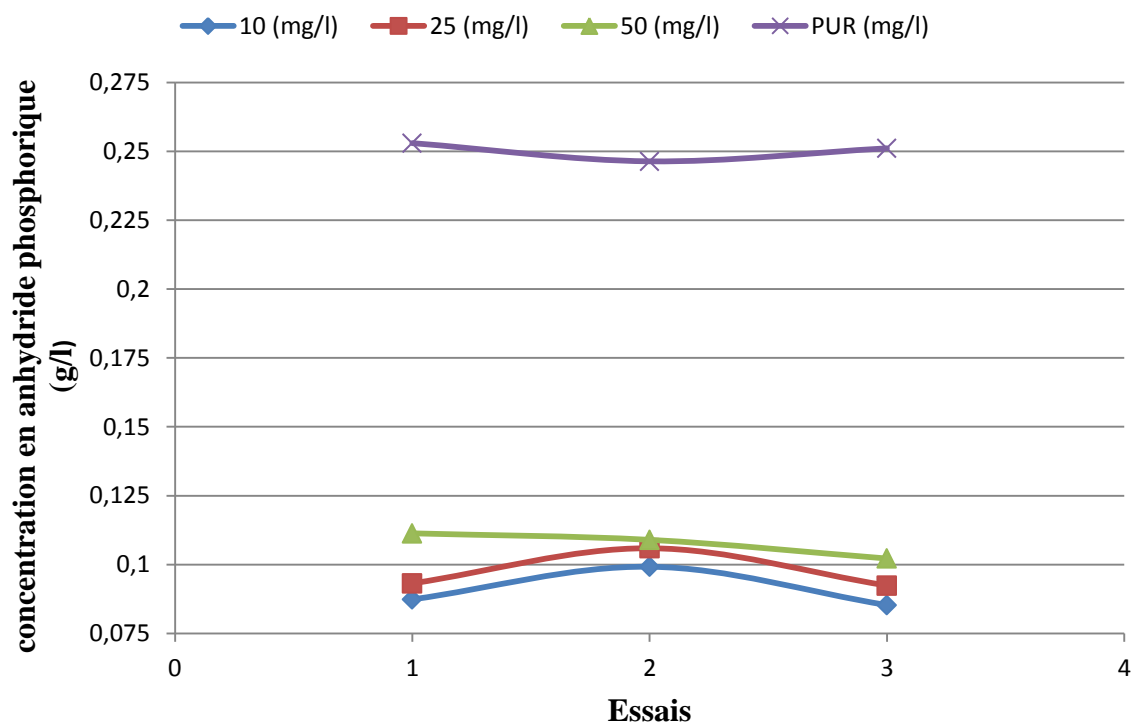


Figure IV-9: Concentration en anhydride phosphorique à diverses concentrations d'acide sulfurique

IV.2.2. Caractéristiques d'acide phosphorique produit

Les principales caractéristiques physico-chimique d'acide phosphorique produit sont données dans le tableau IV-10 suivant :

Tableau IV-9 : Caractéristiques de l'acide phosphorique produit

Concentration de H ₂ SO ₄ (g/l)	pH	Teneur en anhydride phosphorique (%)
10	2,95	11,46
25	2,38	10,70
50	1,94	12,68
H₂SO₄ pur (95 %)	1,77	29,53

