

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955- SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de chimie

Thèse de Doctorat en sciences.

Spécialité : Chimie
Option : Pollution chimique et environnement

Réalisée Par

Mme BATAZ Sarah

Intitulée

Elimination du phosphore à partir d'un effluent liquide

Soutenue le 10/07/2025

Devant le jury composé de :

BOUFAS Sihem	Professeur	Université du 20 Août 1955- Skikda	Présidente
BOUASLA Souad	Professeur	Université Sétif 1-Ferhat Abbas	Examinatrice
BENDJEFFAL Hacene	Professeur	ENSET- Skikda	Examineur
AYADI Hassene	MCA	Université du 20 Août 1955- Skikda	Examineur
BOUDRAA Issam	MCA	Ecole polytechnique Constantine	Examineur
Djazi Fayçal	Professeur émérite	Université du 20 Août 1955- Skikda	Rapporteur
HAMZAOUI Ahmed Hichem	Professeur	CRSM – Technopole Bordj Cédria Tunisie	Invité

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je rends grâce à Dieu, le Tout-Puissant, pour m'avoir donné la force, la patience et la persévérance nécessaires à l'accomplissement de ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur émérite DJAZI fayçal, pour m'avoir accompagné tout au long de ce parcours. Sa rigueur scientifique, ses conseils avisés et sa disponibilité ont été d'une grande importance dans la réussite de ce travail. Je le remercie sincèrement pour la confiance qu'il m'a témoignée, ainsi que pour sa patience et sa compréhension, qui ont été des éléments clés dans la réalisation de cette thèse. Son encadrement, à la fois rigoureux et humain, m'a permis de surmonter les défis du doctorat et d'atteindre ce stade avec succès.

Mes remerciements s'adressent également à Madame BOUFAS Sihem, Professeur à l'université du 20 Août 1955 – Skikda pour m'avoir honoré de présider le jury de cette thèse. Mes sincères remerciements sont adressées également aux membres du jury : Madame BOUASLA Souad, Professeur à L'université Sétif 1-Ferhat Abbas, Monsieur AYADI Hassene , Maître de conférences A à l'université du 20 Août 1955- Skikda , Monsieur BENDJEFFAL Hacene , Professeur à l'ENSET de Skikda et Monsieur BOUDRAA Issam , Maître de conférences A à l'école polytechnique de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu manifester pour juger cette thèse.

Un remerciement particulier va au Professeur Hamzaoui Ahmed Hichem, pour son soutien indéfectible, son accompagnement scientifique et son aide précieuse tout au long de mes recherches. Sa générosité et son implication, tant dans la mise à disposition des équipements et des ressources que dans la facilitation de l'analyse de mes échantillons, ont largement contribué à la progression de ce travail. Sa participation active à la rédaction de l'article scientifique, aux côtés du Dr Allal Hamza et le professeur Djazi Fayçal a été d'une grande valeur, enrichissant le manuscrit par ses conseils avisés et ses corrections pertinentes.

Je remercie également le Professeur Ismail Trabelsi du Centre de Recherche en Technologie des Eaux (CERTÉ) pour son soutien scientifique et son accueil chaleureux lors de mes visites au centre. Ses conseils et son expertise ont été déterminants pour l'avancement de ce travail.

Je suis également reconnaissante au Dr Allal Hamza, pour sa participation à la rédaction et à la structuration de l'article scientifique issu de cette thèse. Ses remarques constructives ont permis d'en améliorer significativement la qualité.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Centre de Recherche en Sciences des Matériaux (CRSM), le Centre de Recherche en Technologie des Eaux au Technopôle de Bordj Cedria, et le Laboratoire de Recherche sur la physico-chimie des surfaces et interfaces (LRPCSI) de l'Université de Skikda. Je tiens à remercier ces institutions ainsi que tout le personnel pour les moyens scientifiques, techniques et logistiques mis à ma disposition.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à tous les enseignants-chercheurs qui m'ont apporté leur soutien précieux durant ce parcours. Mes sincères remerciements vont au Professeur Mohamed Redha Boudchicha de l'École Polytechnique de Constantine pour ses conseils judicieux et son soutien continu, ainsi qu'au Professeur Benrabaa Rafik de l'Université d'El Tarf pour ses orientations scientifiques pertinentes. Un grand merci également au Docteur Zaiter Abdallah de l'ISTA d'Oum El Bouaghi, pour sa collaboration, sa réactivité et son aide technique précieuse.

Enfin, je souhaite remercier chaleureusement toutes les personnes, collègues, amis et membres de ma famille, qui m'ont soutenu de près ou de loin durant cette aventure scientifique. Leur présence, leur patience et leur soutien constant ont été essentiels à la réussite de ce projet.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes parents, pour leur amour incommensurable, leur soutien constant et leurs sacrifices. Mon père m'a toujours guidée par sa sagesse et son exemple, m'apprenant la valeur du travail et de la persévérance. Ma mère, malgré sa santé fragile, a toujours été présente pour m'encourager, me soutenir et me donner la force d'avancer. Tous deux ont pris soin de mes enfants avec une patience infinie, me permettant ainsi de me consacrer pleinement à mes recherches. Leur soutien indéfectible a été un pilier essentiel pour l'accomplissement de ce travail, et je leur en suis profondément reconnaissante.

Je tiens à dédier ce travail à mon mari, dont l'amour, le soutien et la compréhension ont été d'une importance capitale dans la réussite de ce projet. Il a été mon pilier, celui qui a su me soutenir dans les moments de doute et m'encourager lorsque les défis semblaient insurmontables. Sa patience et sa générosité, ainsi que son engagement à mes côtés, m'ont permis de concilier cette thèse avec ma vie familiale. Il m'a également accompagnée dans tous mes déplacements et séjours scientifiques. Il a partagé avec moi chaque étape de cette aventure. Chaque sacrifice qu'il a fait, chaque moment qu'il a partagé pour me permettre de travailler, est un cadeau que je n'oublierai jamais.

Enfin, je dédie ce travail à mes deux enfants, pour leur sourire, leur énergie et leur joie de vivre, qui ont été une source constante de bonheur et de motivation au quotidien.

Résumé

Résumé

Cette recherche porte sur la précipitation du phosphore à partir des eaux usées, par la précipitation de la struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) qui permet non seulement de réduire cette pollution, mais aussi de produire un engrais à libération contrôlée.

L'étude a exploré l'utilisation de sources alternatives de magnésium pour la formation de struvite, en identifiant les paramètres optimaux pour la récupération du phosphore. Il a été observé que des rapports molaires Mg/P plus élevés et un pH initial ajusté à 9,5 favorisent une récupération efficace du phosphore. Bien que les sources de magnésium testées aient montré des performances similaires en termes d'efficacité, la qualité des précipités a varié. La saumure naturelle a particulièrement réduit la pureté des cristaux en raison de sa forte force ionique. Le rapport Ca/Mg a aussi affecté la morphologie des cristaux, avec l'apparition de fissures sur ceux formés à partir de saumure à rapport Ca/Mg élevé.

Le logiciel Visual MINTEQ a été utilisé pour modéliser les conditions thermodynamiques favorables à la formation de la struvite. Bien que le modèle ait permis de prédire la possibilité de précipitation, il a surestimé l'efficacité du processus à pH plus faible, car il ne prend pas en compte les facteurs cinétiques. Néanmoins, la saumure naturelle, en raison de sa forte concentration en magnésium, se présente comme une solution prometteuse pour la récupération du phosphore, particulièrement dans les régions éloignées de la côte.

Mots clés : Eaux usées ; Struvite ; Saumure naturelle ; Récupération du phosphore ; Visual Minteq

Summary

Summary

This research focuses on phosphorus recovery from wastewater through the precipitation of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). This process not only mitigates this form of pollution but also yields a slow-release fertilizer with agronomic value.

The study investigated the use of alternative magnesium sources for struvite formation, aiming to identify the optimal conditions for phosphorus recovery. Results indicated that higher Mg/P molar ratios and an initial pH adjusted to 9.5 significantly enhance phosphorus recovery efficiency. Although the magnesium sources tested demonstrated comparable performance in terms of recovery yield, the quality of the resulting precipitates varied. Natural brine, in particular, was found to decrease crystal purity due to its high ionic strength. Moreover, the Ca/Mg molar ratio influenced crystal morphology, with surface cracks observed on struvite crystals formed using brine with a higher Ca/Mg ratio.

The Visual MINTEQ software was employed to model the thermodynamic conditions favorable for struvite formation. While the model successfully predicted the potential for precipitation, it overestimated recovery efficiency at lower pH values due to the absence of kinetic considerations. Nonetheless, natural brine—owing to its high magnesium concentration—emerges as a promising and cost-effective alternative for phosphorus recovery, especially in inland regions far from the coast.

Keywords: Wastewater; Struvite; Natural brine; Phosphorus recovery; Visual MINTEQ.

ملخص

تركز هذه الدراسة على استرجاع الفوسفور من مياه الصرف الصحي من خلال ترسيب الستروفيت ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) والذي يُعد وسيلة فعالة للحد من هذا التلوث، مع إنتاج سماد بطيء الإطلاق ذي قيمة زراعية.

وقد تناولت الدراسة استخدام مصادر بديلة للمغنيسيوم لتكوين الستروفيت، بهدف تحديد الشروط المثلى لاسترجاع الفوسفور. وأظهرت النتائج أن ارتفاع نسبة Mg/P المولية وضبط الرقم الهيدروجيني الابتدائي إلى 9.5 يعززان بشكل كبير من فعالية استرجاع الفوسفور. ورغم أن مصادر المغنيسيوم المختلفة أظهرت كفاءة مشابهة من حيث معدل الاسترجاع، فإن جودة الرواسب الناتجة قد اختلفت. فقد تبين أن المياه المالحة الطبيعية تقلل من نقاء البلورات نتيجة لقوتها الأيونية العالية. كما أن نسبة Ca/Mg أثرت على شكل البلورات، حيث ظهرت تشققات على سطح البلورات المتكوّنة باستخدام المياه المالحة ذات نسبة Ca/Mg مرتفعة.

تم استخدام برنامج Visual MINTEQ لنمذجة الظروف الديناميكية الحرارية الملائمة لتكوّن الستروفيت. وعلى الرغم من أن النموذج تنبأ بإمكانية حدوث الترسيب، إلا أنه بالغ في تقدير فعالية العملية عند قيم pH منخفضة بسبب عدم أخذه في الاعتبار العوامل الحركية. ومع ذلك، تُعد المياه المالحة الطبيعية، بفضل تركيزها العالي من المغنيسيوم، خياراً واعداً وفعالاً من حيث التكلفة لاسترجاع الفوسفور، خاصة في المناطق البعيدة عن السواحل.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف؛ ستروفيت؛ المياه المالحة الطبيعية؛ استرجاع الفوسفور؛ Visual MINTEQ

Liste des Figures

Figure I.1: Cycle du phosphore dans l'environnement.....	7
Figure I.2: Domaines d'utilisation du phosphore	9
Figure I.3: Réserves du phosphore dans le monde	9
Figure I.4: Cycle du phosphore après intervention de l'Homme.....	11
Figure I.5: Évolution de la demande en phosphore et impact des mesures durables sur la consommation future.....	13
Figure I.6: Formes du phosphore et leurs interactions.....	15
Figure I.7: Réactions biochimiques au sein d'une bactérie déphosphatante en conditions anaérobie et aérobie.....	21
Figure I.8: Processus A/O (anaérobie/oxique) avec une section anaérobie et une section aérobie	21
Figure I.9: Emplacements possibles pour la récupération du phosphore.....	23
Figure II.1: Illustration des mécanismes de nucléation secondaire	31
Figure II.2: Étapes de la formation d'un cristal à partir d'atomes séparés	32
Figure II.3: États d'une solution lors du processus de cristallisation.....	35
Figure II.4: Photographie au SEM montrant les formes des cristaux de struvite à différents ratios Ca/Mg.....	38
Figure II.5: Effets de la composition des eaux usées sur la précipitation de struvite.....	40
Figure II.6: Modélisation de la précipitation de la struvite en fonction du pH	48
Figure II.7: Procédé RIM-NUT	50
Figure II.8: Schéma d'une pile à combustible microbienne	51
Figure II.9: Schéma d'une cellule d'électrolyse microbienne	52
Figure III.1: Montage expérimental	65
Figure III.2: Unité de filtration sous vide	66
Figure III.3: Dosage par complexométrie	74
Figure III.4: Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	74
Figure III.5: Diffractomètre.....	76
Figure III.6: Goniomètre	76
Figure III.7: Analyseur thermogravimétrique METTLER Toledo	77
Figure III.8: Logiciel ImageJ.....	78
Figure III.9: Circuit équivalent du montage de spectroscopie d'impédance.....	79
Figure III.10: Détermination de la valeur de la résistance R par le logiciel Zview.....	80
Figure IV.1: Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement de l'élimination des phosphates...	96
Figure IV.2: Effet de la concentration initiale des phosphates sur le rendement d'élimination des phosphates.....	97
Figure IV.3: Effet du rapport molaire N/P sur le rendement d'élimination des phosphates	98
Figure IV.4: Evolution du pH de la solution avec la saumure comme source de magnésium.....	99
Figure IV.5: Evolution du pH de la solution avec l'eau de mer comme source de magnésium ..	101
Figure IV.6: Evolution du pH de la solution avec la saumure naturelle comme source de magnésium	101
Figure IV.7: Evolution du pH de la solution sous différents rapports molaires avec l'eau de mer comme source de magnésium	102
Figure IV.8: Evolution du pH de la solution sous différents rapports molaires avec la saumure comme source de magnésium.....	103
Figure IV.9: Evolution du pH de la solution sous différents rapports molaires avec la saumure naturelle comme source de magnésium.....	103

Figure IV.10: Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre de la précipitation de struvite aux différents pHs avec les trois sources de magnésium	108
Figure IV.11: Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre de la précipitation de struvite aux différents rapports molaires Mg/P avec les trois sources de	109
Figure IV.12: Rendement d'élimination des phosphates en fonction du rapport molaire Mg/P..	112
Figure IV.13: Rendement d'élimination des phosphates avec les trois sources de magnésium à pH=9 avec un rapport Mg/P = 1,5 et à pH=9,5 avec un rapport Mg/P = 1.0	113
Figure IV.14: Rendement d'élimination des phosphates en fonction du pH initial	115
Figure IV.15: Variation de l'indice de saturation en fonction du pH avec un rapport molaire Mg/P de 1 en utilisant différentes sources de magnésium	117
Figure IV.16: Variation de l'indice de saturation en fonction du pH avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 en utilisant différentes sources de magnésium	118
Figure IV.17: Variation de la masse du précipité en fonction du pH initial	119
Figure IV.18: Variation de la masse du précipité en fonction du rapport molaire Mg/P.....	120
Figure IV. 19. Diffractogrammes des rayons X des cristaux formés avec l'eau de mer comme source de magnésium	122
Figure IV. 20. Diffractogrammes des rayons X des cristaux formés avec la saumure comme source de magnésium	123
Figure IV. 21. Diffractogrammes des rayons X des cristaux formés avec la saumure naturelle comme source de magnésium.....	123
Figure IV.22. Spectres infrarouges des précipités obtenus avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 et un pH de 9,5, en utilisant différentes sources de magnésium	125
Figure IV.23: Courbes TGA et DTA du précipité de struvite obtenu à pH 9,5 avec l'eau de mer comme source de magnésium	126
Figure IV.24: Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure: a) Image MEB, b) Distribution de taille selon Image J	128
Figure IV.25: Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure naturelle : a) Image MEB, b) Distribution de taille selon Image J	139
Figure IV.26: Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure : a) spectre EDX, b) composition massique en (%).....	130
Figure IV.27: Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure naturelle : a) spectre EDX, b) composition massique en (%).....	131
Figure IV.28: Spectres d'impédance complexe	132
Figure IV.29: Spectres d'impédance complexe	133
Figure IV.30: Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique de l'échantillon.....	134

Liste des Tableau

Tableau I.1: Estimations de la longévité des réserves mondiales de phosphore.....	10
Tableau I.2: Métaux utilisés dans la précipitation chimique du phosphore dans les stations d'épuration des eaux usées.....	19
Tableau II.1: Propriétés de la struvite	29
Tableau II.2: Valeurs du produit de solubilité (Ksp) de la struvite à 25 °C rapportées dans la littérature	34
Tableau II.3: Influence du calcium sur la pureté et la taille de la struvite à partir de diverses sources d'eaux usées et selon différents chercheurs	37
Tableau II.4: Sources alternatives de magnésium utilisé pour précipiter la struvite	44
Tableau II.5: Composition des sources de magnésium.....	45
Tableau III.1: Composition de l'eau usée synthétique	67
Tableau III.2: Solides possibles de se formés en solution	84
Tableau III.3: Concentrations des espèces chimiques introduites dans Visual Minteq.....	86
Tableau III.4: Concentrations sodium introduites dans Visual Minteq	86
Tableau IV.1: Composition des sources de magnésium en g/L	90
Tableau IV.2: Composition chimique des eaux usées analysées en mg/l	94
Tableau IV.3: Composition des eaux usées synthétiques appliquée dans des études de précipitation de struvite	95
Tableau IV.4: Variation du temps d'induction (minutes) de la solution en fonction du pH initial de la solution	105
Tableau IV.5: Variation du temps d'induction (minutes) de la solution en fonction du rapport molaire Mg/P.....	105
Tableau IV.6: Constantes de vitesse et coefficients de corrélation à différentes valeurs du pH initial.....	110
Tableau IV.7: Constantes de vitesse et coefficients de corrélation à différent rapport molaire Mg/P	111
Tableau IV.8: Evolution de la consommation des ions dans la solution.....	121

Liste des abréviations et des symboles

ADN : Acide désoxyribonucléique
AGV : Acide gras volatil
ARN : Acide ribonucléique
ATD : Analyse thermique différentielle
ATG : Analyse thermogravimétrique
ATP : Adénosine triphosphate
DBO₅ : Demande biochimique en oxygène
DCO : Demande chimique en oxygène
DCP : Phosphate de dicalcium (monetite)
DCPD : Phosphate de dicalcium dihydraté (brushite)
DRX : La diffraction des rayons X
EAO : Evènement anoxique océanique
EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique
EDX : Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X
FREEQS : FREE-ion Quotient Species, programme de spéciation chimique en solution aqueuse
GNL : Liquéfaction gaz naturel
HAP : Hydroxyapatite
MAP : Magnesium Ammonium Phosphate
MEB : Microscope à balayage électronique
OCP : Phosphate d'octacalcium
PH : Potentiel hydrogène
PHB : Poly hydroxybutyrates
PKs : Produit de Solubilité
POA : Organismes accumulateurs de phosphore
SI : Indice de saturation
STEP : Station d'épuration
TCP : Phosphate tricalcique (whitelockite)
USGC : United states Geological Survey
Z : Impédance

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations et des symboles	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : LE PHOSPHORE DANS LES EAUX	
I.1. Introduction	6
I.2. Cycle du phosphore.....	6
I.3. Pénurie mondiale de phosphore.....	7
I.4. Les eaux usées une ressource de phosphore	14
I.4.1. Origines du phosphore dans les eaux usées	14
I.4.2. Formes de phosphore dans les eaux usées	14
I.4.3. Gestion des flux de phosphore dans les stations de traitement des eaux usées	16
I.4.3.1. Elimination chimique du phosphore	17
I.4.3.2. Elimination biologique du phosphore.....	20
I.4.3.3. Récupération du phosphore dans les eaux usées municipales	23
I.5. Conclusion	24
Références bibliographiques	24
CHAPITRE II : PRECIPITATION DE LA STRUVITE DANS LES EAUX	
II.1. Introduction	29
II.2. Caractéristiques de la struvite.....	29
II.3. Mécanisme de formation de la struvite.....	30
II.3.1. La nucléation	30
II.3.2. La croissance	31
II.3.3. L'agglomération	32
II.4. Paramètres thermodynamiques de la cristallisation de la struvite	33
II.4.1. Définition du produit de solubilité.....	33
II.4.2. La sursaturation	34
II.5. Influence de la composition minérale du milieu.....	36
II.5.1. Influence de la force ionique	36
II.5.2. Influence du calcium	36
II.5.3. Influence de la présence d'autres ions en solution	39
II.5.4. Influence du magnésium.....	40
II.5.5. Influence de la matière organique	45
II.5.6. Influence de la température	45
II.5.7. Influence de l'agitation	46
II.5.8. Influence de l'ensemencement	47
II.5.9. Influence du pH	48