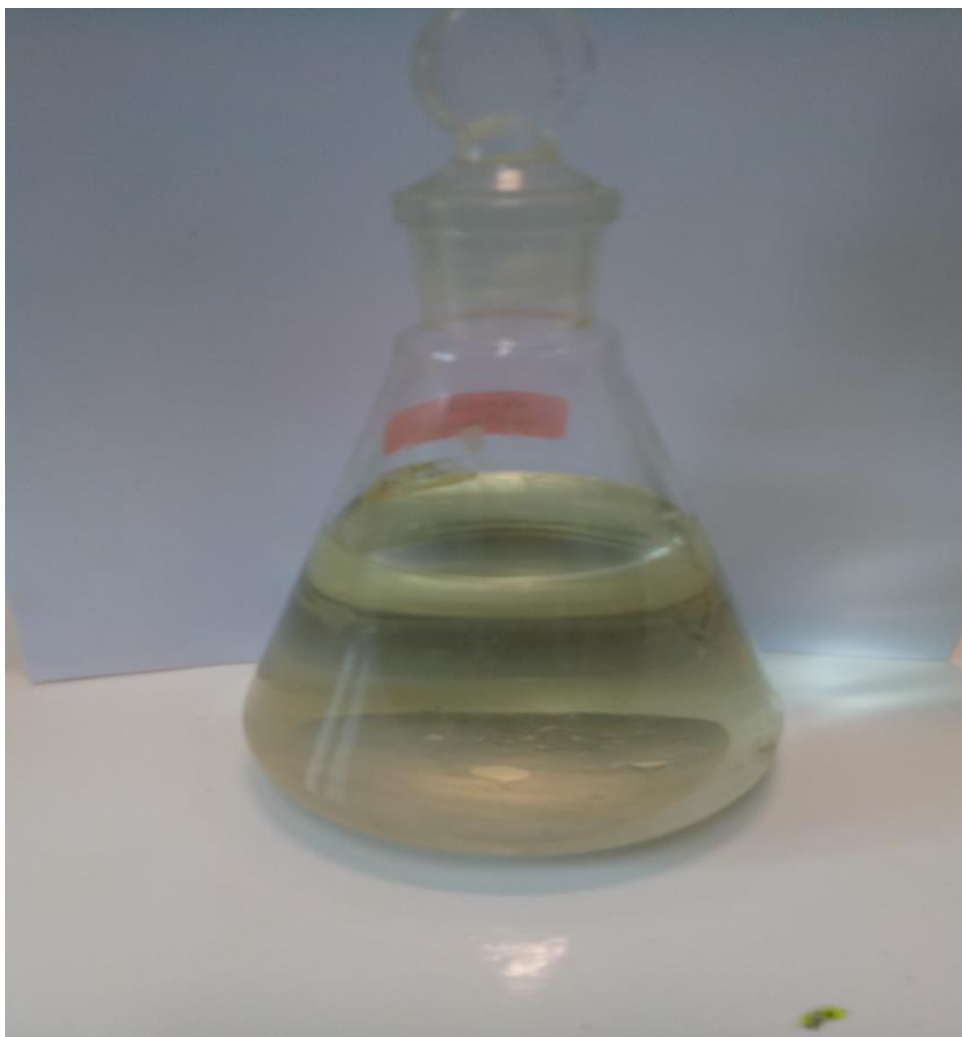


Figure IV-10 : Acide phosphorique produit

IV.2.3. Suivi des pertes en PO_4^{3-}

Pour savoir la consommation totale ou non du PO_4^{3-} durant les essais de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique, on a opté à dosé cet élément dans les différents produits issu de l'essai de l'attaque par la mise en solution du filtrat (Voir Annexe 3) Les résultats sont représentés dans le tableau IV-10.

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que la concentration du PO_4^{3-} dans l'acide produit moins petite que dans le phosphogypse et dans l'eau de lavage. Et ceci est du aux contrariantes de mesure et une mauvaise manipulation qui est probablement

Tableau IV-9 : Teneur du PO_4^{3-} dans les différents produits de l'opération

Concentration du H_2SO_4 (g/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ dans l'échantillon précipité (g/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ dans l'acide produit (mg/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ dans le phosphogypse (mg/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ dans l'eau de lavage (mg/l)
10	2,73	0,0303	0,1117	0,2196
25	2,73	0,0325	0,1128	0,3333
50	2,73	0,0359	0,1101	0,1645
H_2SO_4 pur (95 %)	2,73	0,0836	0,1196	0,1246

Conclusion

D'après la discussion et l'interprétation des résultats obtenus, il est clair que la récupération du phosphate tricalcique à partir des eaux usées est proportionnelle à la quantité de chaux ajoutée dans toute la gamme, tandis que le pH croît avec l'augmentation la dose de chaux ; dont le meilleur rendement de la récupération est de l'ordre 95,93% pour une quantité du CaO égale à 300 mg/l qui correspondant à un pH égale 11,82.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'approche développée dans ce mémoire a permis de déterminer les conditions de pH et de température favorisant l'efficacité maximale pour la récupération du phosphate et son valorisation dans la synthèse de l'acide phosphorique à l'échelle laboratoire. Deux voies d'approches complémentaires ont été proposées. Il s'agit, dans un premier temps, de déterminer les conditions d'obtention d'un taux maximal de phosphate à récupérer lors de la précipitation, et dans un second temps l'aptitude du précipité dans la production de l'acide phosphorique.

Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence, sur un effluent contenant du phosphate, le rôle de la température, de la concentration en coagulant utilisé et du pH. Nous avons également pu montrer l'intérêt de la chaux pour la récupération en utilisant le procédé coagulation-floculation.

Donc, suite aux résultats obtenus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Utilisation de la chaux dans le traitement des eaux usées en général, et dans la précipitation du phosphate en particulier, et son récupération sous forme solide.
- ✓ Les paramètres expérimentaux du procédé de coagulation-floculation utilisé lors des nos essais sont comme suit : agitation rapide avec une vitesse de l'ordre de 200 tr/min pendant 3 min ; et une agitation lente avec une vitesse comprise entre 30 et 40 tr/min pendant un temps allant de 10 à 15 min.
- ✓ Le pH joue un rôle très important dans la précipitation par coagulation-floculation : une augmentation de pH de 7.5 de l'eau usées à un pH final compris entre 10 et 12 permet d'obtenir un rendement de récupération maximale quelle que soit la température.
- ✓ l'augmentation de la température de 20°C à 35°C permet l'obtention d'un meilleur rendement de récupération du phosphate de l'ordre de 96 % à pH égale 11,8 qui correspondant à une masse de la chaux de 300mg.
- ✓ la quantité de la chaux à introduire a un rôle primordial dans la précipitation du phosphate en fonction de la température : une masse réduite de l'ordre de 10 mg à la température ambiante du milieu pour un rendement de 91% ; par contre, une masse importante de 300 à 400 mg correspondante aux températures de 35 et 50° C pour un rendement de l'ordre 96 %.