II.6. Technologies de déphosphatation par précipitation de la struvite.....	49
II.6.1. Procédé d'échange sélectif d'ions : technologie RIM-NUT	49
II.6.2. Procédés bioélectrochimique	50
II.6.3. Les réacteurs à cuve agitée	52
II.6.4. Les réacteurs à lit fluidisé	53
II.6.5. Procédés de séparation membranaire.....	54
II.7. Conclusion	55
Références bibliographiques	56

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction	64
III.2. Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite en cuve agitée	64
III.2.1. Principe de base.....	64
III.2.2. Description du dispositif expérimental	65
III.3. Choix des paramètres expérimentaux	66
III.3.1. Composition de l'eau usée synthétique	67
III.3.2. Sources de magnésium	67
III.4. Les méthodes d'analyse.....	69
III.4.1. Mesure de pH	69
III.4.2. Dosage des phosphates.....	69
III.4.3. Dosage de l'ammonium l'ammonium.....	71
III.4.4. Dosage Complexométrique du Magnésium et du calcium et du magnésium	72
III.4.5. Analyse par spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier	74
III.4.6. Analyse par microscopie électronique à balayage	75
III.4.7. Analyse par diffraction des rayons X.....	75
III.4.8. Analyse thermogravimétrique	76
III.4.9. L'analyse de la distribution de taille.....	77
III.5. Etude de la conductivité ionique	78
III.6. Modélisation chimique	81
III.6.1. Configuration de Visual MINTEQ 3.0 et révision du modèle	83
III.6.2. Hypothèses du modèle	84
III.6.3. Procédure de la modélisation	85
Références bibliographiques	87

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction	90
IV.2. La composition des sources de magnésium	90
IV.3. Etude préliminaire.....	92
IV.3.1. Température	92
IV.3.2. Composition de l'eau usée synthétique.....	92
IV.3.3. Agitation.....	95
IV.3.4. Concentration initiale en phosphates	96
IV.3.5. Rapport molaire Azote/Phosphore	97
IV.4. Etude de l'évolution du pH de la solution.....	99
IV.4.1. Evolution du pH en fonction du pH initial de la solution	99
IV.4.2. Evolution du pH en fonction du rapport molaire Mg/P	102
IV.5. Effet du pH initial de la solution et le rapport molaire Mg/P sur le temps d'induction.....	104
IV.6. Etude de la cinétique de formation de la struvite.....	105

IV.7. Evolution du rendement d'élimination des phosphates par précipitation	111
IV.7.1. En fonction du rapport molaire Mg/P	111
IV.7.2. En fonction du pH	114
IV.8. Résultats de la modélisation par Visual Minteq.....	115
IV.9. Résultats d'analyses des phases solides séparées après précipitation des phosphates.....	119
IV.9.1. Variation de la masse des précipités obtenus.....	119
IV.9.2 Résultats d'analyse par DRX	121
IV.9.3. Résultats d'analyses des précipités par infrarouge	125
IV.9.4. Résultats d'analyses thermogravimétriques.....	125
IV.9.5. Résultats d'analyse des précipités par MEB et EDX.....	127
IV.9.6. Résultats de l'étude de la conductivité ionique.....	132
IV.10. Conclusion	135
Références bibliographiques	136
CONCLUSION GENERALE	141

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la combinaison de la croissance démographique mondiale, de l'urbanisation accélérée et de l'industrialisation a profondément bouleversé les équilibres naturels [1]. Ces transformations ont entraîné une augmentation significative de la demande en ressources naturelles, souvent exploitées de manière non durable, contribuant ainsi à leur épuisement progressif [2]. Parallèlement, les activités anthropiques ont engendré une dégradation généralisée de l'environnement, se manifestant notamment par la pollution des milieux récepteurs, la détérioration de la qualité des eaux et la perturbation des cycles biogéochimiques [3]. Ces pressions multiples compromettent non seulement la résilience des écosystèmes, mais également la sécurité environnementale à long terme. Dans ce contexte, le développement de solutions durables visant à réduire la charge polluante des effluents et à valoriser les éléments nutritifs, revêt une importance stratégique tant sur le plan environnemental qu'économique [4].

Parmi les nombreuses formes de pollution résultant des activités humaines, la contamination des eaux par les phosphates constitue une problématique environnementale majeure. Ces composés, principalement issus des effluents domestiques, industriels et agricoles, sont en grande partie responsables de l'eutrophisation des milieux aquatiques, un phénomène qui se traduit par une prolifération excessive d'algues, une diminution de la teneur en oxygène dissous, et une altération de la biodiversité aquatique [5]. Outre leurs effets écologiques néfastes, les phosphates présentent également un enjeu stratégique en tant que ressource non renouvelable. Le phosphore, élément indispensable à la croissance des plantes et donc à la production agricole mondiale, est essentiellement extrait de gisements de phosphate naturel, dont les réserves sont géographiquement concentrées et en voie d'épuisement. Une crise d'approvisionnement en phosphore aurait des répercussions graves sur la sécurité alimentaire planétaire, exacerbant les tensions géopolitiques autour de son commerce, tout en compromettant les capacités de production agricole des générations futures. Cette double problématique souligne la nécessité de mettre en œuvre des approches innovantes et durables pour la récupération et la réutilisation du phosphore, notamment à partir des eaux usées. [6,7]

Dans ce contexte, la précipitation de la struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) s'impose comme une technologie particulièrement prometteuse pour répondre simultanément aux défis

environnementaux et économiques liés à la gestion du phosphore [8] [9]. Ce procédé repose sur la cristallisation contrôlée du phosphate en présence d'ions magnésium et ammonium, permettant ainsi de le séparer efficacement des eaux usées sous forme d'un solide cristallin [10][11]. La struvite ainsi formée présente des propriétés agronomiques intéressantes, notamment une libération lente et progressive des nutriments, ce qui en fait un engrais à haute valeur ajoutée pour l'agriculture [12][13]. Sur le plan industriel, la précipitation de la struvite s'inscrit pleinement dans les principes de l'économie circulaire, en transformant un polluant en ressource valorisable [14]. Toutefois, la mise en œuvre efficace de cette technologie repose sur une compréhension des paramètres influençant le processus, tels que le pH, les rapports molaires entre les réactifs, la température susceptibles d'inhiber la cristallisation [15]. Dans cette optique, la modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel Visual MINTEQ s'avère un outil précieux pour prédire le comportement du système et identifier les conditions favorables à la formation de la struvite.

Ce travail s'inscrit dans une approche de valorisation durable des phosphates issus des eaux usées, en se focalisant sur l'étude des conditions optimales de précipitation de la struvite. Dans cette perspective, l'outil de modélisation thermodynamique Visual MINTEQ a été mobilisé afin de simuler les équilibres chimiques, en complément des investigations expérimentales. Afin de répondre à cette problématique, la thèse s'articule autour de quatre principaux chapitres. Le premier chapitre explore la problématique des phosphates à travers une étude du cycle biogéochimique du phosphore et de son rôle dans les écosystèmes naturels. Il décrit les formes du phosphore dans les eaux usées, ainsi que son implication dans le phénomène d'eutrophisation. En plus, il présente les principales méthodes de traitement et de récupération du phosphore, en soulignant les enjeux environnementaux et économiques liés à la préservation de cette ressource stratégique

Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique sur les travaux de différents auteurs de la littérature se rapportant à l'étude de la précipitation de struvite, ainsi qu'un rappel sur l'influence des paramètres opératoires à la précipitation de struvite.

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

Introduction générale

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux de la précipitation de la struvite, en analysant l'influence des paramètres opératoires. Les résultats obtenus sont comparés aux prédictions de Visual MINTEQ pour vérifier la précision des conditions favorables à la cristallisation. Les solides formés ont été caractérisés afin de confirmer leur nature et leur pureté. Cette comparaison permet de valider les conditions optimales et d'évaluer l'efficacité du procédé dans la récupération du phosphore.

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

..

Références bibliographiques

- [1] Brahim, A., & Chafi, A. (2014). Etude écotoxicologique de l'oued Za et de son affluent Oued Tizeghrane (Basse Moulouya, Maroc Oriental)[Ecotoxicological study of Oued Za and its tributary Oued Tizeghrane (Lower Moulouya, Eastern Morocco)]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(5), 1671-1682.
- [2] Bansard, J., & Schröder, M. (2021). L'exploitation durable des ressources naturelles: Le défi de la gouvernance, ' '. International Institute for Sustainable Development, 2021-04.
- [3] Branchet, P. (2018). Caractérisation de l'impact des activités humaines sur la qualité de la ressource en eau en milieu urbain sub-saharien: étude de la contamination du bassin versant de la Méfou (Région Centre du Cameroun) par les pesticides et les résidus pharmaceutiques (Doctoral dissertation, IMT-MINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom).
- [4] Aubry, C. Valorisation agricole des déchets domestiques et industriels dans les agro-systèmes en Afrique de l'Ouest et à Madagascar.
- [5] Capblancq, J., & Décamps, H. (2002). L'eutrophisation des eaux continentales: questions à propos d'un processus complexe. *Nature Sciences Sociétés*, 10(2), 6-17.
- [6] Souidi, R. (2021). Récupération du phosphore à partir des eaux usées sous la forme de vivianite en utilisant la méthode d'électrocoagulation (Doctoral dissertation, Université Laval).
- [7] Dourmad, J. Y., Boudon, A., & Narcy, A. (2020). Le phosphore dans les systèmes d'élevage. *INRAE Productions Animales*, 33(1), 31-40.
- [8] Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, H. M., Munir, T., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019). Phosphorous recovery through struvite crystallization: challenges for future design. *Science of the total Environment*, 648, 1244-1256.
- [9] Muryantoa, S., Bayusenob, A. P., & Supriyoc, E. Precipitation of struvite: a feasible approach for scale prevention and nutrient recovery from wastewater. In 9th Regional Symposium on Chemical Engineering, Bali, Indonesia.
- [10] Sultana, R., & Greenlee, L. F. (2023). The implications of pulsating anode potential on the electrochemical recovery of phosphate as magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite). *Chemical Engineering Journal*, 141522.
- [11] Mitani, Y., Sakai, Y., Mishina, F. & Ishiduka, S. Struvite recovery from wastewater having low phosphate concentration. *J.of Wat. &Envir.tech*1, 13–18 (2003).
- [12] Katak, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142-156.
- [13] Kekedy-Nagy, L., Abolhassani, M., Perez Bakovic, S. I., Anari, Z., Moore II, J. P., Pollet, B. G., & Greenlee, L. F. (2020). Electroless production of fertilizer (struvite) and hydrogen from synthetic agricultural wastewaters. *Journal of the American Chemical Society*, 142(44), 18844-18858.

[14] Beaudry, P.-L. (2011). L'assainissement écologique des eaux usées domestiques : Scénario d'aménagement type pour les résidences isolées de pays développés nordiques [Mémoire de maîtrise, Université de Montréal]. Papyrus. <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/5989>

[15] Kumari, S., Jose, S., Tyagi, M., & Jagadevan, S. (2020). A holistic and sustainable approach for recovery of phosphorus via struvite crystallization from synthetic distillery wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 254, 120037.

Synthèse bibliographique

Chapitre 1

Le phosphore dans les eaux

I.1. Introduction

Le phosphore (P) est un élément essentiel à la vie découvert par Hennig Brandt [1], il se présente sous forme d'un grand nombre d'espèces chimiques, une brique essentielle du développement de tous les organismes vivants [2]. Chez les humains et les animaux, le phosphore est un élément constitutif de l'ADN et de l'ARN, nécessaire au stockage et au transport d'énergie sous forme d'ATP, ainsi qu'à la structure des parois cellulaires. De plus, il est impliqué dans de nombreuses réactions métaboliques en tant que composant clé des enzymes et des réactions biochimiques, jouant ainsi un rôle vital dans la régulation des processus cellulaires [3] [4].

Le phosphore est également essentiel pour la croissance des plantes et la formation des os et des dents chez tous les vertébrés. Environ 20 % du squelette humain et des dents sont composés de phosphate de calcium, et le corps humain moyen contient environ 650 grammes de phosphore [5].

I.2. Cycle du phosphore

A l'état naturel, le phosphore se trouve sur Terre dans cinq sources primaires :

- Les roches volcaniques et sédimentaires,
- Le sol,
- La biosphère,
- Les eaux continentales (dont les sédiments),
- Les eaux océaniques (dont les sédiments) [6].

Le phosphore du sol, en l'absence d'apport anthropique, provient de l'altération physique et chimique des roches et notamment de la dissolution des phosphates de calcium, de fer et d'aluminium [7] (Figure I.1).

Une fois les ions phosphates absorbés par les plantes autotrophes, le phosphore est incorporé dans les organismes vivants, et se propage ensuite dans la biosphère par le biais de la chaîne alimentaire, suite à la consommation des plantes par les animaux, puis des animaux entre eux.

Une partie est retournée au sol à partir des excréments des animaux et de la matière organique morte. Une autre partie rejoint le milieu marin pour être utilisée par les organismes benthiques et le plancton et enfin se déposer au fond de l'océan sous forme d'organismes morts ou de particules pour s'intégrer aux sédiments, le phosphore entre alors dans son cycle long : il faudra des millions d'années pour que ce phosphore sédimenté se transforme en roches phosphatées qui, seront ramenées à la surface lorsqu'elles seront soumises aux mouvements

tectoniques, permettront au phosphore d'être à nouveau rendu disponible pour le monde vivant[8] .

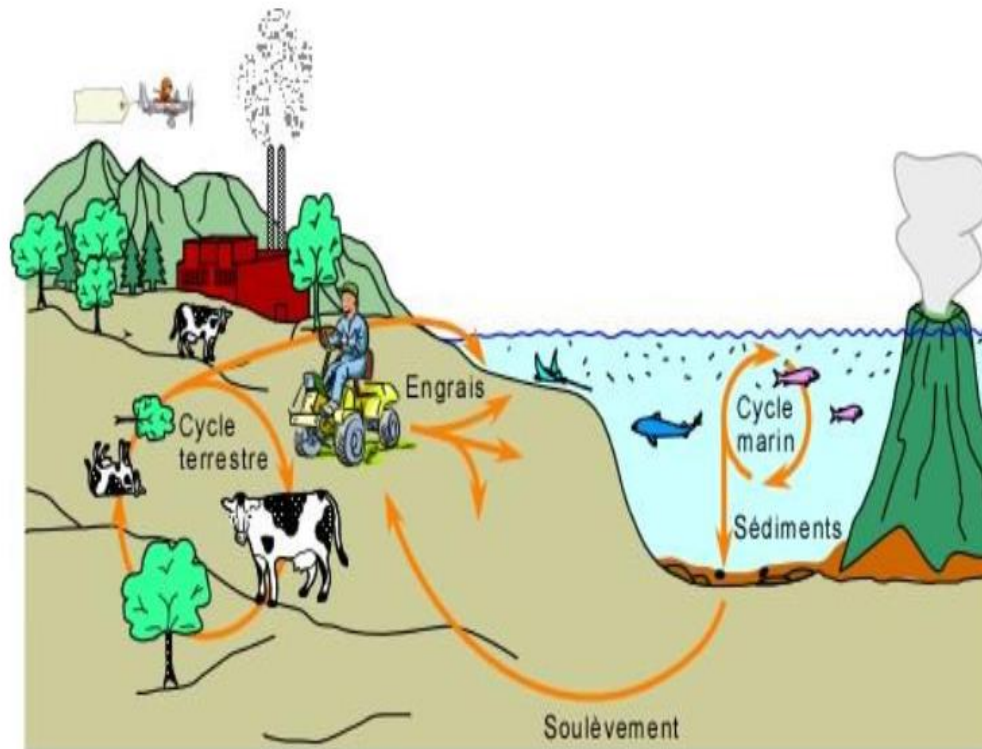


Figure I.1. Cycle du phosphore dans l'environnement [9]

I.3. Pénurie mondiale de phosphore et pollution

Le phosphore est le 11^{ème} élément par ordre d'abondance dans la lithosphère [10]. Cependant, sa disponibilité pour les plantes est limitée en raison de sa faible solubilité et de son affinité à se fixer aux particules du sol (oxydes, hydroxydes métalliques, argiles), ce qui rend difficile son absorption par les plantes [11]. Ce phénomène a longtemps été un défi pour l'agriculture, limitant la productivité des écosystèmes terrestres. Cependant, en 1845, un tournant majeur s'est produit avec la commercialisation, pour la première fois, des phosphates naturels transformés comme engrais en Angleterre [12]. Cette avancée a été une véritable révolution, connue sous le nom de "révolution verte", car elle a permis d'augmenter considérablement les rendements agricoles en fournissant une source plus accessible de phosphore aux plantes. Cette innovation a eu un impact profond sur l'agriculture mondiale, stimulant la croissance des cultures et la sécurité alimentaire à l'échelle mondiale. Au fil des années, cette demande a connu une croissance exponentielle, stimulée par la nécessité d'augmenter les rendements agricoles pour répondre aux besoins alimentaires d'une

population mondiale en expansion, plus particulièrement en Europe occidentale et aux États-Unis [13].

En 2019, il a été estimé que la consommation mondiale de phosphore atteignait environ 47 millions de tonnes de pentoxyde de phosphore (P_2O_5), selon les données de l'United States Geological Survey (USGS). Cela souligne l'importance croissante du phosphore dans l'économie mondiale et son rôle essentiel dans la sécurité alimentaire à l'échelle planétaire [14].

Bien que la production d'engrais constitue la principale utilisation du phosphore, représentant environ 90 % de son application, selon Cordell et White en (2013) [15], d'autres applications existent également, notamment :

- Dans les détergents, on l'utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 .
- Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois le P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation.
- En métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion.
- En chimie et dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes...).
- Il est aussi utilisé dans des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries...
- Les évolutions récentes dans l'industrie des phosphates concernent principalement le secteur médical de haute technologie, notamment celui des biomatériaux. Des recherches sont en cours pour développer des biocéramiques à base d'apatite ainsi que des polymères enrichis en apatites, destinés à la fabrication d'implants osseux ou dentaires. Par ailleurs, grâce à leurs propriétés de dispersion, les phosphates trouvent des applications variées dans de nombreuses industries, facilitant la séparation ou l'assemblage de liquides et de particules solides de très petite taille [16].

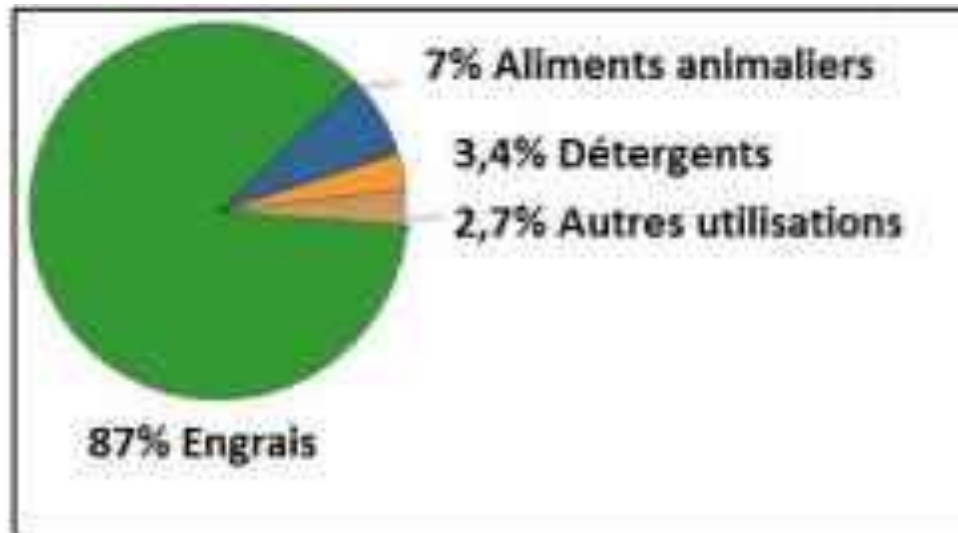


Figure I.2. Domaines d'utilisation du phosphore [17].

La principale source du phosphore utilisé dans ces secteurs industriels est toutefois une ressource non renouvelable à l'échelle du temps humain inégalement répartie dans le monde. U.S.G.S en 2020 a estimé que les réserves des phosphates sont de 69 000 millions de tonnes en 2019 avec un taux de 72 % d'entre eux localisés au Maroc et au Sahara Occidentale (Figure I.3). La Chine représente la deuxième réserve mondiale en phosphore avec un pourcentage de 5,3% [14].