- ✓ Economiquement parlant, la récupération du phosphate à partir des eaux usées à la température ambiante du milieu avec quantité du coagulant (la chaux) de 10 mg est meilleure à celle de températures élevées avec une dose du coagulant plus importantes pour des rendements assez proches.
- ✓ Le phosphate de calcium récupéré à partir des eaux usées est réutilisable dans l'industrie phosphorée dont son valorisation dans la synthèse d'acide phosphorique a donné de bons résultats.
- ✓ Le phosphate de calcium récupéré se prête à l'attaque sulfurique, spécialement à la concentration sulfurique pur de la bouillie.

*Références
bibliographiques*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, New York, American public health association , 2005.
- [2] R. Jean, Developing brain as a target of toxicity, Environhealth perspect, vol. 6, 1995.
- [3] M. D. HAYE, phosphogreen: de l'eau usées à l'engrais, Technical and innovation - traitement solutions- , 2015.
- [4] F. CABANES, Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore.thèse doctorat, France ,institut national polytechnique de Toulouse , 2006.
- [5] F. REJESK, Analyses des eaux –aspects réglementaires et techniques -, Bordeaux: centre régional des documentations pédagogique d'aquitaine (CRDP), 2002.
- [6] F.REMADE, . Écologie appliquées : action de l'homme sur la biosphère., 7 éd., duond.
- [7] W. E. W, gestion des eaux usées urbaines et industrielles, Paris, Lavoisie, 1982.
- [8] D. HAMSA, utilisation des eaux usées d'une station d'épuration pour l'irrigation des essences forestières urbaines.Mémoire de magister, Université de Constantine, 2007.
- [9] S. BAUMONT, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France, Rapport ORS, 2004.
- [10] V. J.R., Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles, Paris , Eyrolles, 1974.
- [11] S. BAUMONT, Reutilisation des eaux usées épurées: risque sanitaire et faisabilité en Ile de France, Observation régional de la sante d'Ile de France , 1998.
- [12] M. S. METAHERI, Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes-cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2012.
- [13] FAO,the use of treated waste water (tww) in forest plantations in the near east region near east forestry commission ,2002.
- [14] F. FABY , L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation, Office International de l'Eau, 1997.
- [15] J. RODIER, L'analyse de l'eau - eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer-, 8 eme éd., duond, 2005.
- [16] O.THOMAS, Métrologie des eaux résiduaires, Paris, lavoisier , 1995.

- [17] W. BELKODA, Contribution à une gestion des effluents liquides hospitaliers, Memoire de Master, université d'EL Jadida , 2009.
- [18] S.CAUCHI, la réutilisation des eaux usées après épuration, Techniques, Sciences et Méthodes , 1996.
- [19] A.GAID, Epuration biologique des eaux usées, vol. 2, technique de l'ingénieur C 5220, 1993.
- [20] S. NARASIAH, Effets des variations des températures saisonnières sur les modifications des phosphates dans des eaux usées, Journal of Water Science 14., 1988.
- [21] D. XANTHOULIS, Valorisation agronomique des eaux usées des industries agro-alimentaires. Tribune de l'eau n° :563/3, CEBEDOC, 1993.
- [22] FAO, L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation, Irrigation and Drainage paper, 2003.
- [23] R. Desjardins, le traitement des eaux, 2ème éd., Canada: Ecole polytechnique de Montréal, 1997.
- [24] F.Edline, L'épuration biologique des eaux : théorie&technologie des réacteurs, 4eme éd., Liège: CEBEDOC, 1997.
- [25] D.GAUJOUS, la pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire, 2 ème éd., Lavoisier, 1995.
- [26] Y. COMEAU, procédés et conception de filières de déphosphatation biologique, La déphosphatation des eaux usées, Liège: Palais des congrès, 22-23 mai 1997.
- [27] TeMA-tabulare exchanger manufacturers association-; Rapport; 2007.
- [28] P.Castillon, Le phosphore: sources, flux et roles pour la production végétale et l'eutrophisation, Paris : institut national de la recherche agronomique, 2005.
- [29] N. A. GROUZ, eutrophisation dynamique du phosphore et l'azote en Seine: un nouveau contexte suite à l'amélioration du traitement des eaux usées.Thèse doctorat, Université de Pierre et Marie Curie - paris-, 2015.
- [30] F. ANDRIEUX, A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine, France, Continental Shelf Research, 1997.
- [31] F.ANDRIEUX-LOYER, Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier, 1997.
- [32] d. BAOUN, Gestion d'une station d'épuration biologique élimination du phosphore, de

- l'ammonium et des nitrates par alternance de phases dans des réacteurs biologiques. Dechets - revue francophone d'écologie industrielle, université libanaise.
- [33] B. B. et autres, les traitements tertiaires: Pour quoi faire?, 14^{ème} séminaire EAU, Université de Montpellier , 2014-2015.
- [34] G.MARTIN, Point sur l'épuration et le traitement des effluents (eau – air) :phosphore, vol. 3 , 1987, lavoiasir.
- [35] GATES D., Mechanisms of phosphorus removal in activated sludge with Al(III) and Fe (III), Arlington: conference nationale ASCE 1990 sur le génie environnemental, 1990.
- [36] N. JEANMAIRE, Recycling of removed phosphorus: analysis of the potential interest in wastewater; 2001.
- [37] M. CHRISTOPHE, Etude sur l'optimisation du process de déphosphatation physico-chimique de l'UDEP - La Caille-, Rapport de stage, université de Lorraine , 2014.
- [38] Dephosphatation Des Effluents : Precipitation Et Valorisation Du Phosphore.
- [39] D. SUEZ, Memento technique de l'eau, 10^{éd.}, vol. 1, DEGREMONT, 2005.
- [40] M..R, combined biological chemical phosphorus removal, vol. 44, 1972.
- [41] B.AMIN, bilan de suivi des performances de fonctionnement d'une station d'épuration a boues actives : cas de la step ain el houtz, universite abou bekr belkaid, 2013.
- [42] U.S.EPA, Phosphorus removal design manual, Centre for environmental research information- Cincinnati- , 1987.
- [43] D. RENZO, Nitrogen control and phosphorus removal in sewage treatment.pollution technology review, vol. 44, USA, 1978.
- [44] F. PEREIRA, Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphates avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits, École nationale supérieure des mines de Saint-Etienne .
- [45] W. W.H., Phosphoric acid and phosphatic fertilizers, New York & London: Hafner Publishing Company, 1969.
- [46] L. HAMAOUi, Acide phosphorique et ses applications. mémoire de fin d'études, université de béjaia, 2007/2008.
- [47] M. ORENGA, Acide phosphorique « procédé par voie humide », technique de l'ingénieur J6020..
- [48] J.-P.ROBERT PERRIN, Chimie industrielle, 2^{éd.}, duond, 1984.

- [49] I. TASSAADIT, production de l'acide phosphorique a partir des produits marchands des phosphates de DJEBEL-ONK, mémoire de magister, université de bejaia, 2007.
- [50] B. P, Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the wet process. Fertilizer Science Technology Ser, 2 éd., vol. 6, New York: Marcel Dekker Inc, 1989.
- [51] S. A.BAKIRI, L'influence de la concentration sulfurique de la bouillie sur la fabrication d'acide phosphorique par voie humide à partir de produit marchand de Djebel-Onk 69/72 % en TPL, Université de Bejaia, 2005.
- [52] A.V.SLACK, Phosphoric acid, vol. 1 & 2 , Marcel Decker, 1968.
- [53] D. MOLLAH, Epuration physico-chimique des rejets liquides de l'industrie textile -zone industrielle d'el jadida-maroc-, vol. 84, Hazard Mater, 2001.
- [54] M. JULIEN, Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés. Water Research, vol. 28, 1994.
- [55] C. Phosphate, CEEP édu,+ vol. 4, 1998.
- [56] F. HABASHI , The removal of radium during the production of nitrophosphate fertilizer, Radiochimica Acta, 1985.

Annexes

ANNEXES

Annexe N° 01

Présentation du complexe

Le complexe de Production GPL dénommé GP1Z ou " JUMBO GPL " de l'Entreprise Nationale SONATRACH est l'un des plus grands complexes au monde, il est situé entre la Centrale Thermique Mers El Hadjadj à l'Est et le Complexe GNL3 à l'Ouest. Le " JUMBO GPL " s'étend sur une surface de 120 hectares sur la bande de terre comprise entre la Route Nationale 11 et le Bord de la Mer Méditerranée.

Le Complexe a été construit dans le cadre d'un contrat clé en main avec le concours d'un Consortium Japonais IHI, il a été réceptionné le 02 Septembre 1984. Il a pour mission de produire du Butane et du Propane à partir du GPL (brut) provenant du grand Sud Algérien : Hassi Messaoud, Hassi R'Mel, Ain Amenas....etc.

La Capacité annuelle de production de l'Usine est de 10 millions de Tonnes par an.

Par sa situation géographique proche du marché et par ses capacités de production, le GP1Z fait occuper une place de choix à la SONATRACH dans le marché International des GPL.