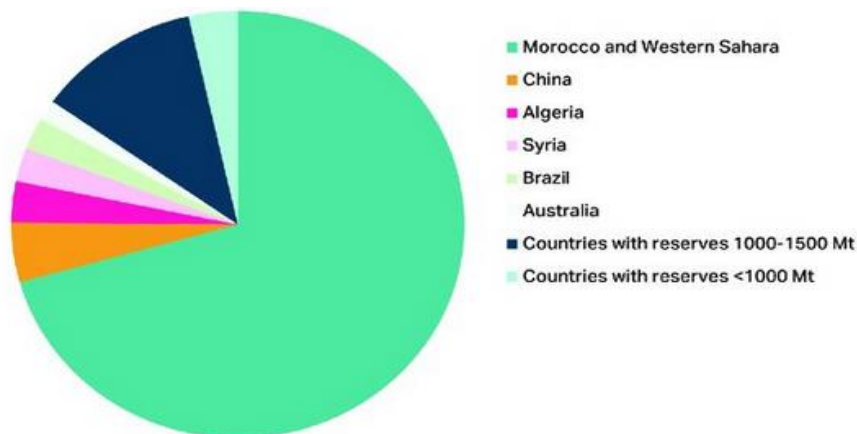


Figure I.3. Réserves du phosphore dans le monde [18]

La capacité de production de phosphate dans le monde est passée de 218 Mt en 2014 à 263 Mt en 2017 pour revenir à 240Mt en 2019. Cordell et al ont affirmé que le taux de production des réserves de phosphate économiquement disponibles atteindra un sommet entre 2030 et 2040, après quoi la demande dépassera l'offre, ce qui entraînera une pénurie mondiale de phosphore [15]. Au rythme actuel de l'exploitation minière, les réserves actuelles de roches phosphatées seraient complètement épuisées dans une période de 100 à 400 ans (Tableau I.1), selon

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

- Les ressources en phosphore sont limitées et diminuent en qualité et en accessibilité
- L'augmentation de la population mondiale, particulièrement aux endroits où le sol est pauvre, qui aura besoin d'augmenter ses rendements à l'hectare et donc sa consommation de phosphore sous forme d'engrais
- La pression pour éliminer les métaux lourds de tous les produits à base de phosphore (même les engrais) dérivé de roches extraites dans les mines va entraîner une augmentation du prix d'extraction [19].

Contrairement à de nombreuses autres substances minérales pour lesquelles les avancées technologiques ont permis de trouver des substituts, les phosphates constituent à l'heure actuelle une substance minérale non renouvelable et n'a aucun substitut. Etant donné ces circonstances, les phosphates vont devenir une ressource critique et dans un contexte de démographie et de besoins alimentaires en forte croissance.

Tableau I.1 : Estimations de la longévité des réserves mondiales de phosphore

Référence	Durée (ans)	Hypothèses
(McDowell et al., 2024) [20]	454	L'estimation repose sur le maintien de niveaux optimaux de phosphore dans le sol sans réserve supplémentaires.
Rosemarin et al., 2011[21]	172	Cette estimation prend en compte une augmentation annuelle de 1 % de la demande en phosphore jusqu'à 2050.
Smit 2009 [22] Vaccari 2009[23] Cordell 2009 [15]	99	Sur la base de la capacité et des réserves mondiales actuelles de phosphate.

En plus de l'épuisement des ressources naturelles du phosphore, l'utilisation de ce minéral a profondément déséquilibré le cycle du phosphore par l'introduction des quantités beaucoup

plus grande de phosphore dans la biosphère et dans les sols, avec pour but essentiel d'accroître la productivité de la biomasse (surtout l'alimentation). Malheureusement, ce cycle se caractérise par d'énormes pertes : seul un cinquième du phosphore miné se retrouve dans le produit agricole selon Cordell et al en 2009 [15]. Si on ajoute le fait que le phosphore contenu dans l'alimentation est la plupart du temps rejeté dans l'eau par le biais des urines et des selles, c'est au total 90 % du phosphore qui entre dans le système agro-alimentaire (via les engrais et les effluents d'élevage) qui est perdu est dissipé par érosion et ruissellement vers les milieux aquatiques tout au long du processus de production et de consommation.

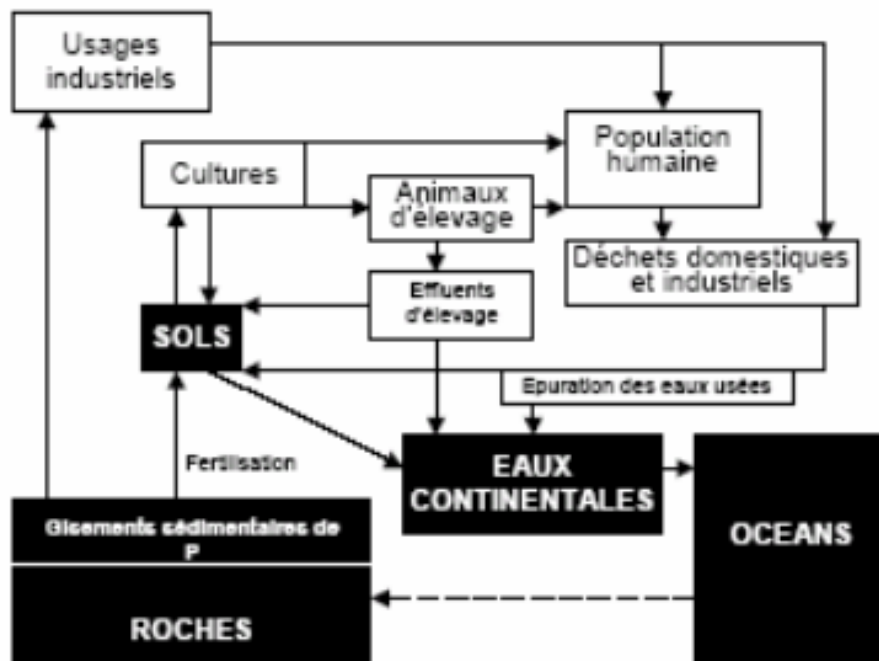


Figure I.4. Cycle du phosphore après intervention de l'Homme [24]

Or la dispersion des phosphates est particulièrement problématique en milieu aquatique, avec pour conséquence leur eutrophisation, en particulier lorsque l'excès de phosphore est associé à une température élevée, un écoulement lent et la présence en excès de nutriments.

En effet, le phosphore étant un élément nutritif limitant pour les organismes vivants, un enrichissement localisé de la teneur en phosphore des eaux de surface peut conduire à la prolifération d'algues, diminue l'oxygène dissous, perturbe la qualité de l'eau et réduit la biodiversité dans les écosystèmes aquatiques. De plus, le développement excessif d'algues croit la turbidité des eaux de surface, modifie leur couleur et peut être source d'odeurs nauséabondes. Il s'opère également un appauvrissement du nombre d'espèces de poissons. La prolifération des algues filamenteuses et l'envahissement du milieu aquatique par les plantes aquatiques peuvent également nuire l'alimentation en eau des municipalités et des industries

en bouchant les filtres qui protègent les conduites d'eau. La détérioration de la qualité générale de l'eau brute d'approvisionnement et l'apparition de certains types d'algues peut aussi compliquer le traitement de l'eau afin de la rendre potable et affecter ses propriétés organoleptiques [25].

Dans les océans, l'enrichissement du milieu en phosphore a des impacts pour le moins préoccupants puisqu'il entraîne une diminution de l'oxygène dissous. Apparaissent alors, localement, des environnements anoxiques (littéralement « privés d'oxygène »), également appelés « zones mortes ». Ces dernières sont aujourd'hui présentes dans plusieurs points du globe, notamment la Mer Noire, la Mer Morte mais aussi de nombreuses zones des côtes océaniques européenne, nord-américaine et asiatique. La généralisation du phénomène pourrait entraîner un événement anoxique océanique (EAO), c'est à dire une baisse de la concentration en dioxygène à très grande échelle dans les océans, avec comme conséquence l'effondrement d'une part importante de la vie océanique. Le dernier EAO a eu lieu lors de la phase Paléocène-Eocène, il y a plus de 50 millions d'années, mais les tendances actuelles laissent penser qu'un tel événement pourrait à nouveau être en préparation, du fait cette fois-ci des activités humaines [26].

Pour faire face à cette situation, il est essentiel de mettre en place des politiques internationales et des cadres de suivi afin de relever les défis liés à la gestion du phosphore à l'échelle mondiale. Il est impératif de réduire l'utilisation excessive de ce précieux élément dans divers secteurs, notamment l'agriculture et l'industrie, en mettant en place des stratégies pour réduire notre dépendance au phosphore d'origine fossile et en encourageant le recyclage des déchets contenant du phosphore tels que l'urine et les déchets alimentaires, pour réduire les pressions sur les ressources naturelles et minimiser les impacts environnementaux associés à son extraction et à son utilisation. Ces mesures sont cruciales pour garantir une gestion durable du phosphore et maintenir l'équilibre des écosystèmes terrestres et aquatiques. Cordell et White en 2013 [27] ont présenté un exemple illustrant comment un ensemble de mesures durables aidera à faire face à la demande croissante du phosphore (Figure I.5)

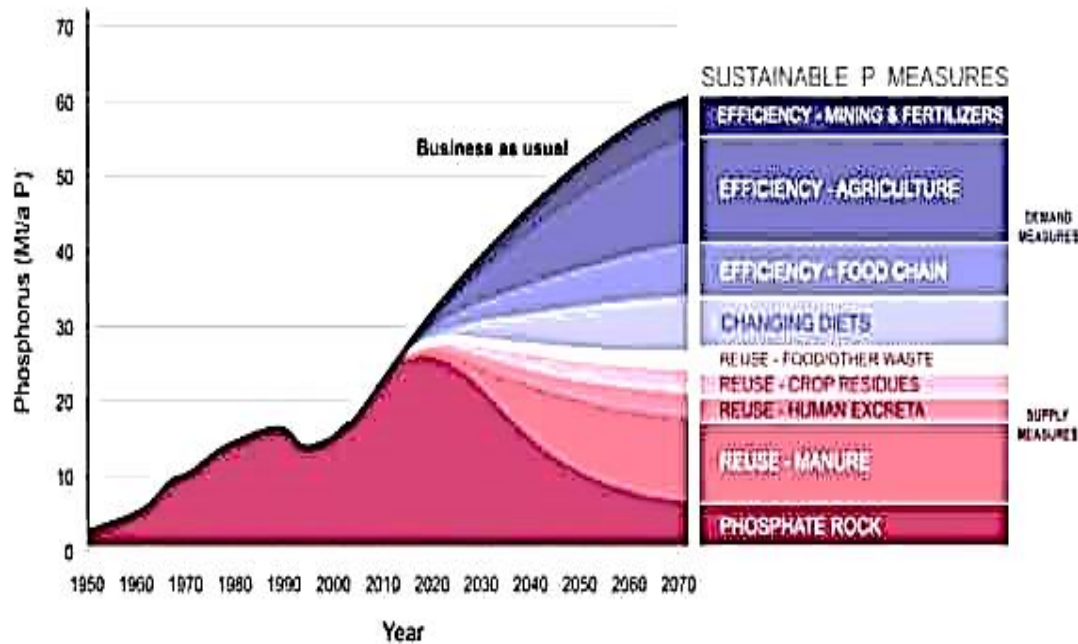


Figure I.5. Évolution de la demande en phosphore et impact des mesures durables sur la consommation future

La figure I.5 permet de constater que le recyclage du phosphore des eaux usées constitue un élément indispensable pour garantir un avenir durable en matière de phosphore car, elle génère une quantité significative de P par an pouvant, potentiellement être récupéré et réutilisé. Williams et al indiquent que ~15% de la demande en engrais phosphatés peut être satisfaite en récupérant les phosphates des stations d'épuration. En effet, Seul 6 % du phosphore (P) d'origine alimentaire est retenu dans le corps humain au cours de la croissance, et il n'y a pas de rétention nette une fois que le corps est complètement développé. Par conséquent, à 1,2 g/(personne-jour), la population mondiale excréterait 3 millions de tonnes de phosphore par an dans l'urine et les fèces. La récupération de ce phosphore gaspillé est essentielle compte tenu de la diminution des ressources en phosphore, de la demande croissante d'engrais et des répercussions environnementales des rejets de phosphore dans l'environnement qui continueront d'augmenter, principalement, à cause du nombre croissant d'habitants raccordés aux systèmes d'assainissement selon les estimations de van Puijenbroek et al [28]. Par conséquent, la mise en œuvre de processus de récupération du phosphore, sera nécessaire, dans un avenir proche pour toutes les stations d'épuration des eaux usées.

I.4. Les eaux usées une ressource de phosphore

I.4.1. Origines du phosphore dans les eaux usées

Le phosphore pénètre dans les installations de traitement des eaux usées municipales à la fois par des sources domestiques et industrielles. Les contributions domestiques proviennent des déchets humains et des détergents. La charge est estimée à 0,60 kg de P par habitant et par an pour les déchets humains, à 0,30 kg de P par habitant et par an pour les détergents à lessive, et à 0,10 kg de P par habitant et par an pour d'autres produits de nettoyage domestiques.

De plus, d'autres types de déchets, comme les eaux usées d'élevage, les lixiviats de décharge et les effluents issus de la digestion anaérobie des boues de station d'épuration, contiennent des concentrations de phosphate allant de 43,9 à 293 mg/l.

Les rejets de phosphore dans les eaux usées peuvent, également, provenir de l'industrie alimentaire et textile ainsi que des usines de traitement de surface. La contribution industrielle et commerciale aux charges de phosphore dans les eaux usées municipales peut varier dans une large mesure en fonction des situations locales et se situe dans une fourchette de 10 à 40 %[29].

I.4.2. Formes de phosphore dans les eaux usées

Le phosphore présent en entrée de STEP et pouvant se retrouver dans les milieux aquatiques par ce chemin est classé en fonction de trois caractéristiques majeures : (1) la taille, (2) la nature et (3) la réactivité (voir figure I.6). En termes de taille, deux formes peuvent être différenciées : le phosphore dissous et le phosphore particulaire.

- Le phosphore est qualifié de soluble (P-soluble) lorsqu'il n'est pas retenu par un filtre dont les pores de taille de 0,45 μm .
- Le phosphore particulaire ($> 0,45 \mu\text{m}$) englobe toutes les formes de phosphore, minérales ou organiques, liées aux minéraux, à divers débris ou incorporées dans les organismes. Le transfert de phosphore par ruissellement se fait principalement sous forme particulaire.

Le phosphore peut également être classé en phosphore minéral ou inorganique et en phosphore organique.

- Le phosphore organique est constitué de molécules contenant des liaisons C-O-P et C-P.
- Le phosphore inorganique est sous forme dissoute, comme les orthophosphates et les polyphosphates, ou sous forme de particules minérales de phosphate [30].

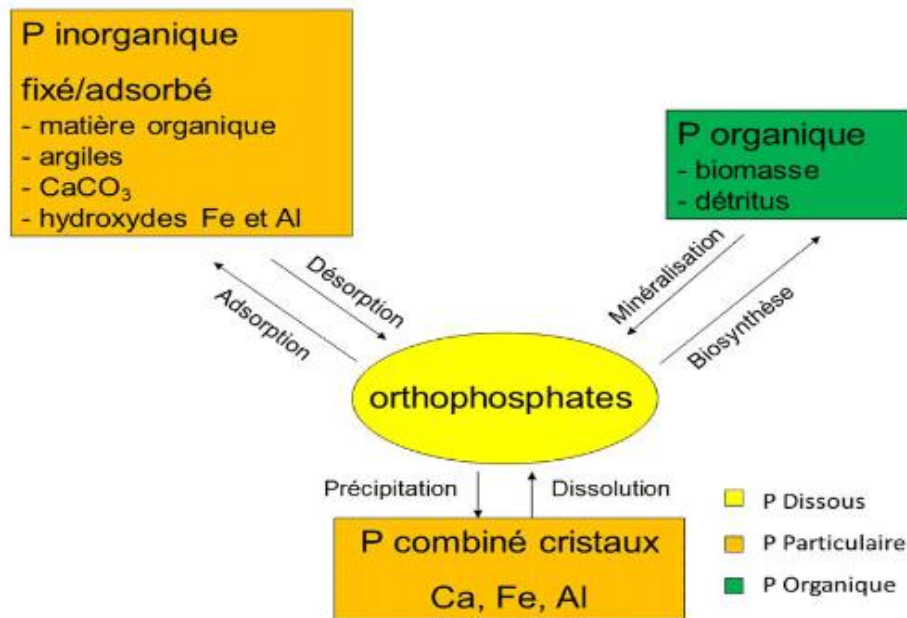


Figure I.6. Formes du phosphore et leurs interactions [31]

Aux pH rencontrés dans les eaux usées, 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 exprimées en PO_4^{3-} encore appelés ortho-phosphates (ou phosphore réactif dissous). Cette forme représente la fraction la plus importante et la plus active biologiquement et chimiquement, ce qui lui confère un rôle central dans le cycle du phosphore et les phénomènes d'eutrophisation, c'est pour cette raison que cette fraction représente la forme du phosphore que l'on cherche à éliminer en traitement de l'eau.

Accompagnant l'orthophosphate libre, les phosphates condensés, acides pyrophosphoriques et métaphosphoriques, regroupés sous le terme de polyphosphates, d'origine naturelle ou industrielle sont instables. Ces composés, très réactifs sont rapidement hydrolysés et sont présents en faibles proportions dans les eaux. 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.

Les formes particulières ont tendance à sédimenter et peuvent se présenter temporairement en suspension dans l'eau sous une fraction particulaire organique ou minérale.

La fraction organique particulaire représente l'ensemble des phosphates de la matière organique animale et végétale vivante ou en voie de dégradation (nucléotides, ADN, phospholipides membranaires, ATP, enzymes). Cette fraction peut représenter une part importante du phosphore particulaire.

La fraction inorganique particulaire désigne le phosphore minéral apatitique, le non apatitique est la forme adsorbée aux minéraux (argiles). 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 le 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 [30] [31].

I.4.3. Gestion des flux de phosphore dans les stations de traitement des eaux usées

Dans les eaux usées environ 50 % du phosphore se trouve sous forme d'orthophosphate inorganique soluble, 35 % sous forme de phosphates inorganiques complexes (polyphosphates), tels que ceux présents dans les détergents phosphatés, et 15 % sont des phosphates organiques présents dans la matière organique et le protoplasme cellulaire.

Le phosphore lié aux particules solides représente environ 11 % de la charge totale de phosphore des stations d'épuration des eaux usées et est éliminé lors du traitement primaire. Au cours du traitement secondaire, le phosphore est nécessaire dans le processus de boues activées en tant que substrat pour les micro-organismes. Les boues activées nécessitent un rapport DBO₅/P de 1:100, ce qui correspond aux exigences de tout autre processus biologique. Par conséquent, le traitement biologique peut éliminer 20 à 30 % du phosphore même sans processus spécifique de traitement du phosphore.

Néanmoins, en raison de la réglementation de plus en plus stricte visant à protéger les eaux de surface contre l'eutrophisation et sur la base des concentrations de rejet autorisées de 2 mg/l

de P (> 100 000 équivalents habitant) selon la norme algérienne, environ 50% supplémentaires de la charge de phosphore entrante doivent être éliminés [32].

Dans les installations de traitement des eaux usées classiques, le phosphore restant est principalement éliminé soit par traitement physico-chimique avec des sels métalliques, soit par le biais d'une élimination biologique du phosphore, ou encore par une combinaison des deux méthodes. Globalement, environ 90 % de la charge de phosphore entrante est ainsi intégrée dans les boues.

I.4.3.1. Élimination chimique du phosphore :

La précipitation a été d'abord utilisée pour contrôler les problèmes d'eutrophisation dans les années 1950, elle est aujourd'hui l'approche commerciale principale pour l'élimination du phosphore [33].

L'élimination du phosphore par précipitation implique cinq étapes distinctes :

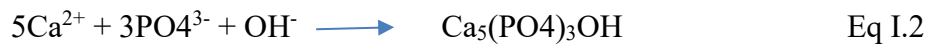
1. Dosage : mélange des sels métalliques (cations métalliques : Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) dans le flux d'eaux usées.
2. Réaction de précipitation : Formation de composés impliquant les cations métalliques, les phosphates et d'autres anions.
3. Coagulation : Déstabilisation des colloïdes présents dans les eaux usées et formation de micro-flocs.
4. Co-précipitation et floculation : Formation de macro-flocs distincts, englobant les particules en suspension, les colloïdes et le phosphore organique.
5. Séparation : Les macro-flocs sont séparés par des processus tels que la sédimentation, la filtration, la flottation ou une combinaison de ces méthodes [34].