Figure A : Complexe du GP1Z - Arzew

Annexe N° 02

Mise en solution

La mise en solution est un procédé chimique permettant la dissolution d'une matière solide en un liquide pour faciliter le dosage de l'élément désiré à analyser.

Mode opératoire

- On a mis 1 g d'échantillon séché et broyé dans un erlen
- On a attaqué avec l'eau régale (21 ml HCl + 7 ml HNO₃)
- On a chauffé le mélange jusqu'au dessèchement à une température de 200° C, puis on a ajouté 10 ml d'HCl dilué (5 M) et 50 ml d'eau déminéralisée.
- Après le du mélange, on a réalisé la filtration, dès la terminaison de cette dernière, on a ajouté 10 ml d'HCl pur au filtrat.
- On a laissé la solution décanter dans une fiole de 100 ml puis on a ajouté l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge.

Préparation de la solution d'HCl dilué

On appliquant la loi de dilution $C_1V_1 = C_2V_2$, on a pu savoir le volume d'HCl utilisé.

On a utilisé l'acide chlorhydrique de pureté de 36 % c'est-à-dire 100 % contient 1000 g d'HCl, par l'application, de la formule qui montre la relation entre la pureté et la concentration, on a obtenu les résultats suivants :

$$C = 1000 * D * P / M$$

Avec : C : la concentration en mol / l

D : la densité (d = 1.19)

P : la pureté en % (p = 36 %)

M : la masse molaire de HCl (M= 36.5 g/ mol)

$$AN : C = 1000 * 1.19 * 0.36 / 36.5 = 11.73 \text{ mol/l}$$

D'autre part, on a $C_2 = 5 \text{ M}$ et $V_2 = 100 \text{ ml}$

$$\text{Donc } V_1 = C_2V_2 / C_1 = 5 * 100 / 11.73 = 42.62 \text{ ml}$$

Donc pour la préparation d'Hcl dilué, on a pris un volume correspondant à 42.62 ml d'Hcl pur dans une fiole de 100 ml, puis on a jaugé avec l'eau déminéralisée.

Annexe N° 03

Courbe d'étalonnage du PO_4^{3-}

➤ **Préparation de la solution mère S_0 :**

- ✚ Peser avec précision 0.439 g de dihydrogénophosphate de potassium sec (KH_2PO_4). Les introduire dans une fiole jaugée de 1 L pour préparer par dissolution une solution S de concentration $C = 3.23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{En effet } n = m / M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.439 / 136.1 = 3.23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et bien agiter pour homogénéiser la solution

- ✚ Diluer au $1/10^{\text{e}}$ cette solution : prélever à la pipette jaugée 10 ml de la solution préparée S et les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Bien agiter pour homogénéiser la solution.
- ✚ Recommencer cette opération (dilution au $1/10^{\text{e}}$ de la solution déjà diluée). On obtient ainsi une solution S_0 de concentration $C_0 = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ soit de concentration massique en phosphore $C_0 = 1 \text{ mg P/L}$. cette concentration s'exprime ici en mg P/L (milligramme de phosphore par litre de solution). Il s'agit de la masse d'élément phosphore se trouvant par litre de solution.

$$\text{En effet, } 1 \text{ mg d'élément phosphore correspond à } n = m / M(\text{P}) = 1 \cdot 10^{-3} / 31 = 3,23 \cdot 10^{-5}.$$

Comme 1 mole de dihydrogénophosphate de potassium contient 1 mole d'atomes de phosphore, la concentration molaire de la solution S_0 est bien $C_0 = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

➤ **Préparation de la gamme étalon**

Utiliser le tableau suivant pour fabriquer 5 solutions filles notées S_1 à S_5 , de concentration C' dans 5 tubes à essai numérotés. V_0 est le volume de solution S_0 à introduire (à la micropipette), V_{eau} le volume d'eau distillée à ajouter.

Tableau A : Préparation des solutions mères

solution	S1	S2	S3	S4	S5
C' (mg P/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
V0 (ml)	0.5	1	1.5	2	2.5
Veau (ml)	4.5	4	3.5	3	2.5

On obtient une échelle de teinte.

Tracé de la courbe d'étalonnage

- Ajouter 1 ml du réactif dont la préparation est indiquée ci-dessous, au contenu de chaque tube à essai.
- Bien agiter, attendre environ 15 min que la coloration bleue se stabilise.
- Mesurer l'absorbance A de chaque solution pour un filtre de longueur d'onde $\lambda = 720$ nm. (Ne pas oublier de refaire le blanc entre chaque mesure).
- Tracer la courbe illustrant les variations de l'absorbance A en fonction de la concentration C'.