La précipitation chimique est essentiellement un processus physico-chimique, comprenant l'ajout d'un sel métallique bivalent ou trivalent aux eaux usées, provoquant la précipitation d'un phosphate métallique insoluble qui est éliminé par sédimentation. La précipitation chimique est plus efficace aux premières étapes du processus de traitement des eaux usées lorsque la concentration de phosphore en solution est la plus élevée. Les métaux les plus adaptés sont le fer et l'aluminium, ajoutés sous forme de chlorure ferrique et ferreux, le sulfate de chlorure ferreux, le sulfate ferreux, le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium. À l'exception de ce dernier, qui est alcalin, tous les autres précipitants sont acides. Des

composés de phosphate tels que FePO_4 et AlPO_4 , ayant un produit de solubilité très faible ($\text{PK}_s \sim 22$), seront formés. Bien que le fer et l'aluminium ont presque le même effet, le pH optimal pour le fer est légèrement plus bas que celui pour l'aluminium (Tableau I.2). Les sels de fer sont souvent préférés en raison de leur coût plus bas, en plus les floccs de fer ont une densité plus élevée, sont plus compacts et plus résistants au cisaillement que les floccs d'aluminium. Ces propriétés influent sur le processus de séparation. Avec les deux ions métalliques, des concentrations d'effluent en $\text{PO}_4^{3-}\text{P} \leq 0,1 \text{ mg/l}$ peuvent être atteintes si le dosage est suffisamment élevé [34].



Le calcium peut également être utilisé pour précipiter le phosphate de calcium, suivant la réaction suivante :



Le tableau I.2 présente les détails des trois métaux conventionnellement utilisés dans la précipitation chimique du phosphore dans les stations d'épuration des eaux usées, comprenant le pH optimal pour le processus, les précipités les plus courants formés, ainsi que les avantages et les inconvénients de l'utilisation de chaque métal.

Tableau I.2 : Les métaux utilisés dans la précipitation chimique du phosphore dans les stations d'épuration des eaux usées [33].

Élément	pH optimal	Forme précipitée la plus courante	Avantages	Inconvénients
Fe	4,5–5	Strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	<ul style="list-style-type: none"> • Relativement peu coûteux • Efficace pour la précipitation du phosphore 	<ul style="list-style-type: none"> • Précipité inutilisable comme engrais
Al	~6	Variscite ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	<ul style="list-style-type: none"> • Précipitant le plus efficace • À pH 6, un traitement biologique et une précipitation avec Al peuvent être combinés 	<ul style="list-style-type: none"> • Coûteux • Précipité inutilisable comme engrais • Doses >60 mg Al/L ont un effet toxique sur les bactéries autotrophes dans un bioréacteur à membrane — la dose doit être soigneusement contrôlée
Ca	>10,5	Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)	<ul style="list-style-type: none"> • Relativement peu coûteux • Les précipités Ca-P peuvent être similaires au phosphore de roche et utilisables dans l'industrie • Potentiellement utilisables comme engrais 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un pH élevé • Un pH élevé peut avoir un effet néfaste sur le traitement biologique • Une étape de neutralisation supplémentaire peut être nécessaire • Grand volume de boues générées

L'élimination du phosphore avec du calcium n'est généralement pas réalisable en raison de l'ajustement du pH avant et après la précipitation, ainsi que des problèmes opérationnels tels que la manipulation, le stockage et l'alimentation du produit chimique. De plus, la précipitation du calcium produit une quantité plus importante de boues par rapport aux sels de fer et d'aluminium [35]. Bien que l'élimination chimique soit une méthode efficace pour éliminer le phosphore des eaux usées, elle a des effets négatifs en aval. En effet, une grande quantité de boues est formée, nécessitant un traitement approprié et souvent inadaptées à la réutilisation en raison de la faible récupérabilité du phosphore et de l'incorporation possible de contaminants dans le précipité riche en phosphore [35] [36].

I.4.3.2. Elimination biologique du phosphore :

Dès les années 60, des scientifiques ont constaté que dans certaines conditions, les systèmes de boues activées peuvent absorber le phosphore. Les stations de traitement des eaux usées ont progressivement introduit l'élimination biologique du phosphore [33]. Les bactéries impliquées dans la déphosphatation biologique sont les organismes accumulateurs de phosphore (PAO), principalement pour deux raisons :

- Ils ont la capacité de stocker des quantités excessives de phosphore sous forme de polyphosphates dans leurs cellules en conditions aérobies,
- Ils sont capables d'accumuler des matières organiques lors de la phase anaérobie (voir Figure I.7) ce qui leur confère un avantage compétitif par rapport aux autres organismes aérobies ; dans des conditions aérobies, ils peuvent immédiatement commencer à utiliser les substances disponibles pour leur croissance.

Parmi les bactéries les plus étudiées dans ce processus, on trouve généralement les *Acinebacter* sp. [37]

Lorsqu'ils sont exposés à des conditions anaérobies, les PAOs commencent à utiliser leurs polyphosphates intracellulaires comme source d'énergie pour assimiler les produits de fermentation présents dans l'eau. La forme la plus utilisable de produits de fermentation pour les bactéries est celle des acides gras volatils (AGV), tels que l'acétate. Ils sont produits dans l'eau par fermentation de la matière organique dissoute (DCO soluble), qui est facilement assimilée par la biomasse. Les PAOs assimilent les AGV sous forme de polymères de carbone organique. Par exemple, l'acétate est assimilé sous forme de polyhydroxybutyrates (PHB). En même temps, les PAOs libèrent du phosphore sous forme d'orthophosphates ($\text{PO}_4\text{-P}$) avec certaines quantités de magnésium, de potassium et de calcium. Lorsque les PAOs sont soumis à des conditions aérobies, ils commencent immédiatement à utiliser la matière organique et le phosphore dans l'eau, grâce à l'énergie provenant des PHBs stockés. En plus de l'énergie, l'oxydation des PHBs fournit du carbone pour la croissance cellulaire, offrant ainsi plus d'espace pour les polyphosphates assimilés à partir des orthophosphates précédemment libérés et stockés dans les cellules bactériennes [38]. La Figure I.7, présente le principe de la déphosphatation biologique.

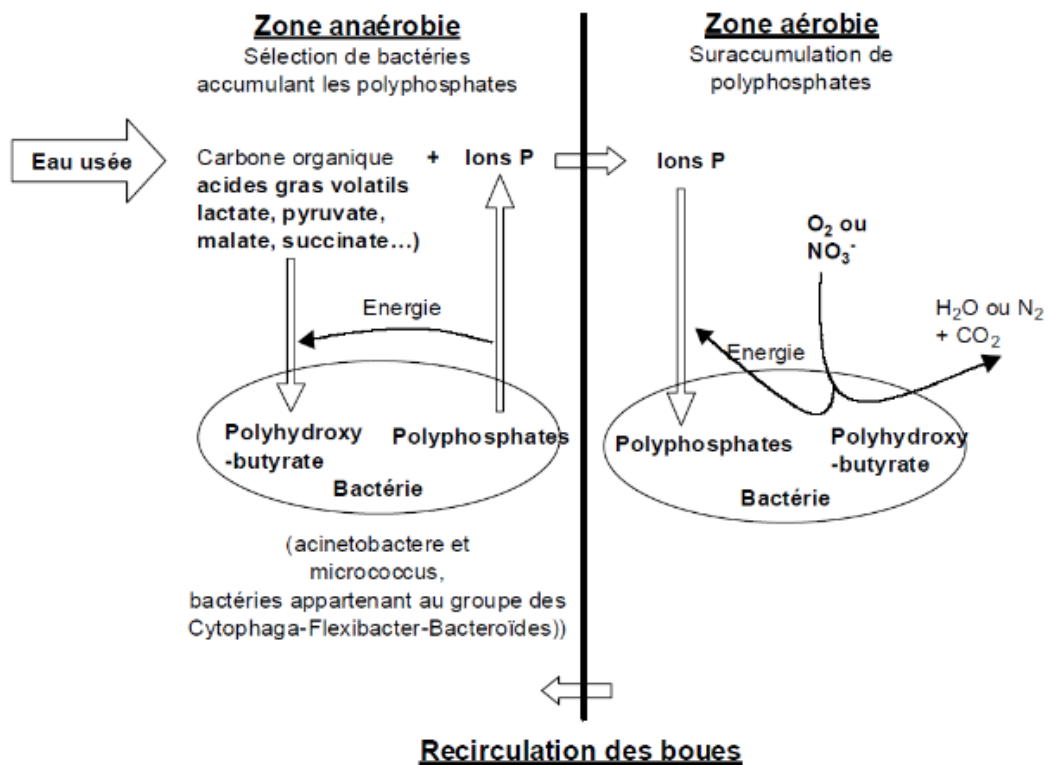


Figure I.7. Réactions biochimiques au sein d'une bactérie déphosphatante en conditions anaérobie et aérobie [38]

Dans sa forme la plus simple, dans les stations de traitement des eaux, la déphosphatation biologique peut être réalisée dans un seul bassin de boues activées où les conditions peuvent être modifiées d'aérobies à anaérobies par aération programmée. La Figure I.8 présente, à titre d'exemple, le processus A/O (anaérobie/oxique) avec une section anaérobie et une section aérobie. Des processus plus complexes peuvent comporter une section anoxique en plus de plusieurs sections aérobies et anaérobies [39].

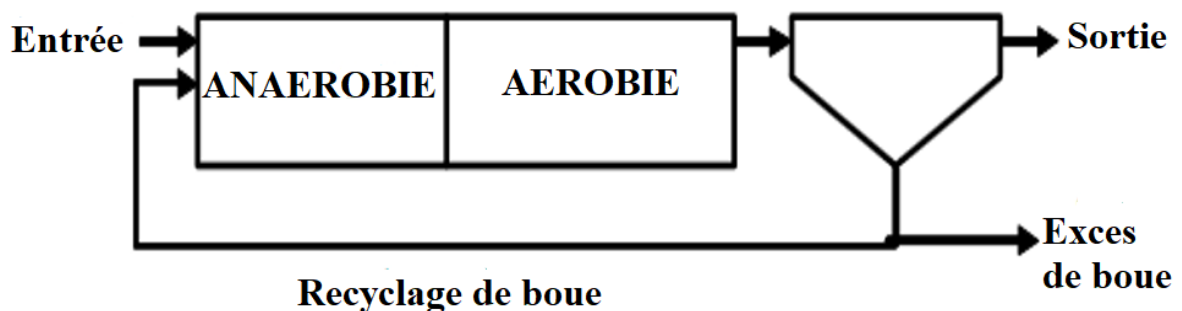


Figure I.8. Processus A/O (anaérobie/oxique) avec une section anaérobie et une section aérobie

L'élimination biologique du phosphore peut être efficace jusqu'à 80% et 85%, mais sa stabilité suscite des préoccupations en raison de diverses défaillances associées [40]. Ces problèmes sont souvent liés à la concurrence entre les organismes accumulateurs de polyphosphate et les organismes accumulateurs de glycogène pour les substrats carbonés. Le traitement biologique est également sensible aux changements dans la composition de l'influent, notamment en ce qui concerne les concentrations de carbone. Bien que l'ajout de carbone organique puisse améliorer les performances, il entraîne des coûts supplémentaires et une augmentation de l'empreinte carbone. Les processus biologiques sont considérés comme plus durables que les méthodes chimiques, mais leur efficacité peut être limitée dans des conditions environnementales spécifiques et leur mise en œuvre peut être complexe et exigeante en termes d'énergie et d'espace. Par conséquent, l'avenir du traitement biologique peut être limité aux stations d'épuration avec des contraintes géographiques, spatiales et économiques particulières [33].

Il est aussi important de noter que la précipitation par les sels d'aluminium et de fer comme le traitement biologique ne font que transférer le phosphore dissout ou particulaire vers les boues difficilement valorisables à cause de leur contamination croissante par les métaux lourds et la présence de certaines composées organiques toxiques. Les boues produites sont généralement dirigées vers des décharges, des incinérateurs ou se déposent dans les sédiments des canaux et des rivières. Le phosphore rejeté, à la fois sous forme liquide et solide, finit par contaminer les ressources en eau naturelles telles que les nappes phréatiques, les rivières et les mers [41]. Cette stratégie conduit inévitablement à l'épuisement accéléré des réserves de phosphore, des pertes de phosphore et des problèmes d'eutrophisation. Par conséquent, des techniques plus durables, telles que les techniques de récupération du phosphore pour les rejets solides et liquides, sont importantes pour boucler le cycle du phosphore dans la société humaine moderne : C'est le principe de l'assainissement écologique qui vise l'amélioration de la santé et de l'hygiène avec des technologies durable écologiquement et au niveau de l'environnement en fermant la boucle sur le cycle des matériaux, y compris le phosphore, pour arriver à produire un écosystème fermé, au lieu d'utiliser des technologies énergivores et dispendieuses [42].

I.4.3.3. Récupération du phosphore dans les eaux usées municipales et industrielles

Les techniques de récupération du phosphore développées pour le traitement des eaux usées industrielles ou municipales peuvent être appliquées à différents points du processus de traitement. Le phosphate peut être récupéré à partir de la phase liquide (1), de la phase de boues (2) et des cendres de boues incinérées (Figure I.9).

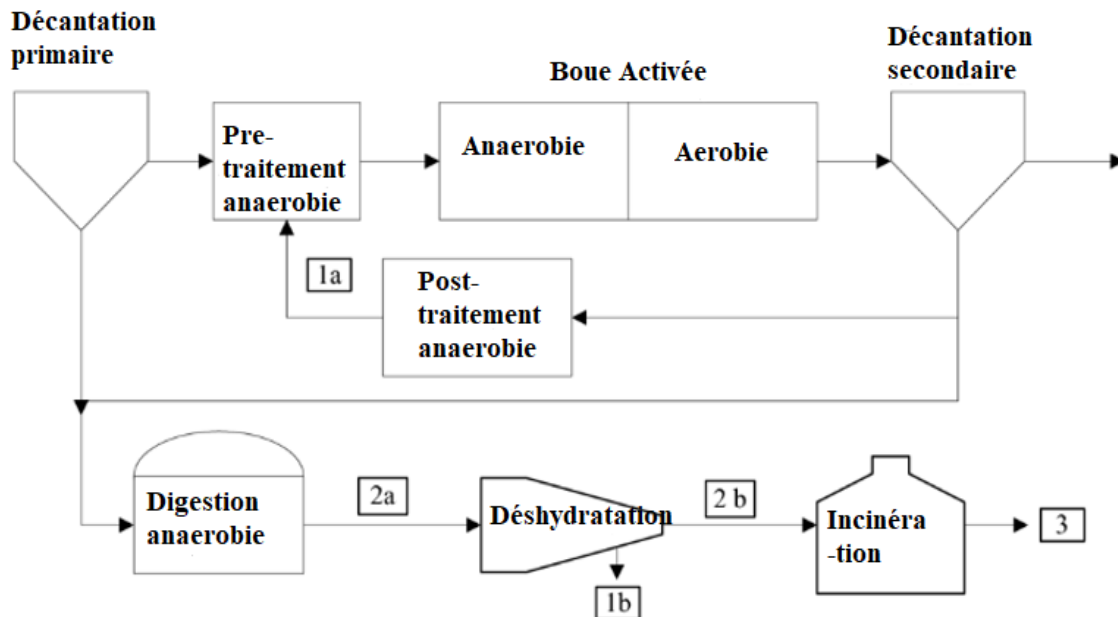


Figure I.9. Emplacements possibles pour la récupération du phosphore. 1a : flux secondaire après traitement anaérobie ; 1b : unité de déshydratation après digestion anaérobie ; 2a : boues du digesteur avant déshydratation ; 2b : boues du digesteur après déshydratation ; 3 : cendres de boues après incinération.

D'après la figure I.9, La récupération du phosphate à partir de la phase de boues, qui contient du phosphore sous forme chimiquement et/ou biologiquement liée, est réalisée sur les boues stabilisées par digestion anaérobie avant (2a) ou après (2b) l'unité de déshydratation. Pour les cendres de boues (3), où le phosphore se trouve sous sa forme la plus concentrée, des technologies chimiques humides et thermochimiques sont utilisées pour récupérer le phosphore. Les méthodes de récupération du phosphore à partir de la phase liquide sont généralement situées au niveau du processus de déphosphatation biologique, car les polyphosphates stockés dans les cellules bactériennes sont partiellement libérés à nouveau dans des conditions anaérobies, ce qui augmente significativement la teneur en phosphate dans le système de boues. Par conséquent, les flux secondaires concentrés après le traitement

anaérobie (1a) ou l'unité de déshydratation après digestion anaérobie des boues (1b) sont les meilleures options pour la récupération du phosphore où plusieurs technologies de cristallisation ont été développées et utilisées sur ces flux qui peuvent contenir de 75 à 300 mg/l P-PO₄³⁻ [43] [44].

Il est généralement admis que les processus de cristallisation peuvent récupérer le phosphore de la phase liquide soit sous forme de phosphates de calcium similaires aux roches phosphatées, soit sous forme de phosphate d'ammonium et de magnésium hexahydraté (également connu sous le nom de struvite), qui est un engrais à libération lente. Une autre forme de struvite est le K-struvite (KMgPO₄.6H₂O). Le K-struvite a une structure similaire à celle de la struvite (MgNH₄PO₄.6H₂O) ; la seule différence est le remplacement de l'ion NH₄⁺ par un ion K⁺ plus petit.

I.5. Conclusion

Le phosphore, indispensable à la vie mais problématique en excès, est un facteur majeur d'eutrophisation des milieux aquatiques. Présent en grande quantité dans les eaux usées, il nécessite une gestion rigoureuse. Les stations de traitement des eaux intègrent aujourd'hui des méthodes efficaces pour éliminer et récupérer le phosphore, contribuant ainsi à la protection de l'environnement et à la valorisation de cette ressource stratégique.

Dans cette étude, notre attention s'est portée sur la précipitation des phosphates présents dans les eaux usées sous forme de struvite. Par la suite, nous présenterons une synthèse bibliographique approfondie sur la struvite.

Référence bibliographique

- [1] Bourguinat, É. (2024). Une nouvelle pierre philosophale. *Le journal de l'école de Paris du management*, 166(2), 7-7.
- [2] Balland, P. (1999). Le phosphore. *La Houille Blanche*, (3-4), 121-131.
- [3] Xue, G., Liu, Y., & Wang, Y. (2010). Phosphorus Recovery as Struvite from the Supernatant of Anaerobic Digestion in Wastewater Treatment Plant. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 4(1), 14.
- [4] Élie, F. Notions sur les oligoéléments et minéraux en nutrition.
- [5] Childers, D. L., Corman, J., Edwards, M., & Elser, J. J. (2011). Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *Bioscience*, 61(2), 117-124.
- [6] CRESEB. (2021). *Recueil de fiches – Famille B – Phosphore*. Centre de ressources sur l'eau et les milieux aquatiques. https://www.creseb.fr/wp-content/uploads/2021/04/Recueil-Fiches_FamilleB_Phosphore_CSEB2005.pdf
- [7] Vanden Bossche, H. (1999). *Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface. Cas des boues de stations d'épuration* (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [8] Circulus. (s.d.). *Boucler les cycles des nutriments : Azote, Phosphore, Potassium et compagnie*. Circulus. <https://www.circulus-asso.fr/1-boucler-les-cycles-des-nutriments-azote-phosphore-potassium-et-compagnie>
- [9] Hafid, B. R. A. H. M. I. A. (2021). Polycopie Cours d'Ecologie Générale.
- [10] Degbe, A. K., Koriko, M., Tchegueni, S., Koledzi, K. E., Zonvide, E., Bafai, D. D., ... & Hafidi, M. (2013). Étude de la compétitivité de complexation des métaux issus des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé par les substances humiques. *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 9(1), 23-33.
- [11] Massenet, J.-Y. (s.d.). *Chimie du sol*. Consulté en avril 2025, à l'adresse <https://jymassenet-foret.fr/cours/pedologie/PEDO5.pdf>
- [12] Ivell, D. M. (2012). *Phosphate Fertilizer Production – From the 1830's to 2011 and Beyond*. *Procedia Engineering*, 46, 76–82.
- [13] Evenson, R. E., & Gollin, D. (2003). *Assessing the impact of the Green Revolution, 1960 to 2000*. *Science*, 300(5620), 758–762. <https://doi.org/10.1126/science.1078710>
- [14] U.S. Geological Survey. (2020). *Mineral Commodity Summaries 2020: Phosphate Rock*. U.S. Department of the Interior. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>

- [15] Cordell, D., & White, S. (2013). *Sustainable phosphorus measures: Strategies and technologies for achieving phosphorus security*. *Agronomy*, 3(1), 86–116. <https://doi.org/10.3390/agronomy3010086>
- [16] GUEFFAL, C. *Géochimie des métaux lourds associés aux phosphates du gisement de Kef Essenoun (Djebel Onk, NE algérien)* (Doctoral dissertation).
- [17] Table régionale de concertation minière (TRCM). (2021, mai). *Phosphore* (Fiche d'information minérale No 3). Centre d'études sur les ressources minérales (CERM), Université du Québec à Chicoutimi. https://cerm.uqac.ca/trcm/wp-content/uploads/sites/4/2021/05/FI_03_Phosphore_FINAL_MAI2021.pdf
- [18] Chalmin, E., & Simonneau, M. (2021). *Phosphorus: Reserves, resources, and uses* [Chapitre 2]. In E. Chalmin (Ed.), *Ressources minérales: enjeux et perspectives* (pp. 31–50). ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/360474349_Chapter_2_Phosphorus_reserves_resources_and_uses
- [19] Cabanes, F. (2006). *Déphosphatation des effluents: précipitation et valorisation du phosphore* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique (Toulouse)).
- [20] McDowell, R. W., Pletnyakov, P., & Haygarth, P. M. (2024). Phosphorus applications adjusted to optimal crop yields can help sustain global phosphorus reserves. *Nature Food*, 5(4), 332-339.
- [21] Rosemarin, A., Schröder, J., Dagerskog, L., Cordell, D., & Smit, B. (2010). International Fertiliser Society.
- [22] SMIT, A. (2011). Phosphorus depletion: An invisible crisis. *Access*, 13, 2013.
- [23] Vaccari, D. A. (2009). Phosphorus: a looming crisis. *Scientific American*, 300(6), 54-59.
- [24] Ouakouak, A. (2017). *Élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux* (Thèse de doctorat, Université de Biskra, Algérie). https://www.researchgate.net/publication/326942343_Elimination_du_cuivre_des_nitrates_et_des_phosphates_des_eaux_par_adsorption_sur_differeents_materiaux
- [25] Vadeboncoeur, Y., et al. (2003). *Eutrophication and the role of phosphorus in aquatic ecosystems*. *Hydrobiologia*, 494(1-3), 77-90. <https://doi.org/10.1023/A:1023921321304>
- [26] Diaz, R. J., & Rosenberg, R. (2008). Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321(5891), 926–929. <https://doi.org/10.1126/science.1156401>
- [27] Cordell, D., & White, S. (2013). Sustainable phosphorus measures: Strategies and technologies for achieving phosphorus security. *Agronomy*, 3(1), 86–116. <https://doi.org/10.3390/agronomy3010086>
- [28] Van Puijenbroek, P. J. T. M., Beusen, A. H. W., & Bouwman, A. F. (2019). Global nitrogen and phosphorus in urban waste water based on the Shared Socio-economic pathways. *Journal of environmental management*, 231, 446-456.