Préparation du réactif

- ❖ 148 ml d'acide sulfurique concentré dans une fiole de 1 L puis ajuster avec de l'eau distillée.
- ❖ 12 g de molybdate d'ammonium dans 250 ml d'eau distillée.
- ❖ 0.291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 ml d'acide sulfurique 4 N.
- ❖ Mélanger les trois solutions dans une fiole de 2 L et ajuster avec de l'eau distillée.
- ❖ Dissoudre 1 g d'acide ascorbique dans 50 ml de la solution de molybdate ainsi préparée.
- ❖ Une coloration jaune se forme.

Analyse de l'eau

- ✚ Il faut commencer par filtrer l'eau.
- ✚ Introduire 5 ml d'eau à analyser dans un tube à essai + 1 ml de réactif et mesurer comme précédemment l'absorbance.

- Utiliser la courbe précédemment tracée pour déterminer la concentration massique en phosphore de l'eau analysée.

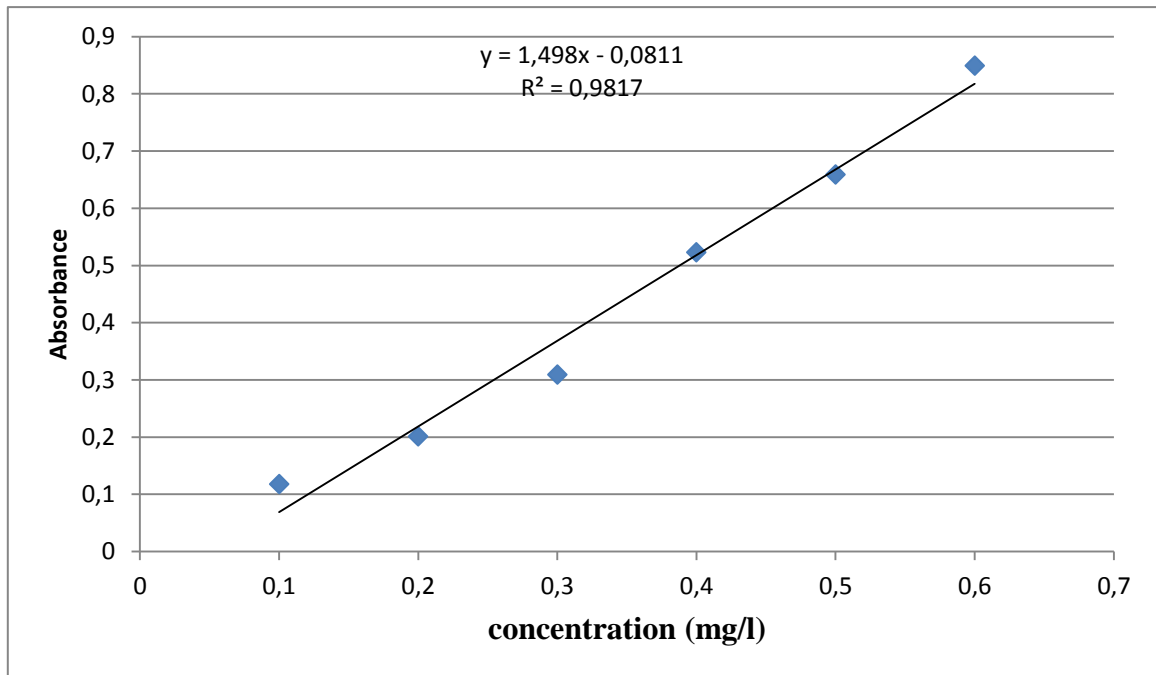


Figure B : Courbe d'étalonnage du PO_4^{3-}

Annexe N° 04

Préparation des solutions

Solution de 10, 25 et 50 g/l d'acide sulfurique

Calcul de volume d'acide utilisé

Réactif utilisé : acide sulfurique 95 % de densité 1.838 et l'eau distillée.

Pour illustrer le calcul, on prend comme exemple la concentration de 10 g/l.

Dans 1000 g de solution de H₂SO₄ à 95 % il y a 950 g de H₂SO₄ pur.

- La quantité utilisée pour préparer la solution de 10 g/l est : $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \cdot 1000 / 950 = 10.52 \text{ g}$
- Le volume utilisé est de : $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10.52 / 1.838 = 5.72 \text{ ml}$

Par dilution on prépare la solution de 10 g/l.

Les mêmes calculs sont faits pour les concentrations de 25 et 50 g/l.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant :

Les volumes d'acide sulfurique utilisés pour l'attaque

Concentration (g/l)	10	25	50
Volume (ml)	5.72	14.31	28.63

Annexe 05

Dosage d'anhydride phosphorique

Réactifs utilisés

➤ **Réactif vanadomolibdique**

On mélange dans l'ordre et en proportions égales les trois solutions suivantes :

- ✚ **Solution A** : on prépare 100 ml d'une solution contenant un volume d'acide nitrique et deux volumes d'eau distillée.
- ✚ **Solution B** : on dissout 2.5 g de vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans environ 250 ml d'eau distillée bouillante, puis on ajoute 20 ml d'acide nitrique ($d = 1.38$) et on complète à 1000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.
- ✚ **Solution C** : on dissout 100 g de ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) molybdate d'ammonium dans 750 ml d'eau distillée chaude. On complète à 1000 ml avec de l'eau distillée, après refroidissement.

➤ **Solutions étalons d'anhydride phosphorique**

On prépare une solution mère, en introduisant 38.348 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) préalablement séché pendant deux heures à 110°C dans une fiole jaugée de 1000 ml, on dissout dans environ 500 ml d'eau distillée.

Après dissolution, on complète au volume. La solution obtenue contient 20 mg d'anhydride phosphorique.

On prépare alors six solutions étalons à l'aide de la solution mère au tableau suivant :

Tableau B : Préparation des solutions étalons

Solution étalon d'indice	Solution mère (ml)	Eau distillée
T0	0	Compléter dans tous les cas à 250 ml
T1	2.5	
T2	5	
T3	7.5	
T4	10	
T5	12.5	

5 ml de chacune de ces solutions contient respectivement 0, 1, 2, 3, 4, 5 mg d'anhydride phosphorique.

Mode opératoire

Après la dilution de 1 ml d'acide produit dans 10 ml d'eau distillée, on introduit cette solution dans une fiole de 100 ml contenant déjà 25 ml de réactifs de vanadomolybdique. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, et on effectue la mesure spectrophotométrique à $\lambda = 430$ nm, en moins 15 mn en plus 60 mn après la mise au volume.

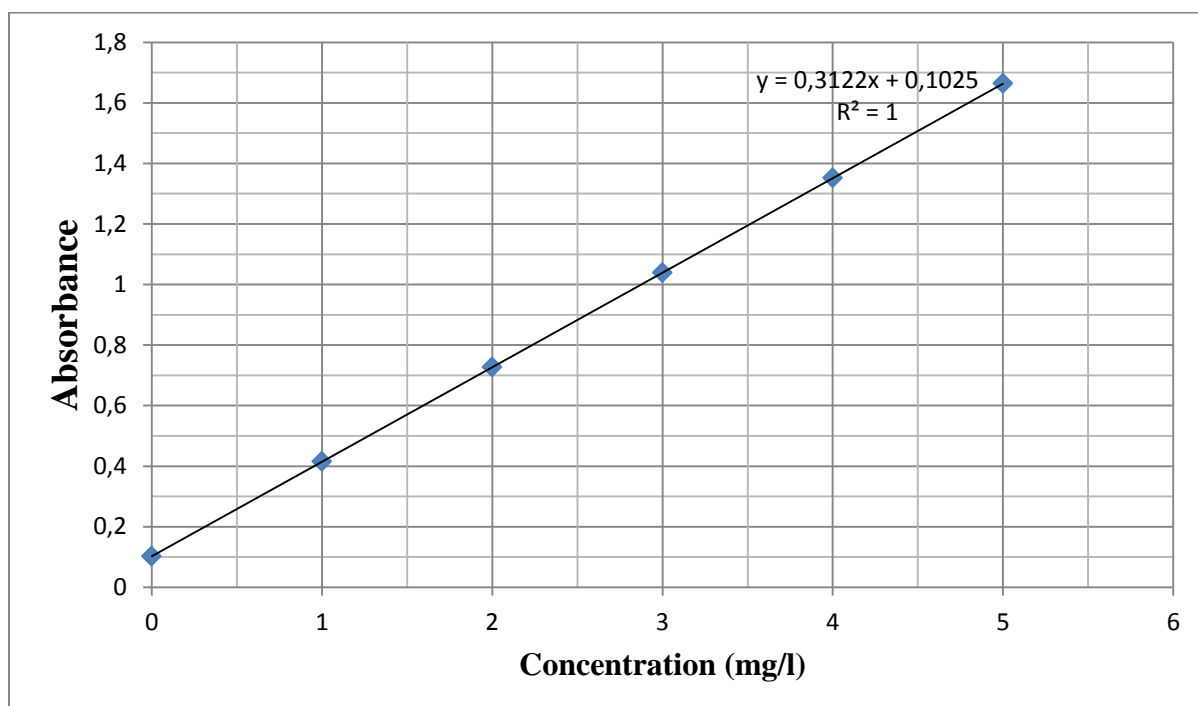


Figure c : Courbe d'étalonnage d'anhydride phosphorique

Annexe N° 06

Phosphate de calcium

Les orthophosphates de calcium présentent de nombreuses compositions chimiques mais également des structures cristallines très variées, le tableau suivant regroupe les différents orthophosphate de calcium que comprend le système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4$, avec leur rapport atomique Ca/P.