- [29] Leduc, J. F., CABANA, H., HEITZ, M., & CABRAL, A. (2015). *Étude Sur Le Comportement de L'adsorption Du Phosphate Sur de L'hydrogel de Chitosane Microsphérique* (Doctoral dissertation, Université de Sherbrooke).
- [30] Delgado-González, L. (2020). *Valorisation du phosphore des eaux usées des petites stations d'épuration rurales par apatite: détermination des processus pour préciser les dimensionnements des réacteurs* (Doctoral dissertation, Université de Lyon).
- [31] Némery, J. (2018). *Phosphore et eutrophisation*. Encyclopédie de l'Environnement. Institut National Polytechnique de Grenoble. Disponible sur : <https://www.encyclopedie-environnement.org/eau/phosphore-et-eutrophisation/> (consulté le 20 avril 2025).
- [32] Bouamra, F. (2018). *Étude de la gestion et de la valorisation du phosphore dans les stations d'épuration des eaux usées* [Thèse de doctorat, École Nationale Polytechnique d'Alger].
Repository ENP.
<https://repository.enp.edu.dz/jspui/bitstream/123456789/920/1/BOUAMRA.Fariza.pdf>
- [33] Melia, P. M., Cundy, A. B., Sohi, S. P., Hooda, P. S., & Busquets, R. (2017). *Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater*. Kingston University; University of Southampton; The University of Edinburgh.
- [34] Kroiss, H., Rechberger, H., & Egle, L. (2011). Phosphorus in water quality and waste management. *Integrated waste management*, 2, 181-214.
- [35] Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. N., & Perry, R. (1988). The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environmental Pollution*, 49(3), 183-233.
- [36] Oliveira, M., Nobrega, J. M., Machado, A. V., & Nogueira, R. (2008). Phosphorus removal from water by polyolefins activated with Al₂O₃.
- [37] Pandolfi, D., & Dumas, M. D. (2006). Caractérisation morphologique et physiologique de la biomasse des boues activées par analyse d'images. *Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy, France*.
- [38] Nedjah, N. (2016). *Déphosphatation physico-chimique et biologique des eaux usées* [Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, Faculté des Sciences de l'ingénieur, Département de génie des procédés].
- [39] Valve, M., Rantanen, P., & Kallio, J. (2002). Enhancing biological phosphorus removal from municipal wastewater with partial simultaneous precipitation. *Water science and technology*, 46(4-5), 249-255.
- [40] Vanden Bossche, H. (1999). *Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface. Cas des boues de stations d'épuration* (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [41] Mainstone, C. P., & Parr, W. (2002). Phosphorus in rivers—ecology and management. *Science of the total environment*, 282, 25-47.

[42] Beaudry, P.-L. (2011). *L'assainissement écologique des eaux usées domestiques : Scénario d'aménagement type pour les résidences isolées de pays développés nordiques* [Mémoire de maîtrise, Université de Montréal]. Papyrus. <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/5989>

[43] Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., & Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>

[44] Cornel, P., & Schaum, C. (2009). Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*, 59(6), 1069–1076. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>

Chapitre 02
Précipitation de struvite dans
les eaux usées

III.1. Introduction

La formation de struvite dans les eaux usées représente une approche efficace et durable pour la récupération du phosphore, tout en contribuant à la réduction des nuisances environnementales liées aux rejets nutritifs. Comprendre les mécanismes de précipitation et les paramètres qui influencent ce processus est essentiel pour optimiser sa mise en œuvre. Les différents types de réacteurs développés à ce jour offrent des solutions adaptées à divers contextes opérationnels, allant de la simple réduction de l'encrassement des installations à la production ciblée d'un fertilisant réutilisable.

III.2. Caractéristiques de la struvite

Le processus de récupération et d'élimination du phosphore par cristallisation sous forme de struvite, un composé d'hexahydrate de magnésium et d'ammonium phosphate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), attire actuellement un intérêt grandissant dans le domaine de la production commerciale. Le Tableau II.1 résume les principales propriétés chimiques et physiques des cristaux de struvite.

Tableau II.1 : Propriétés de la struvite [1]

Nature	Sel minéral
Nom chimique	Phosphate d'ammonium et de magnésium hexahydraté
Formule	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Aspect	Cristal blanc lumineux.
Structure	Orthorhombique (groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$) : octaèdres réguliers PO_4^{3-} , octaèdre $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ déformé, et groupes NH_4^+ tous liés par des liaisons hydrogène.
Poids moléculaire	245,43 g/mol
Densité spécifique	1,711 ($\rho = 1,711 \text{ g/cm}^3$), (Borgdering, 1972)
Solubilité	Faible dans l'eau : 0,018 g/100 ml à 25 °C dans l'eau Élevée dans les acides : 0,033 g · 100 ml ⁻¹ à 25 °C dans 0,001 N HCl ; 0,178 g/100 ml à 25 °C dans 0,01 N HCl

Cette substance, découverte pour la première fois en 1939 dans les eaux usées, a plusieurs avantages. Tout d'abord, elle peut être utilisée comme engrais sur le marché, et comparée à d'autres engrais solubles, les nutriments libérés par la struvite présentent une solubilité réduite empêchant, ainsi, la brûlure des racines des plantes, même lorsqu'elle est appliquée en quantités excessives. Deuxièmement, la nature insoluble de la struvite dans l'eau neutre empêche l'eutrophisation des cours d'eau environnants et limite le lessivage dans les eaux souterraines, offrant ainsi une utilisation efficace et économique de l'engrais. De plus, la struvite contient peu de métaux contrairement à d'autres roches phosphatées extraites des mines et utilisées dans l'industrie de la fabrication d'engrais. Enfin, d'autres nutriments présents dans la struvite, notamment l'azote et le magnésium, favorisent la croissance des plantes [1,2,3]. Pour former de la struvite, il faut trois ions solubles : Mg^{2+} , NH_4^+ et PO_4^{3-} , qui réagissent pour former un précipité solide peu soluble selon la réaction suivante :



III.3. Mécanisme de formation de la struvite

Des études sur la cinétique de la précipitation de struvite ont montré que la formation des cristaux de struvite se déroule en deux étapes distinctes : la nucléation des cristaux et leur croissance.

II.3.1 La nucléation

Lorsque les concentrations des ions constitutifs dans la solution dépassent la saturation, les ions en excès précipitent, amorçant ainsi la nucléation des cristaux de struvite. C'est-à-dire la formation d'embryons de cristaux ou de germes. Lorsque les germes proviennent directement de la solution mère, on parle de nucléation primaire. Cette nucléation primaire peut être de type homogène si les germes se forment dans le volume de la solution ou hétérogène si les germes se forment sur les parois du cristalliseur ou sur d'autres cristaux ou impuretés présents en solution [4].

Quant à la nucléation secondaire, elle peut se faire sous différentes formes dépendant des caractéristiques du milieu :

- Surfacique : mécanisme d'arrachement de germes en surface des cristaux
- De contact : résulte de la libération de particules de tailles microscopiques qui se mettent à croître suite à des chocs entre cristaux (Figure II.1).
- Apparente : concerne les cristallisations ensemencées, la semence peut libérer en suspension des débris cristallins qui feront office de germes. La nucléation secondaire sera plus sensible à la sursaturation de la solution mais surtout à la puissance d'agitation et la concentration en cristaux présents dans la suspension [5].

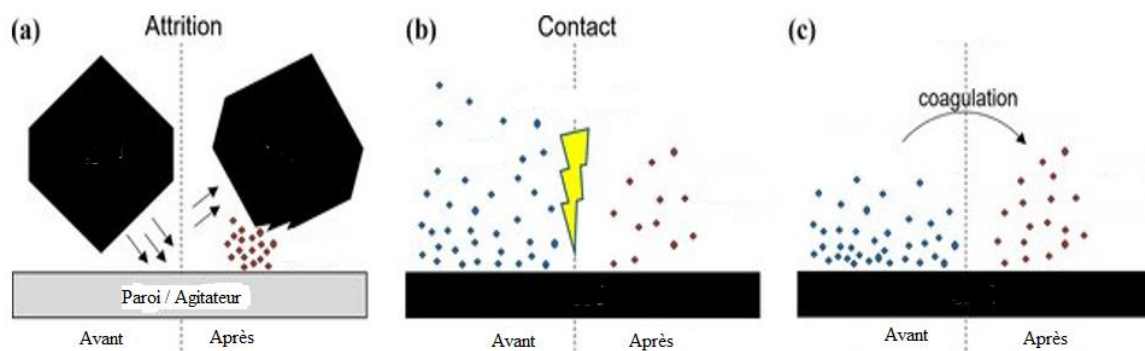


Figure II.1. Illustration des mécanismes de nucléation secondaire. (a) Nucléation secondaire par attrition après collision avec l'agitateur/paroi. (b) Nucléation secondaire induite par la surface due au contact/cisaillement. (c) Nucléation secondaire par coagulation d'embryons.

II.3.2 La Croissance

Lorsque le germe a dépassé la taille critique, il se met à croître tant que le milieu reste sursaturé. Ce processus se déroule en trois étapes principales : le transport de masse depuis la solution vers l'interface cristal/solution, l'adhésion du soluté aux sites de surface du cristal, et l'intégration de ces particules dans le réseau cristallin. La croissance peut être limitée par la réaction ou par l'interface, voire par la diffusion dans certains cas. Des conditions de sursaturation élevée peuvent entraîner une précipitation rapide, donnant lieu à des dendrites macroscopiques. Enfin, le cristal peut continuer à croître jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique avec la solution, bien que ce processus puisse être long, surtout pour les phases peu solubles [5].

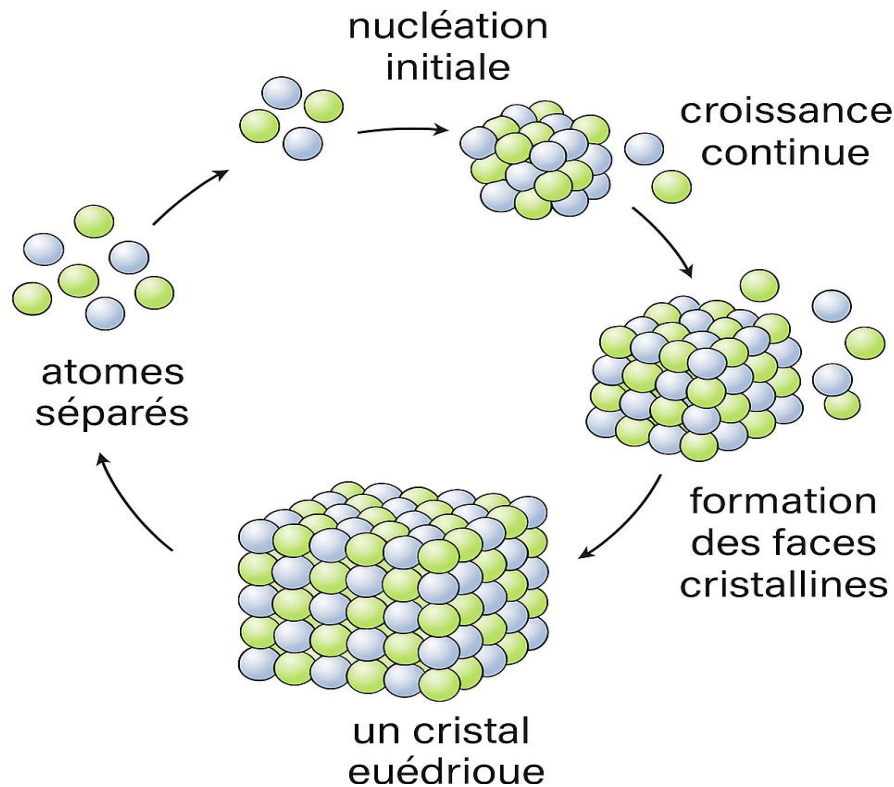


Figure II.2. Étapes de la formation d'un cristal à partir d'atomes séparés

II.3.3 L'agglomération

L'agglomération et la brisure sont des phénomènes cruciaux qui peuvent avoir un impact significatif sur la distribution des tailles de cristaux. Cependant, ils résultent de mécanismes complexes dépendant de nombreux paramètres, ce qui rend difficile l'élaboration d'un modèle mathématique simple pour les décrire.

Concernant la struvite, plusieurs auteurs ont étudié le potentiel zêta des cristaux de struvite. Leurs travaux ont révélé que ce potentiel était compris entre -20 et -30 mV pour un pH variant de 9,2 à 10,5[6]. Ces valeurs de potentiel zêta rendent l'agglomération des cristaux difficile, limitant ainsi leur taille finale à environ 100 μm . Pour encourager l'agglomération, Le Corre et al. (2007) ont utilisé un coagulant (le polyDADMAC) afin d'approcher le potentiel électrique du point isoélectrique. Ils ont ainsi réussi à augmenter la taille moyenne des cristaux jusqu'à environ 800 μm .

Enfin, lors du processus de cristallisation, les cristaux peuvent se briser sous l'effet de contraintes mécaniques résultant de l'agitation. La probabilité de brisure dépend alors de la puissance de l'agitation appliquée à la suspension, de la nature et de la morphologie des

cristaux, ainsi que de leur taille, les cristaux de plus grande taille étant plus susceptibles d'être affectés par ces phénomènes que les plus petits [5,7].

III.4. Paramètres thermodynamiques de la cristallisation de struvite

Les précipitations surviennent lorsque différents solutés réagissent dans une solution liquide pour former une phase solide. La struvite précipite lorsque le produit ionique de Mg^{2+} , PO_4^{3-} et NH_4^+ dépasse le produit de solubilité (K_{sp}) de la struvite. Donc La force motrice de la cristallisation est l'écart à la solubilité, c'est-à-dire l'écart entre les concentrations des différents réactifs présents en solution et leur concentration à la limite de la solubilité [1].

III.4.1. Définition du produit de solubilité

Pour les réactions de précipitation de struvite, le produit de solubilité (K_{sp}) peut être défini suivant l'équation suivante :

$$K_s^0 = \gamma_1 [NH_4^+]_{eq} \cdot \gamma_2 [Mg^{2+}]_{eq} \cdot \gamma_3 [PO_4^{3-}]_{eq} \quad \text{Eq II.2}$$

Les concentrations correspondent à celles des divers ions à la limite de leur solubilité. (γ_1 , γ_2 , γ_3) sont les coefficients d'activité des trois espèces impliquées dans la formation de la struvite, il existe différents modèles pour estimer le coefficient d'activité de chaque ion, parmi lesquels l'approche la plus couramment employée est l'approximation du modèle de Debye-Hückel telle que formulée par Davies (Éq. 3-6).

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,3I \right) \quad \text{Eq II.3}$$

où La constante de Debye-Hückel (0,509 à 25°C), notée A, est utilisée pour calculer le coefficient d'activité γ_i de l'espèce i, tandis que Z_i représente sa valence et I est la force ionique du liquide [8].

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad \text{Eq II.4}$$

C_i : concentration de l'espèce i

Z_i : valence de l'espèce i

Diverses études ont été menées pour évaluer le produit de solubilité de la struvite. Les valeurs rapportées par plusieurs chercheurs [9-14] (voir Tableau II.2).

Tableau II.2 : Valeurs du produit de solubilité (K_{sp}) de la struvite à 25 °C rapportées dans la littérature

pK _{sp}	K _{sp}	Référence
13,15	$7,08 \times 10^{-14}$	Taylor et al. [9]
9,41	$3,89 \times 10^{-10}$	Borgedring [10]
12,6	$2,51 \times 10^{-13}$	Loewenthal et al [11]
13,12	$7,59 \times 10^{-14}$	Burns et Finlayson [12]
9,94	$1,15 \times 10^{-10}$	Abbona et al. [13]
13,27	$5,37 \times 10^{-14}$	Ohlinger et al. [14]

III.4.2. La sursaturation

La saturation est le paramètre décrivant le potentiel de formation de cristaux dans une solution dans une solution, en fonction du degré de saturation, trois états sont possibles (Figure II.3) :

- Sous-saturé (dans la zone sous-saturée), ce qui signifie que la cristallisation est donc impossible.
- Métastable (dans la zone métastable située entre la courbe de solubilité [A1A2A3] et la courbe de sursaturation [B1B2B3]), ce qui signifie que la solution est saturée. La nucléation spontanée ne peut pas se produire, mais la nucléation hétérogène primaire ou la nucléation secondaire et la croissance peut être induite par l'ajout de germes.
- Sursaturé (dans la zone labile ou instable), ce qui signifie que la concentration des solutés dépasse considérablement la valeur d'équilibre et provoque une nucléation spontanée. La cristallisation peut être rapide et abondante. [1] [15]

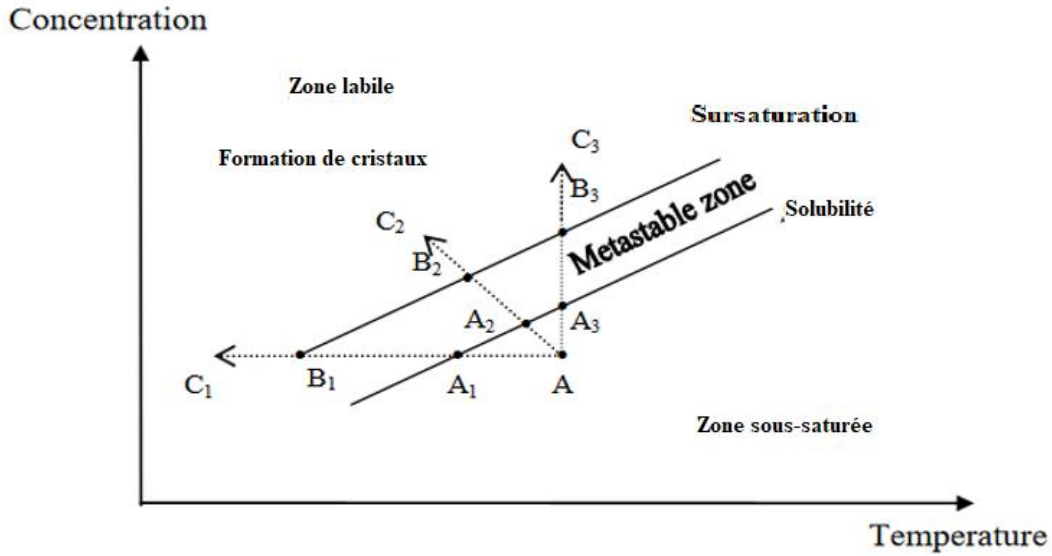


Figure II.3. États d'une solution lors du processus de cristallisation [1].

Les caractéristiques de la zone métastable (c'est-à-dire sa largeur, ses limites) définissent le mode de cristallisation optimal pour un processus donné. Ces caractéristiques sont étroitement liées à un paramètre appelé ratio de sursaturation Ω . Ω peut être défini suivant l'équation :

$$\Omega = \frac{IAP}{K_{Sp}} \quad \text{Eq II.5}$$

Où IAP est le produit des activités ioniques qui peut être estimé selon l'équation suivante :

$$IAP = \gamma_{PO_4} \cdot [PO_4^{3-}] \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \cdot [Mg^{2+}] \cdot \gamma_{NH_4^+} \cdot [NH_4^+] \quad \text{Eq II.6}$$

La sursaturation peut également être exprimée par l'indice de saturation (SI) :

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{Sp}} \quad \text{Eq II.7}$$

SI mesure la déviation d'un sel dissous de son état d'équilibre. Lorsque $SI > 0$, la solution est sursaturée par rapport à une phase solide spécifique et elle tendra spontanément vers l'équilibre ($SI = 0$) par la précipitation du soluté excédentaire [1]. L'indice de saturation est généralement déterminé à l'aide de calculs itératifs effectués avec des logiciels de modélisation basés sur l'équilibre chimique comme Visual Minteq

III.5. Influence de composition minérale du milieu

III.5.1. Influence de la force ionique

La force ionique joue un rôle crucial dans le niveau de saturation et donc sur la nucléation et la croissance des cristaux. Une solution avec une forte force ionique présentera une saturation plus faible. Cette relation a été confirmée par des expériences menées sur la cristallisation de struvite par Bouropoulos et al en 2000. Ainsi, l'augmentation de la force ionique a un effet défavorable sur la croissance des cristaux et le temps d'induction.

L'impact de la force ionique a été étudié tant expérimentalement par Claudia Santiviago Petzoldt et al en 2016 [17] que théoriquement par Mariska Ronteltap et al en 2010 [18] et Ohlinger et al en 1998 [14]. Il en découle que plus la force ionique de la solution est élevée, plus le taux du phosphore récupéré sous forme de struvite diminue et le pH optimum de la précipitation augmente. Cependant, dans des environnements riches en calcium tels que les effluents de laiteries, l'influence de la concentration ionique est négligeable par rapport à celle des ions Ca^{2+} dans la formation de struvite [19].

III.5.2. Influence du calcium

Le principal impact négatif sur la précipitation de la struvite est lié à la présence des ions Ca^{2+} . En effet, des niveaux élevés de calcium dans la solution peuvent totalement bloquer la nucléation de la struvite. De plus, lorsque les ions calcium interagissent avec l'orthophosphate, cela peut entraîner la production d'apatite et d'hydroxyapatite, consommant ainsi les ions phosphate de la solution et réduisant la formation de struvite [20]. Voici la réaction chimique illustrant la liaison du calcium au phosphate sous forme d'hydroxyapatite :



- **Effet du calcium sur la pureté de la struvite**

Comme le calcium est en compétition avec le magnésium pour réagir avec les phosphates, de nombreuses études ont évalué l'influence de la concentration de calcium et le rapport molaire Ca:Mg sur la formation de struvite. Le tableau II.3 présente un résumé des études sur l'influence du calcium sur la pureté de la struvite.

Tableau II.3 : l'influence du calcium sur la pureté et la taille de la struvite à partir de diverses sources d'eaux usées et selon différents chercheurs.

Eau usée	Source de Mg	Rapport molaire Mg/Ca	Pureté de la struvite (%)	Taille des cristaux (μm)	Observations	Références
Synthétique	MgCl ₂ .6H ₂ O	1 :1 1 :2 2 :1	95,51	La taille des cristaux diminue avec diminution du rapport Mg/Ca	DRX révèle que produit final contenait une phase amorphe	[21]
Eaux usées laitières synthétique	MgCl ₂ .H ₂ O	1 :1	60%	6.8 – 16,1	Les résultats de la DRX ont montré une diminution de la cristallinité.	[22]
Synthétique	MgSO ₄ .H ₂ O	1,34 :2,17		-	Une forte concentration de calcium favorise la formation de composés calciques	[23]
Surnageant digesteur anaérobie synthétique	MgCl ₂ .H ₂ O	0 à 2 :3		La taille des cristaux passées de 4,67, 24,2 et 56,3 μm à 3,61, 14,8 et 27,2 μm lorsque le rapport Ca/Mg est passé de 0 à 3/2.	L'augmentation de la concentration de Ca a un effet sur la pureté des cristaux	[24]
Surnageant digesteur anaérobie	MgCl ₂ .H ₂ O	-		-	L'effet négatif du calcium sur la pureté de la struvite est significatif à fort rapport Ca ²⁺ /Mg ²⁺ , mais devient négligeable si le pH est maintenu entre 8,0 et 8,5.	[25]

- **Effet du calcium sur la morphologie de la struvite**

La présence du calcium en solution peut aussi entraîner des irrégularités dans la morphologie des cristaux de struvite. En effet, la forme en aiguille de la struvite commence à raccourcir, à devenir irrégulière accompagné de fissures sur les cristaux, avec l'augmentation de la concentration en Calcium (Figure II.4) par rapport à la concentration du magnésium dans la solution. Cette évolution est attribuée à l'interférence du calcium dans la formation de la struvite, où le calcium réagit avec les phosphates pour former des phosphates de calcium indésirables [21] [26].

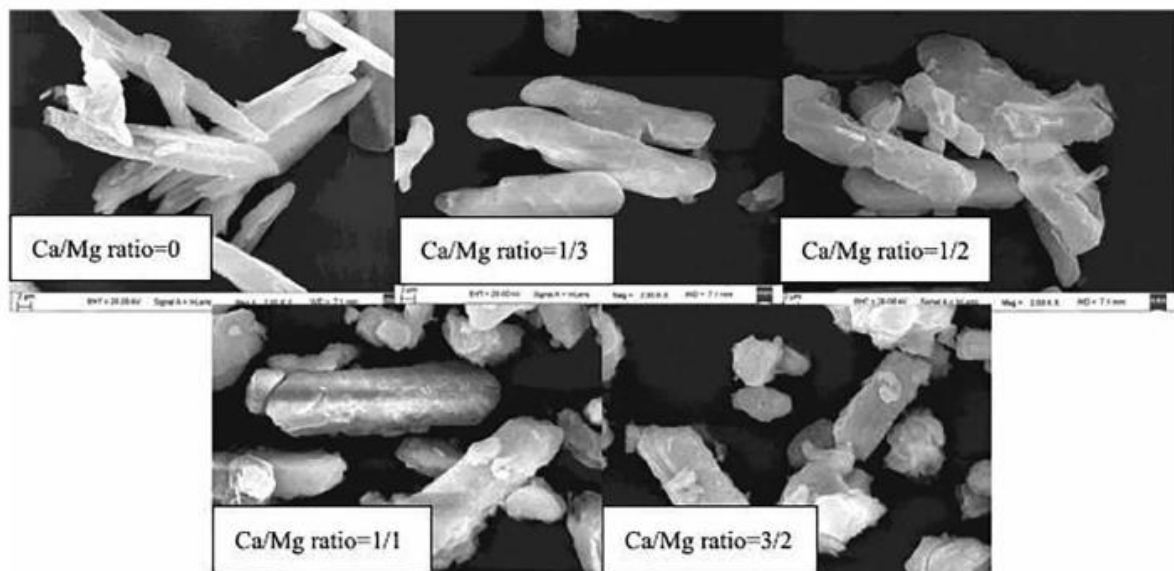


Figure II.4. Photographie au SEM montrant les formes des cristaux de struvite à différents ratios Ca/Mg [24].

- **Mesures pour favoriser la précipitation de struvite en présence du calcium**

Pour atténuer l'impact négatif du calcium, les mesures suivantes ont été identifiées dans la littérature :

Les traitements de chélation, qui forment des complexes avec les ions Ca^{2+} , améliorent la pureté de la struvite. En effet, des agents chélateurs comme l'EDTA réduisent la concentration de calcium dans les eaux usées sans altérer la concentration de phosphore. Cependant, l'utilisation de produits chimiques chélateurs entraîne une augmentation significative des

coûts et des impacts environnementaux supplémentaires lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées [27].

La précipitation de CaCO_3 pourrait être un prétraitement approprié pour atténuer l'interférence du Ca^{2+} et maintenir les phosphates en solution en vue de la précipitation de la struvite. Dans ce processus, le pH est ajusté pour favoriser la formation de CaCO_3 insoluble, ce qui réduit la teneur en calcium et l'alcalinité des eaux usées [28]. La précipitation de CaCO_3 peut également être favorisée en ajustant le pH aux valeurs requises par barbotage d'air atmosphérique dans la solution, afin d'induire la dégazéification du CO_2 dissous, réduisant ainsi la consommation de produits chimiques pour corriger le pH [29].

L'augmentation de la concentration en azote ammoniacal ($\text{NH}_4\text{-N}$) dans la solution entraîne une augmentation significative de la pureté de la struvite. Wang et al en 2021 [30] ont montré que la pureté de la struvite peut augmenter de 7 % lorsque la concentration en $\text{NH}_4\text{-N}$ est augmentée. Moragasipitiya et al en 2019 [31] ont établi que lorsque la concentration en $\text{NH}_4\text{-N}$ est élevée, les facteurs favorisant la précipitation de la struvite par rapport à la précipitation du phosphate de calcium, comme la capacité tampon de la solution et le taux de nucléation de la solution, sont favorisés. Ils ont également confirmé que $\text{NH}_4\text{-N}$ agit comme un tampon de pH en empêchant la réduction du pH pendant les réactions de struvite.

Ajustement du rapport Mg/Ca par l'ajout du magnésium pendant la précipitation de la struvite est également utilisé pour atténuer l'effet négatif du calcium. En effet, La pureté de la struvite chute lorsque le rapport Ca/Mg est de 1, mais peut augmenter si ce ratio est de 0,5 ou moins comme il a été confirmé par Le Corre et al en 2005 [21] dans leur étude.

II.5.3 L'influence de la présence d'autres ions en solution

La présence en solution d'ions compétitifs, tels que Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc., peut fortement influencer la nucléation et la croissance des cristaux de struvite. Kabdaşlı et al. En 2017 [32] ont souligné l'impact négatif de la présence de ces ions à la fois sur le temps d'induction et sur la morphologie et la taille des cristaux de struvite. Les ions monovalents tels que Na^+ et K^+ peuvent entrer en compétition avec l'ammonium dans la formation de composés de struvite, favorisant la formation de MgNaPO_4 et MgKPO_4 au lieu de la MAP.

Dans plusieurs études, la présence de sels de potassium, tels que MgKPO_4 , a été détectée dans le solide récupéré du processus de précipitation de la MAP. Cependant, la production de MgKPO_4 ne peut avoir lieu que dans le cas de faibles quantités de NH_4 . [33]

La formation de struvite peut également être entravée par des valeurs élevées d'alcalinité. En particulier, HCO_3^- et CO_3^{2-} peuvent se lier aux ions Mg^{2+} et NH_4^+ , ce qui conduit à la formation de phases aqueuses stables de MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ et NH_4HCO_3 , et réduit donc la disponibilité de deux constituants pour la nucléation de la struvite. [34]

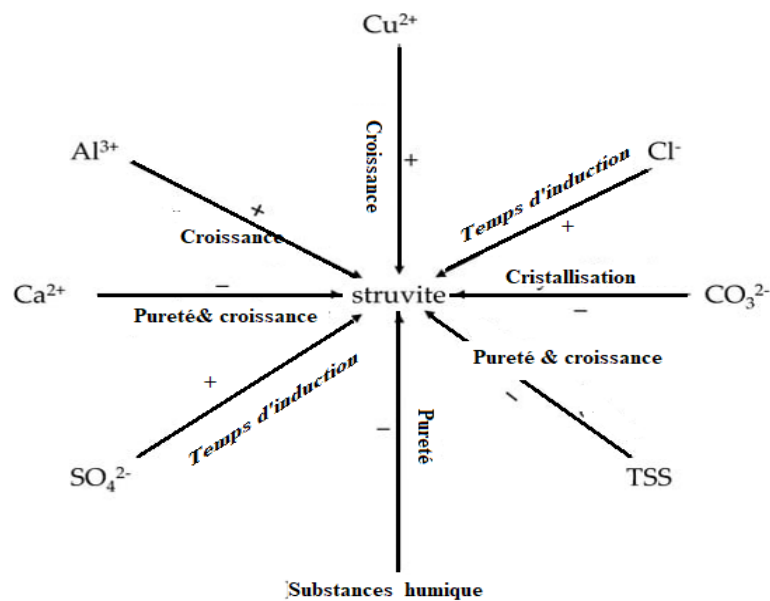


Figure II.5. Effets de la composition des eaux usées sur la précipitation de struvite

La présence des métaux lourds dans les eaux usées risque de rendre impropre l'utilisation de struvite en tant que fertilisant du fait que ces métaux peuvent précipiter avec la struvite. La teneur en métaux lourds du produit final devra donc être vérifiée. [35]

II.5.4. L'influence du magnésium

Le magnésium est un élément essentiel de la formation de struvite et il est, généralement, ajouté, au milieu, sous forme de sels de magnésium car la plupart des eaux usées riches en éléments nutritifs manquent de la quantité stœchiométrique de magnésium nécessaire pour précipiter la struvite. Théoriquement, la formation de struvite se produit dans les rapports molaires $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ de 1:1:1. Mais de nombreux travaux ont souligné l'importance d'appliquer un rapport molaire Mg:P supérieur à la valeur stœchiométrique. Guadie et al en

2014 [36] ont constaté que l'augmentation du rapport Mg:P favorisait l'élimination du phosphore, et la réduction la plus importante a été détectée lorsque du $MgCl_2$ a été dosé à un rapport molaire de 1,25. Nelson et al [37] ont détecté un effet positif sur l'élimination du phosphore en augmentant la dose Mg:P de 1 à 1,6. De plus, selon les auteurs, avec l'augmentation du rapport Mg:P, la diminution des PO_4^{3-} peut être obtenue avec une augmentation plus faible du pH. Cela pourrait permettre des éliminations satisfaisantes du phosphore avec une addition limitée d'alcali, évitant ainsi les effets potentiellement néfastes d'un pH élevé ou de la volatilisation de l'ammoniac. Le Corre et al. [21] ont rapporté que l'augmentation de la disponibilité du Mg^{2+} diminue le rapport molaire Ca:Mg, ce qui favorise la précipitation de la struvite plutôt que des phosphates de calcium. Conformément à cette considération, Zhang et al [21] ont affirmé qu'à faible rapport Mg/P, la précipitation du phosphate de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$) est favorisée en raison de la compétition des ions Ca^{2+} pour les ions phosphate. En revanche, l'augmentation du rapport Mg/P réduit cette compétition, limitant la formation de $Ca_3(PO_4)_2$ et favorisant la précipitation de la struvite. Cependant, un excès de Mg^{2+} peut entraîner la formation de phosphates de magnésium, réduisant ainsi la précipitation de la struvite. En particulier, Korchef et al en 2011 [38] ont observé l'élimination des phosphates causée par la précipitation de la MAP pour un rapport molaire $Mg:P \leq 4$ et par la formation de newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) et de cattite ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) pour $Mg:P = 5$.

Différents réactifs purs tels que le $MgSO_4$, le $MgCl_2$, le $Mg(OH)_2$ et le MgO sont fréquemment utilisés, comme source de magnésium, pour la précipitation de struvite. Certains de ces sels, comme le $MgSO_4$ et le $MgCl_2$, sont hautement solubles, ce qui permet de récupérer un précipité de haute pureté. Cependant, leur utilisation entraîne l'utilisation d'alcali pour régler le pH et une augmentation significative du coût et des concentrations en Cl^- et en SO_4^{2-} , nuisant ainsi à la qualité de l'effluent.

En revanche, le MgO n'augmente pas la salinité de la solution, mais sa faible solubilité nécessite un prétraitement par dissolution acide, ce qui complique le processus de précipitation et rend son efficacité dans certaines configurations peut être moindre par rapport à d'autres réactifs. [39]

Ces dernières années, l'utilisation d'une anode sacrificielle de magnésium comme source de Mg^{2+} pour la cristallisation de la struvite a suscité un intérêt croissant. Cette méthode a été étudiée dans plusieurs travaux, Bagastyo et al en 2022 [40] ont constaté qu'une anode de

magnésium coulé en alliage de haute pureté était très efficace dans la récupération de la struvite avec une pureté élevée à partir de solutions aqueuses.

Récemment, Stolzenburg et al [41] ont utilisé du magnésium MgO comme source de Mg^{2+} . L'étude a mis en évidence que l'oxyde de magnésium (MgO), après hydratation en hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, constitue un précurseur efficace pour la libération de Mg^{2+} , ce qui a favorisé la précipitation rapide de la struvite. La suspension obtenue induit une nucléation hétérogène et une croissance cristalline accélérée à la surface des particules de MgO, en raison de conditions chimiques localement enrichies en ions Mg^{2+} au voisinage immédiat des particules solides.

Cependant, il a été rapporté que le coût des sources de Mg de haute qualité contribue jusqu'à 75% des coûts de production globaux, limitant une utilisation à grande échelle économiquement viable [42]. Par conséquent, le coût élevé d'utiliser de telles sources de Mg a incité à rechercher des composés de Mg alternatifs. Les sources de Mg alternatives utilisées dans la récupération de struvite sont répertoriées dans le Tableau II.4, avec leur concentration en Mg, leur effet sur le processus de récupération et le type de source où elles sont utilisées pour précipiter la struvite. Ces sources de Mg renouvelables comprennent l'eau de mer, les saumures, la magnésite ($MgCO_3$) ou les sous-produits de la magnésite et des matériaux supports saturés de Mg (bentonite, stevensite et sépiolite) (Shaddel et al [42] ; Herald et al., [26] ; Astals et al., [44]). La disponibilité, la solubilité et la réactivité du magnésium des sources de Mg jouent un rôle significatif dans la faisabilité de leur utilisation.

- La magnésite, bien que naturellement abondante, nécessite des prétraitements en raison de sa faible solubilité. Son utilisation dans des études a montré des rendements variables, avec des coûts de processus réduits par rapport aux sels de magnésium plus couramment utilisés, mais avec des exigences supplémentaires en acide chlorhydrique pour dissoudre tout le contenu en magnésium de la magnésite.
- L'eau de mer, riche en magnésium, offre une alternative économique, mais elle peut entraîner des problèmes tels que la formation de cristaux fins et la co-précipitation de calcite.

- Les bitterns d'eau de mer, sous-produits de la production de sel marin, ont montré une efficacité similaire aux sels de magnésium dans l'élimination du phosphore, tout en étant économiquement avantageux. [45]
- Les cendres de combustion de bois ont été explorées comme une source alternative de magnésium, mais leur utilisation a généré principalement de l'hydroxyapatite plutôt que de la struvite. En plus des risques de contamination par des métaux lourds [46] (voir tableau II.5).