Tableau C : Phosphate 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	CaHPO_4	D CPA	1,00
Phosphate dicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	D CPD	1,00
Pyrophosphate de calcium α, β, 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

Annexe N° 07

Calcul de volume des réactifs utilisés lors de l'essai de la synthèse d'acide phosphorique

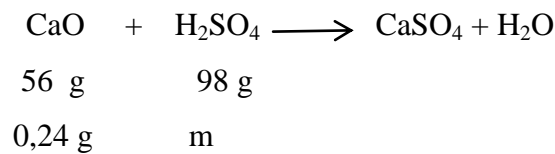
➤ Acide sulfurique

Durant l'essai, on a utilisé une quantité qui correspond à 89,36 % de phosphate de calcium. Pour illustrer ce calcul, ce dernier a une teneur en CaO de 18.07 %, et la quantité de phosphate utilisée est de 1,5 g, la quantité de CaO qui va donc réagir est de :

$$M_{\text{CaO}} = 1,5 * 18,07 / 100 = 0,27 \text{ g}$$

$$M_{\text{CaO}} = 0,27 * 89,36 / 100 = 0,24 \text{ g}$$

Et selon la réaction :



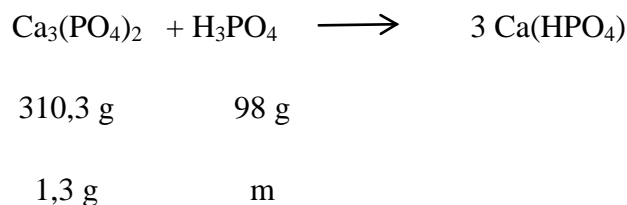
D'où $m = 0,24 * 98 / 56 = 0,42 \text{ g}$ à 100 % d'acide sulfurique, donc la quantité de l'acide à 95 % est de $0,42 * 95 / 100 = 0,4 \text{ g}$ à 95 %.

Le volume d' H_2SO_4 utilisé est calculé à partir de la relation suivante :

$$MV = M / V \text{ d'où } V = M / MV = 0,4 / 1,84 = 0,21 \text{ cm}^3$$

➤ Acide phosphorique dilué

La masse nécessaire se calcule à partir de la réaction suivante :



D'où $m = 0,41 \text{ g}$ à 100 %

La masse de l'acide phosphorique à 16,9 % est de :

$$m = 0,41 * 16,9 / 100 = 0,069 \text{ g}$$

Le volume est calculé à partir de la relation suivante :

$$MV = M / V \text{ d'où } V = M / MV = 0,069 / 1,88 = 0,036 \text{ cm}^3$$

➤ **Eau distillé**

Le pourcentage du solide en masse dans la bouillie est 30 %

$$\text{Pourcentage du solide en masse} = \text{masse du solide} / \text{masse du pulpe} = 30\%$$

$$\text{Masse de la pulpe} = 5 \text{ g}$$

Masse de la pulpe = masse du solide + masse du liquide

$$\text{Masse du liquide} = 3,5 \text{ g}$$

Masse du liquide = masse de l'acide sulfurique + masse de l'acide phosphorique + masse de l'eau

$$\text{Masse de l'eau} = 3,03 \text{ g}$$

Donc le volume d'eau à introduire égale $3,03 \text{ cm}^3$

Résumé

L'objectif de ce travail est d'exploiter le phosphate présent dans les eaux usées rejetées par le complexe GP1/Z dans la zone industrielle Sonatrach-Arzew. Très soucieux de ce problème, la valorisation de ce rebut chimique demeure une opération fastidieuse et complexe. Devant son importance, sa quantité déversée dans la nature et sa nuisibilité à l'environnement, ce résidu peut se révéler être un véritable problème. C'est en partant de ce constat très pertinent, que nous nous sommes engagés dans ce projet de recherche, qui est notamment, fondé sur une démarche de récupération du phosphate et sa valorisation dans la synthèse de l'acide phosphorique qui a pour but de donner une valeur de cet élément récupéré.

Mots-clés : Eau usée ; Phosphate ; Valorisation ; Récupération ; Acide phosphorique ; Résultats.

Abstract

The main purpose of this research is to exploit the phosphate from wastewater discharged by GP1/Z in the industrial zone sonatrach-Arzew. Too much phosphate can cause health problems. It affects also the environment and that can be a major issue. Our research can lead us to the recovery of this chemical element in the way to be profitable.

Key-words: Wastewater ; Phosphate ; Valorization ; Recovery ; Phosphoric acid ; Results.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو استخراج عنصر الفوسفات الموجود في المياه المستعملة الملقاة من طرف مجمع GP1/Z في المنطقة الصناعية سوناطراك بارزيو.

لمعالجة هذه المشكلة يمكننا إعادة تصفية هذه المياه واستخراج الفوسفات و الاستفادة منه عوضا من تضييعه لانه يشكل خطرا محققا على الطبيعة. ولهذا نعمل على استثمار هذا العنصر في صناعة حمض الفوسفور.

الكلمات المفتاحية: المياه مستعملة ; الفوسفات ; استثمار ; استخراج ; حمض الفوسفور ; النتائج.