Tableau II.4 : Sources alternatives de magnésium utilisé pour précipiter la struvite

Source de magnésium	Source of struvite	Concentration en Mg	Mg :P	pH	Élimination de P (%)	Résultat de l'étude	Coût	Reference	
<i>Chapitre II</i>									
1	Saumure résiduaire de la production du sel marin	Eaux usées de porcherie après traitement biologique	32,000 mg/l	1.3 :1	9,6	76	Les saumures sont plus efficaces pour l'élimination de P que NH ₄ ⁺	[47]	
2	Eau de mer	Eau usée réelle	1276 mg/l	1,67 :1	9	80-90	Efficacité similaire à MgCl ₂	Coût réduit de 30-50%	[42]
		Urine	1248 mg/l	1 :1	9,3	90	La pureté de la struvite obtenue a été affectée par la présence de Ca dans l'eau de mer		[48]
		Urine	1300 mg/l	1 :1	8,8	87	Efficacité similaire à MgCl ₂		[49]
3	Magnésite après traitement électrochimique	Eau usées réelle	-	-	9 – 10,8	93	Un rapport molaire Mg/P est nécessaire pour augmenter le rendement de l'élimination de P	Coût réduit de 60%	[50]
5	Cendre de bois	Urine	34 g/kg	2,7 :1	8,8	99	Le produit final contenait des impuretés tel que la calcite et certains métaux lourds	0.016-0.055 USD/kg de struvite	[46]
7	Saumure obtenue par nanofiltration de l'eau de mer	Eau usée synthétique et réelle	7 g/l	1 :1	7,5-8	90	Efficacité similaire à MgCl ₂	Réduction du coût de traitement de 50% par rapport à MgCl ₂	[51]
8	Saumure des stations de dessalement	Eau usée synthétique	2364 mg/l	1.2 :1	9	94,5	pH 9 à 10 est nécessaire pour un bon rendement	Des zéolites ont été utilisées pour réduire le temps d'induction	[52]

Tableau II.5 : Composition des sources de magnésium [53]

	Cendre de bois (ppm)	Les saumures de sel de mer (ppm)	Les résidus de l'industrie de MgO	Magnesite (ppm)	MgO(ppm)	Eau de mer (ppm)
Mg	34,2	9220	676,7	940	634 – 808	1010
Ca	27,4	10 - 650	95,8	10 – 15	15 – 87	950
Al₂O₃	10,8		3700	2000		
Fe₂O₃	6090		26,3	3000 – 8000	24	207
SO₃		3300	39,5	38 - 7000	38	
K	74,6	1900	26	38	32	
Mn	19,2	3200				9658
Na	5160					
Zn	2670					
Cr	1290					
Cu	1050					
Pd	590					
Ni	49					
Cd	28					
Cl-		17,2 – 202				
Br		5300				

II.5.5. Influence de la matière organique

Les eaux usées contiennent généralement une quantité significative de substances organiques. Les recherches sur l'influence de la matière organique sur la cristallisation de la struvite montrent que les molécules organiques, telles que les citrates, les oxalates, les acétates et les acides carboxyliques phosphorés, ont des effets variés sur la cristallisation de la struvite, pouvant bloquer les faces de croissance des cristaux ou former des complexes avec les ions constitutifs de la struvite, influençant ainsi la taille et la forme des cristaux.

Les molécules organiques à longue chaîne, telles que les protéines, les substances humiques et les glycoprotéines, peuvent former un gel qui emprisonne les nucléides de struvite, limitant ainsi leur croissance. Cependant, la présence de molécules à longue chaîne peut également favoriser la nucléation hétérogène de la struvite. [54] [55]

II.5.6. Influence de la température

La température joue un rôle crucial dans la solubilité et la forme des cristaux de struvite, ainsi que dans leur formation et leur dissolution. González-Morales et al [56] ont affirmé que la

température optimale pour le processus de cristallisation de struvite est 25 °C. Hanhoun et al [57] ont rapporté une augmentation de l'efficacité de l'élimination du phosphore avec une augmentation de la température de 15 °C à 35 °C. Une étude similaire sur un des urines a montré que la taille des cristaux diminuait avec la diminution de la température de 30 °C à 5 °C [18]. Ben Moussa et al [58] ont montré que la précipitation de la struvite par dégazage dans une plage de températures comprise entre 14,5 et 35 °C n'affecte pas la cinétique de nucléation, mais affecte significativement la vitesse de croissance cristalline ainsi que le rendement de l'élimination du phosphate. Cependant, González-Morales et al [56] et Sudiby et al [58] ont rapporté que l'augmentation de la température de 33 °C à 40 °C, entraîne une diminution de la pureté du produit final, principalement en raison de la volatilisation de l'ammoniac ainsi que de la co-précipitation avec les ions calcium. Ce phénomène favorise la formation de phases secondaires indésirables, telles que l'hydroxyapatite. Ronteltap et al [18] affirmant que les basses températures favorisaient la cristallisation de struvite et une baisse de la solubilité de la struvite qui se traduit par une augmentation de la sursaturation, laquelle favorise la formation de cristaux de plus petite taille. De plus, la haute température peut affecter la taille, la forme et le type des cristaux. Volkmann et al [59] ont remarqué qu'une augmentation de la température de 5 à 25 °C réduit le temps d'induction, ce qui est cohérent avec une solubilité croissante de la struvite. Toutefois, entre 25 et 37 °C, une augmentation du temps d'induction a été observée à faibles concentrations (5–15 mM), suggérant un changement de comportement et l'effet de la température semble négligeable, la réaction étant dominée par la sursaturation.

De telles divergences dans les observations peuvent être dues à différents mécanismes de réaction se produisant dans différents types d'eaux usées pouvant affecter la qualité de la struvite et le coût du processus, et par conséquent, une recherche future sur cet aspect est essentielle.

II.5.7. Influence de l'agitation

L'agitation est cruciale dans le processus de cristallisation, jouant plusieurs rôles tels que maintenir les cristaux en suspension, faciliter le transfert thermique et de matière et contrôler la nucléation secondaire [60]. Dans le cas de la précipitation de struvite, des vitesses d'agitation élevées libèrent du CO₂ et entraînent une élévation du pH de la solution, favorisant ainsi la cristallisation de la struvite. L'agitation peut affecter la taille et la forme des cristaux

de struvite ; les cristaux étaient plus petits à faible turbulence en raison d'une dissipation plus faible conduisant à une saturation plus élevée. En effet, un mélange intense peut accélérer le taux de nucléation et, d'autre part, la rupture des cristaux [1]. González-Morales et al. [61] ont constaté que l'agitation favorise le transfert de masse du soluté, améliorant ainsi le processus de nucléation et, par conséquent, le taux de croissance des cristaux. En effet, La taille moyenne des cristaux de, passait de 55 μm en l'absence d'agitation à 127 μm à 100 rpm, puis à 128 μm à 200 rpm. Cependant, au-delà de cette vitesse, une augmentation supplémentaire de l'agitation diminue de la taille cristalline, due à l'effet de cisaillement limitant la croissance des cristaux. D'après Kim et al [62], la vitesse d'agitation (G) et la durée d'agitation (td) influencent toutes deux l'élimination du phosphore, mais de manière complémentaire. Une vitesse élevée améliore la dispersion des réactifs et favorise la formation rapide des noyaux de struvite, tandis qu'une durée suffisante permet la croissance complète des cristaux. À vitesse élevée mais durée courte, l'élimination reste limitée ; inversement, à vitesse modérée mais durée prolongée, l'efficacité peut être élevée. Ainsi, un équilibre entre vitesse et durée est essentiel pour optimiser la précipitation du phosphore.

II.5.8. Influence de l'ensemencement

L'ensemencement implique l'introduction dans le cristalliseur d'une quantité définie de particules de taille précise. Ces particules peuvent être des cristaux recherchés ou d'autres types de particules, comme des grains de quartz ou de sable. L'ajout de ces particules permet de contrôler la nucléation primaire ou de déclencher directement la nucléation secondaire, ce qui permet de mieux maîtriser la taille finale des cristaux. Les quantités de semences ajoutées représentent généralement entre 0,5% et 2% de la masse finale des cristaux dans le cristalliseur.

Les matériaux semences agissent comme un modèle pour l'accumulation supplémentaire d'ions. Ces graines contrôlent le processus de nucléation en fournissant une surface suffisante pour que les ions se lient, réduisant ainsi le temps d'induction des cristaux. Certaines des caractéristiques souhaitables d'un matériau semence comprennent l'inertie, une grande surface spécifique et l'isomorphisme avec les cristaux précipités. De plus, la taille des grains, la rugosité de surface, la dose et la sursaturation de la solution cristallisante jouent un rôle direct dans l'efficacité des graines [63] [64]. Cependant, la plupart des études rapportées sur l'utilisation de semences, pour la cristallisation de struvite, sont basées sur des déchets

synthétiques et nécessitent une investigation plus approfondie pour une application en temps réel.

II.5.9. Influence du pH

Comme mentionné précédemment, la formation de struvite se produit lorsque les concentrations de Mg^{2+} , NH_4^+ et PO_4^{3-} dépassent le produit de solubilité (K_{sp}). La disponibilité des trois composants est contrôlée par le pH et par les quantités globales de magnésium, d'ammonium et de phosphore. La spéciation des composants de struvite dépend également du pH, donc la formation et la précipitation de la struvite sont principalement affectées par le pH. De nombreuses études ont examiné la plage de pH optimale pour la précipitation de struvite. Hao et al [23], ont constaté que la précipitation de struvite dans une eau usée synthétique se produit dans une plage de pH de 7.5 à 9, avec une solubilité minimale à pH 9. En accord avec cette déclaration, González-Morales et al [56] ont observé que l'effet positif des conditions alcalines n'est pas pertinent pour un pH supérieur à 9, pour la formation de struvite dans le digestat anaérobie. Çelen et al [65] ont identifié des valeurs de pH entre 8,5 et 9 comme optimales. Harada et al [66] ont rapporté une plage de pH de 9,4 à 9,7 comme la plus favorable, avec un degré de pureté supérieur à 90 % du précipité récupéré. Jordaan et al [67] ont indiqué une augmentation rapide du taux de réaction de formation de struvite en réponse à une augmentation du pH à 9. Cependant, Hao et al [23] ont affirmé qu'une augmentation du pH de 10,0 à 10,5 pourrait favoriser la formation de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ plutôt que de struvite à partir des eaux usées. En effet, l'augmentation du pH peut conduire à la formation de précipités de phosphate autres que la struvite ce qui rend le pH optimal fortement dépendant du type d'eaux usées et de leur composition, et leurs recommandations spécifiques en matière de pH sont encore limitées dans la littérature.

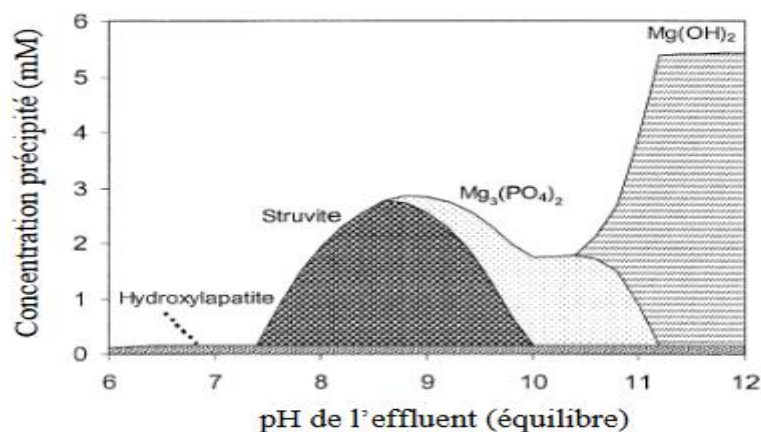


Figure II.6. Modélisation de la précipitation de la struvite en fonction du pH. [6]

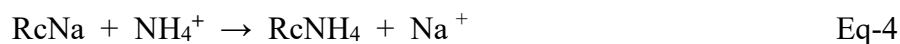
De plus, d'après Ronteltap et al [18] le pH affecte le taux de croissance des cristaux de struvite et leur taille. La taille de cristal la plus petite a été observée à un pH de 10, tandis que les cristaux les plus significatifs ($> 100 \mu\text{m}$) ont été obtenus à un pH de 8,5. La plupart des eaux usées ont un environnement légèrement acide, ce qui nécessite l'ajout de grandes quantités d'alkali pour améliorer le pH, ce qui entraîne l'augmentation du coût opérationnel total. Les produits chimiques couramment utilisés pour l'ajustement du pH sont la soude caustique, l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium, la potasse et le carbonate de potassium. L'ajout d'hydroxyde de magnésium peut servir à la fois pour le contrôle du pH et comme source de Mg. En raison de sa nature alcaline faible et de sa faible solubilité, une grande quantité est nécessaire [41]. Une alternative à l'ajout de produits chimiques est l'aération, qui peut réduire l'ajout caustique, en fonction des conditions opérationnelles. [68]

II.6. Technologies de déphosphatation par précipitation de la struvite

II.6.1. Procédé d'échange sélectif d'ions : technologie RIM-NUT

Développé au milieu des années 1980 pour l'élimination et la récupération des ions phosphate, ammonium et potassium des eaux usées sous forme de struvite et le MgKPO_4 , le procédé REM NUT, dans sa configuration de base, repose sur deux opérations unitaires (Figure 1) :

- Echange d'ions sélectif pour l'élimination des nutriments (NH_4^+ , K^+ , HPO_4^{2-}) des effluents secondaires de décantation de boue activée entrent dans un système combiné de colonnes de résine fait de 2 colonnes cationiques et 2 anioniques (Figure II.7). Les colonnes cationiques (Rc), remplies avec une zéolite naturelle, capturent les ions ammonium d'après l'équation générale :



Tandis que les colonnes anioniques (Ra), remplies d'une résine basique, capturent les ions de PO_4^{3-} selon l'équation générale :



- Précipitation chimique des nutriments issus de l'échange d'ion sous forme de struvite après ajout de Mg^{2+} à un pH contrôlé, tandis que la solution surnageante est recyclée. [6] [69]

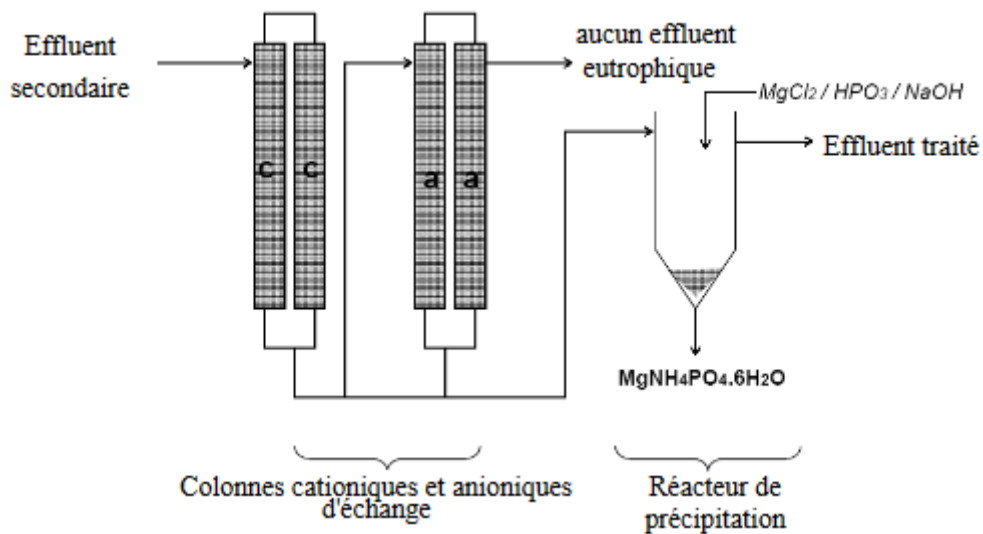


Figure II.7. Procédé RIM-NUT [6]

Le procédé RIM-NUT a pour atout de ne générer aucune boue additionnelle et de pouvoir récupérer jusqu'à 90 % du phosphore. L'inconvénient du procédé est la compétition entre les ions NO_3 , HCO_3^- et SO_4^{2-} . En effet, l'efficacité de ce procédé est limitée par le manque de sélectivité de la résine anionique pour les ions phosphate, et des recherches de nouveaux adsorbants de phosphate ont été initiées pour résoudre ce problème.

De plus, le contrôle de la concentration de P et de N dans l'effluent enrichi est également nécessaire pour doser les produits chimiques dans le réacteur de précipitation. Enfin, le procédé d'échange d'ions est long pour récupérer la struvite et pour régénérer les résines (un cycle de régénération avec du NaCl est exigé toutes les 3 heures), en raison de l'encrassement par des solides présents dans les effluents régénérés. La combinaison de tous ces facteurs affecte la performance économique du procédé. [1]

Ce type de procédé ne permet pas une compréhension des phénomènes de précipitation de la struvite et n'a pas été retenu dans le cadre de ce travail. L'étude des équilibres thermodynamiques est également délicate en raison de l'influence des résines anioniques ou cationiques.

II.6.2. Procédés bioélectrochimiques

Les systèmes bioélectrochimiques peuvent favoriser la précipitation de la struvite de plusieurs manières. Dans les piles à combustible microbiennes, par exemple, les microorganismes catalysent des réactions d'oxydation des composés organiques présents dans les eaux usées.

Lorsque ces composés organiques sont oxydés, des électrons sont libérés et migrent de l'anode vers la cathode à travers un circuit électrique externe. Dans le même temps, des ions hydrogène sont produits à l'anode et consommés à la cathode, générant ainsi un gradient de pH. Ce gradient de pH favorise la précipitation de la struvite près de la cathode, où les conditions sont propices à la formation de cristaux de struvite en présence de suffisamment d'ions magnésium et ammonium.

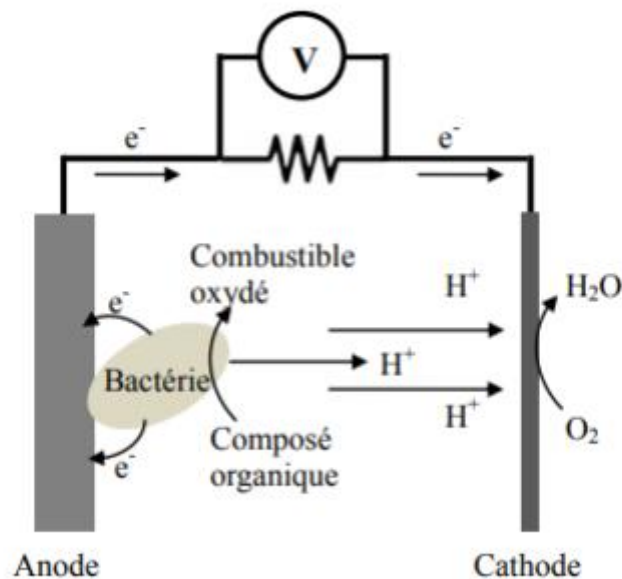


Figure II.8. Schéma d'une pile à combustible microbienne [70]

Dans les cellules d'électrolyse microbiennes, les électrons également générés par l'oxydation des composés organiques à l'anode peuvent être utilisés pour produire de l'hydrogène, du méthane ou d'autres produits chimiques. En ajustant les conditions opératoires telles que le pH et la concentration d'ions magnésium et ammonium, il est possible de favoriser la précipitation de la struvite sur les cathodes des MEC où la consommation de protons (via l'évolution de l'hydrogène) entraîne une augmentation localisée du pH. [71,72]

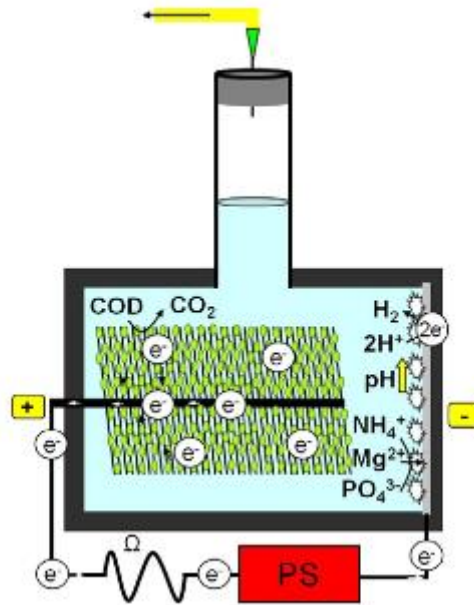


Figure II.9. Schéma d'une cellule d'électrolyse microbienne [71]

En résumé, les systèmes bioélectrochimiques exploitent les réactions électrochimiques et les interactions microbiennes pour créer des conditions propices à la précipitation de la struvite à proximité des électrodes, ce qui permet la récupération efficace du phosphore présent dans les eaux usées sous forme de struvite.

II.6.3. Réacteurs à cuve agitée

Les réacteurs à agitation sont largement utilisés dans les études de laboratoire pour la précipitation de la struvite. De structure simples, ces unités sont équipées d'un système de mélange permettant d'homogénéiser les eaux usées avec les réactifs, ainsi que de dispositifs auxiliaires pour l'introduction des réactifs et des eaux usées, l'extraction du précipité et du surnageant, et le contrôle des paramètres opérationnels. [73]

Le mélange à l'intérieur du réacteur est crucial car il influence la formation de la struvite. Un mélange efficace favorise la nucléation et la croissance des cristaux en améliorant le transfert de masse des ions de la solution vers la phase solide. Des études ont montré qu'augmenter l'énergie de mélange accroît l'efficacité de précipitation des cristaux de struvite. Toutefois, un mélange insuffisant favorise la nucléation locale de nouveaux cristaux sans favoriser leur croissance, entraînant la formation de cristaux de petite taille. [74]

Généralement, les réacteurs à agitation peuvent fonctionner en continu ou en mode batch. Dans un réacteur batch, la production et la précipitation de la struvite se déroulent dans la même unité, tandis que dans un réacteur continu, seule la formation de struvite se produit, la phase de précipitation ayant lieu dans une unité séparée. [73]

Certains réacteurs sont conçus avec une seule unité où la formation de la struvite et la sédimentation se produisent, fonctionnant de manière continue. Ces réacteurs sont généralement équipés d'une zone de réaction et d'une zone de sédimentation, cette dernière étant conçue pour éviter la décharge de fines particules avec l'effluent. [74]

En résumé, les réacteurs à agitation offrent un contrôle plus simple et plus gérable du processus de formation de struvite par rapport à d'autres technologies. Bien qu'ils présentent des inconvénients tels que la production de fines particules de struvite et une consommation élevée d'énergie due à la vitesse de mélange élevée, ces inconvénients peuvent être partiellement atténués en utilisant des techniques telles que l'insufflation d'air. [75]

II.6.4. Réacteur à lit fluidisé

Les réacteurs à lit fluidisé, dans leur configuration classique, se composent d'un corps central à développement principalement longitudinal où ont lieu la nucléation et la croissance des cristaux. Le flux d'effluents est généralement introduit au fond avec les réactifs nécessaires à la nucléation de la struvite. Du haut du réacteur, le liquide tombe dans un clarificateur externe d'où une partie du flux est recyclée vers le fond du réacteur de cristallisation. Dans certaines configurations, la recirculation de l'effluent et des cristaux de struvite en suspension s'effectue directement du haut vers le bas du réservoir de réaction. Le débit de recirculation peut varier considérablement en fonction du type d'eaux usées et des caractéristiques du réacteur. [73]

La nucléation des cristaux de struvite commence dans le corps central du réacteur à lit fluidisé, par des mécanismes d'interaction avec d'autres particules de struvite ou avec des matériaux inertes servant de semences dans le lit fluidisé. La fluidisation des particules dans le réacteur peut être assurée soit par une vitesse ascendante appropriée du flux de recirculation, soit par une aération. En plus de la fluidisation du lit, l'insufflation d'air favorise l'augmentation du pH et réduit ainsi la dose de composés alcalins pour atteindre les conditions de pH appropriées pour la nucléation de la struvite. [6]

Les réacteurs à lit fluidisé présentent l'avantage d'une croissance rapide des cristaux de struvite. De plus, dans ces réacteurs, les dimensions des particules de MAP augmentent avec le temps et plusieurs modalités peuvent être exploitées pour limiter la production de fines particules. Cependant, les réacteurs à lit fluidisé sont caractérisés par une complexité de gestion plus élevée que les réacteurs à agitation, en raison de la difficulté à contrôler les flux pour la fluidisation du lit et pour le recyclage éventuel des fines particules produites. De plus, les débits élevés entraînent généralement une consommation énergétique élevée. En outre, la fluidisation des solides dans le réacteur provoque l'érosion des parois internes et des dispositifs, ce qui peut nécessiter une maintenance fréquente, augmentant ainsi les dépenses du processus. [73]

II.6.5. Procédés de séparation membranaire

Généralement, l'utilisation de ces technologies pour les processus de précipitation de struvite vise à obtenir un perméat ou un rétentat riche en N et P afin d'être ensuite récupéré par précipitation. En 2018 Wu et al [77] ont évalué la possibilité de récupération d'ammonium et de phosphore dans le perméat d'un réacteur biologique anaérobie traitant le lisier de porc. À pH 9, une élimination du phosphore d'environ 99 % a été atteinte, obtenant des cristaux de struvite avec une pureté de 98%.

D'autres études ont évalué la possibilité de récupérer du phosphore et de l'ammonium via l'osmose. Dans cette technologie, l'eau passe d'une solution à pression osmotique plus faible à une solution à pression osmotique plus élevée. Le processus peut concentrer PO_4^{3-} , Mg^{2+} et NH_4^+ du côté alimentation pour permettre la récupération de MAP. L'osmose directe présente plusieurs avantages, tels qu'un rejet élevé des polluants et une tendance moindre à l'encrassement par rapport aux processus de membrane classiques entraînés par la pression. Des études ont été menées en testant différents types de soluté de tirage pour la concentration des nutriments. [77]

Malgré les résultats encourageants des travaux expérimentaux, les technologies de membrane sont difficilement applicables dans des conditions réelles en raison de certains aspects défavorables. Les principaux inconvénients de l'utilisation des technologies de membrane comprennent les coûts énergétiques élevés et les phénomènes d'encrassement.

II.7. Conclusion

La précipitation de la struvite est une solution prometteuse pour la gestion du phosphore dans les eaux usées, contribuant à réduire la pollution et à valoriser les nutriments. Cependant, des défis demeurent, notamment en ce qui concerne l'optimisation des paramètres de précipitation, les coûts des technologies et l'intégration des systèmes dans les stations d'épuration existantes. À long terme, ce procédé pourrait réduire la dépendance aux ressources phosphatées naturelles et favoriser une gestion circulaire des nutriments, dans le cadre d'une transition vers des systèmes de traitement plus durables.

Références bibliographiques

- [1] Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallisation: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433–477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
- [2] Yetilmezsoy, K., Ilhan, F., Sapci-Zengin, Z., Sakar, S., & Gonullu, M. T. (2009). Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow releasing fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.026>
- [3] Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V., & Johnson, J. (2006). An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, 97(17), 2211–2216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.005>
- [4] Mullin J. W., Crystallization, CRC Press, Cleveland, Ohio (1972)
- [5] Capdevielle, A. (2012). *Influence des paramètres physico-chimiques et des caractéristiques de la matière organique sur les cinétiques de formation de struvite : application au recyclage du phosphore des lisiers de porcs* [Thèse de doctorat, Université de Rennes 1]. Theses.fr. <https://theses.fr/2012REN1S117>
- [6] Hanhoun, M. (2011). *Analyse et modélisation de la précipitation de struvite: vers le traitement d'effluents aqueux industriels* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT).
- [7] Flouret, J. (2013). *Etude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [8] Hamrouni, B., & Dhahbi, M. CALCUL DES COEFFIC LLLSaGGGGGLS. *ENTROPIE*, 23, 27.
- [9] Taylor, A., Frazier, W., & Gurney, E. (1963). Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. *Transactions of the Faraday Society*, 59, 1580–1584. <https://doi.org/10.1039/TF9635901580>
- [10] Borgerding, J. (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 44, 813–819.
- [11] Loewenthal, R. E., Kornmuller, U. R. C., & Heerden, E. P. (1994). Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology*, 30(12), 107–116.
- [12] Burns, J. R., & Finlayson, B. (1982). Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *Journal of Urology*, 128(2), 426–428.
- [13] Abbona, F., Lundager Madsen, H., & Boistelle, R. (1982). Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: Effects of pH and concentration. *Journal of Crystal Growth*, 57, 6–14. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90194-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90194-4)

- [14] Ohlinger, K. N., Young, T. M., & Schroeder, E. D. (1998). Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, 32(12), 3607–3614. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00122-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00122-9)
- [15] Cabanes, F. (2006). *Déphosphatation des effluents: précipitation et valorisation du phosphore* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique (Toulouse)).
- [16] Bouropoulos, N. C., & Koutsoukos, P. G. (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 213(3-4), 381-388.
- [17] Santiviago, C. L. M., & López, I. (2016). Modelling the thermodynamic equilibrium of struvite precipitation using a hybrid optimization technique. In *Actas de la Sexta Conferencia Internacional* (pp. 73-81).
- [18] Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R., & Gujer, W. (2010). Struvite precipitation from urine—influencing factors on particle size. *Water research*, 44(6), 2038-2046.
- [19] Shen, Y., Ogejo, J. A., & Bowers, K. (2010). Reducing the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure. In *2010 Pittsburgh, Pennsylvania, June 20-June 23, 2010* (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers
- [20] Rayshouni, H., & Wazne, M. (2022). Effects of calcium on the removal of ammonium from aged landfill leachate by struvite precipitation. *Water*, 14(12), 1933.
- [21] Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2005). Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of crystal growth*, 283(3-4), 514-522.
- [22] Li, B., Boiarkina, I., Young, B., & Yu, W. (2016). Quantification and mitigation of the negative impact of calcium on struvite purity. *Advanced Powder Technology*, 27(6), 2354-2362.
- [23] Hao, X. D., Wang, C. C., Lan, L., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2008). Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺. *Water Science and technology*, 58(8), 1687-1692.
- [24] Liu, X., & Wang, J. (2019). Impact of calcium on struvite crystallization in the wastewater and its competition with magnesium. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122121.
- [25] Zhang, H., Gong, W., Luo, X., Xie, B., Li, G., & Liang, H. (2019). Obtaining high-purity struvite from anaerobically digested wastewater: effects of pH, Mg/P, and Ca²⁺ interactions. *Environmental Engineering Science*, 36(1), 102-113.
- [26] Herald, E., Rahmawati, F., & Putra, D. P. (2017). Preparation of struvite from desalination waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1666-1675.
- [27] Doyle, J. D., Oldring, K., Churchley, J., Price, C., & Parsons, S. A. (2003). Chemical control of struvite precipitation. *Journal of Environmental Engineering*, 129(5), 419-426.

- [28] Huchzermeier, M. P., & Tao, W. (2012). Overcoming challenges to struvite recovery from anaerobically digested dairy manure. *Water Environment Research*, 84(1), 34-41.
- [29] Saidou, H., Korchef, A., Moussa, S. B., & Amor, M. B. (2009). Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. *Chemosphere*, 74(2), 338-343.
- [30] Wang, Y., Mou, J., Liu, X., & Chang, J. (2021). Phosphorus recovery from wastewater by struvite in response to initial nutrients concentration and nitrogen/phosphorus molar ratio. *Science of The Total Environment*, 789, 147970.
- [31] Moragasipitiya, C., Rajapakse, J., & Millar, G. J. (2019). Effect of Ca: Mg ratio and high ammoniacal nitrogen on characteristics of struvite precipitated from waste activated sludge digester effluent. *Journal of environmental sciences*, 86, 65-77.
- [32] Kabdaşlı, I., Atalay, Z., & Tünay, O. (2017). Effect of solution composition on struvite crystallization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(12), 2921-2928.
- [33] Kabdaşlı, I., & Tünay, O. (2018). Nutrient recovery by struvite precipitation, ion exchange and adsorption from source-separated human urine—a review. *Environmental Technology Reviews*, 7(1), 106-138.
- [34] Lavanya, A., Ramesh, S. T., & Nandhini, S. (2019). Phosphate recovery from swine wastewater by struvite precipitation and process optimization using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 164, 134-143.
- [35] Tang, C., Liu, Z., Peng, C., Chai, L. Y., Kuroda, K., Okido, M., & Song, Y. X. (2019). New insights into the interaction between heavy metals and struvite: Struvite as platform for heterogeneous nucleation of heavy metal hydroxide. *Chemical Engineering Journal*, 365, 60-69.
- [36] Guadie, A., Xia, S., Jiang, W., Zhou, L., Zhang, Z., Hermanowicz, S. W., ... & Shen, S. (2014). Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 26(4), 765-774.
- [37] Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., & Hesterberg, D. L. (2003). Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant. *Bioresource technology*, 89(3), 229-236.
- [38] Korchef, A., Saidou, H., & Amor, M. B. (2011). Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 602-613.
- [39] Wang, J., Ye, X., Zhang, Z., Ye, Z. L., & Chen, S. (2018). Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. *Journal of Environmental Sciences*, 70, 144-153.
- [40] Bagastyo, A. Y., Anggrainy, A. D., Khoiruddin, K., Ursada, R., Warmadewanthi, I. D. A. A., & Wenten, I. G. (2022). Electrochemically-driven struvite recovery: Prospect and

challenges for the application of magnesium sacrificial anode. *Separation and Purification Technology*, 288, 120653.

[41] Stolzenburg, P., Capdevielle, A., Teychené, S., & Biscans, B. (2015). Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to wastewater treatment. *Chemical Engineering Science*, 133, 9-15.

[42] Shaddel, S., Grini, T., Ucar, S., Azrague, K., Andreassen, J. P., & Østerhus, S. W. (2020). Struvite crystallization by using raw seawater: Improving economics and environmental footprint while maintaining phosphorus recovery and product quality. *Water Research*, 173, 115572.

[43] Peeva, G., Yemendzhiev, H., & Nenov, V. (2022). PRECIPITATION OF STRUVITE FROM DIGESTED SEWAGE SLUDGE BY SEA WATER BRINE AND NATURAL FLOCCULANTS. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 57(2).

[44] Astals, S., Martínez-Martorell, M., Huete-Hernández, S., Aguilar-Pozo, V. B., Dosta, J., & Chimenos, J. M. (2021). Nitrogen recovery from pig slurry by struvite precipitation using a low-cost magnesium oxide. *Science of The Total Environment*, 768, 144284.

[45] Ramesh Sakthivel, S., Azizurrahman, M., Ganesh Prabhu, V., & Chariar, V. M. (2020). Recovery of phosphorus from stored urine using continuous flow reactor in decentralised level operations. *Blue-Green Systems*, 2(1), 237-249.

[46] Sakthivel, S. R., Tilley, E., & Udert, K. M. (2012). Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine. *Science of the total environment*, 419, 68-75.

[47] Lee, S. I., Weon, S. Y., Lee, C. W., & Koopman, B. (2003). Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, 51(4), 265-271

[48] Liu, B., Giannis, A., Zhang, J., Chang, V. W. C., & Wang, J. Y. (2013). Characterization of induced struvite formation from source-separated urine using seawater and brine as magnesium sources. *Chemosphere*, 93(11), 2738-2747.

[49] Aguado, D., Barat, R., Bouzas, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2019). P-recovery in a pilot-scale struvite crystallisation reactor for source separated urine systems using seawater and magnesium chloride as magnesium sources. *Science of the Total Environment*, 672, 88-96.

[50] Li, X., Zhao, X., Zhou, X., & Yang, B. (2021). Phosphate recovery from aqueous solution via struvite crystallization based on electrochemical-decomposition of nature magnesite. *Journal of Cleaner Production*, 292, 126039.

[51] Lahav, O., Telzhensky, M., Zewuhn, A., Gendel, Y., Gerth, J., Calmano, W., & Birnhack, L. (2013). Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg (II) source. *Separation and Purification Technology*, 108, 103-110.

[52] Kim, D., Min, K. J., Yu, M. S., Lee, K., Kweon, J., & Park, K. Y. (2016). Use of concentrate water from seawater desalination plant as magnesium sources for struvite

formation by using anaerobically digested effluent of swine wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(55), 26751-26757.

[53] Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142-156.

[54] Muhmood, A., Wang, X., Dong, R., & Wu, S. (2021). New insights into interactions of organic substances in poultry slurry with struvite formation: An overestimated concern?. *Science of the Total Environment*, 751, 141789.

[55] Chen, R. F., Liu, T., Rong, H. W., Zhong, H. T., & Wei, C. H. (2021). Effect of organic substances on nutrients recovery by struvite electrochemical precipitation from synthetic anaerobically treated swine wastewater. *Membranes*, 11(8), 594.

[56] González-Morales, C., Fernández, B., Molina, F. J., Naranjo-Fernández, D., Matamoros-Veloza, A., & Camargo-Valero, M. A. (2021). Influence of pH and temperature on struvite purity and recovery from anaerobic digestate. *Sustainability*, 13(19), 10730.

[57] Hanhoun, M., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Frèche, M., & Pibouleau, L. (2011). Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 50-58.

[58] Ben Moussa, S., Tlili, M. M., Batis, N., & Amor, M. B. (2011). Influence of temperature on Struvite precipitation by CO₂-deagassing method. *Crystal Research and Technology*, 46(3), 255-260.

[58] Sudibyho, H., Pecchi, M., Harwood, H., Khare, M., Karunwi, S., Tan, G., & Tester, J. W. (2022). Thermodynamics and kinetics of struvite crystallization from hydrothermal liquefaction aqueous-phase considering hydroxyapatite and organics coprecipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(20), 6894-6908.

[59] Volkmann, R. (2024). *Structure, Formation and Transformation of the Mineral Struvite: A geochemical and mineralogical study with environmental applications* (Doctoral dissertation).

[60] Lafferrere, L. (2002). *Nucléation et transitions de phases en chimie pharmaceutique* (Doctoral dissertation, Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III).

[61] González-Morales, C., Camargo-Valero, M. A., Molina-Pérez, F. J., & Fernández, B. (2019). Effect of the stirring speed on the struvite formation using the centrate from a WWTP. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (92), 42-50.

[62] Kim, D., Kim, J., Ryu, H. D., & Lee, S. I. (2009). Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. *Bioresource technology*, 100(1), 74-78.

[63] Liu, Z., Zhao, Q., Wei, L., Wu, D., & Ma, L. (2011). Effect of struvite seed crystal on MAP crystallization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(11), 1394-1398.

- [64] Zhang, T., Jiang, R., & Deng, Y. (2017). Phosphorus recovery by struvite crystallization from livestock wastewater and reuse as fertilizer: A review. *Physico-chemical wastewater treatment and resource recovery*, 135-152.
- [65] Çelen, I., & Türker, M. (2001). Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. *Environmental technology*, 22(11), 1263-1272.
- [66] Harada, H., Shimizu, Y., Miyagoshi, Y., Matsui, S., Matsuda, T., & Nagasaka, T. (2006). Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model. *Water science and technology*, 54(8), 247-255.
- [67] Jordaan, E. M., Ackerman, J., & Cicek, N. (2010). Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation. *Water Science and Technology*, 61(12), 3228-3234.
- [68] Radev, D., Peeva, G., & Nenov, V. (2015). pH control during the struvite precipitation process of wastewaters. *Journal of Water Resource and Protection*, 7(16), 1399.
- [69] Liberti, L., Petruzzelli, D., & De Florio, L. (2001). REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process. *Environmental technology*, 22(11), 1313-1324.
- [70] **Merad Boudia, K. A.** (2018, 24 juin). *Étude des piles à combustibles microbiennes dans la production d'électricité* [Mémoire ingénieur, Département de Génie de l'Environnement, ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE]. Laboratoire de bioengineering et génie des procédés.
- [71] Cusick, R. D., & Logan, B. E. (2012). Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell. *Bioresource technology*, 107, 110-115.
- [72] Roubaud, E. (2023). *Technologie électro-microbienne pour le traitement des eaux usées couplé à la récupération d'hydrogène* [Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier]. HAL. <https://theses.hal.science/tel-04169416v1>
- [73] Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G. M., & Molinari, R. (2020). Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. *Sustainability*, 12(18), 7538.
- [74] Pastor, L., Mangin, D., Barat, R., & Seco, A. (2008). A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process. *Bioresource Technology*, 99(14), 6285-6291.
- [75] Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (2017). Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22(1), 12-18.
- [76] Wu, Z., Zou, S., Zhang, B., Wang, L., & He, Z. (2018). Forward osmosis promoted in-situ formation of struvite with simultaneous water recovery from digested swine wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 342, 274-280.

[77] Xie, M., Shon, H. K., Gray, S. R., & Elimelech, M. (2016). Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction. *Water research*, 89, 210-221.

Chapitre 03
Matériels et méthodes

III. Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Pour précipiter le phosphore sous forme de struvite, il est essentiel d'analyser et de comprendre les mécanismes physico-chimiques qui gouvernent ce procédé à la fois économique et respectueux de l'environnement qui permet d'extraire et de valoriser le phosphore présent dans les eaux usées. Dans cette étude, une approche combinant expérimentation et modélisation est adoptée afin d'optimiser les conditions opératoires et d'améliorer le rendement du processus en utilisant des sources non conventionnelles de magnésium comme l'eau de mer, la saumure et en particulier la saumure naturelle.

L'examen des travaux de recherche souligne la complexité des équilibres thermodynamiques impliqués, rendant nécessaire la réalisation d'essais préliminaires pour évaluer l'impact des paramètres opératoires sur le taux de conversion et la pureté du produit final. Ce chapitre s'articule autour de trois axes principaux :

- **Présentation du dispositif expérimental** : un montage basé sur une cuve agitée a été mis en place pour étudier la précipitation de la struvite. Les différentes techniques utilisées pour l'analyse des phases solides et liquides y sont également détaillées.
- **Détermination des conditions optimales de précipitation** : le suivi et l'analyse des phosphates par spectrophotométrie, permettent d'évaluer le taux de conversion et de vérifier la formation éventuelle de sous-produits. Ce suivi a été réalisé expérimentalement à travers des essais et théoriquement par logiciel d'équilibre chimique VisualMinteq
- **Étude des caractéristiques des cristaux obtenus** : la dernière partie s'attache à la présentation des différentes méthodes de caractérisation des précipités formés afin d'approfondir la compréhension du processus de précipitation.

III.2. Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite en cuve agitée

III.2.1. Principe de base

L'analyse bibliographique et les travaux précédents ont orienté notre choix vers un réacteur agité, dont la simplicité d'utilisation à l'échelle du laboratoire, le faible encombrement et le coût raisonnable en font une option privilégiée. Ce type de réacteur

permet de limiter la consommation de réactifs et d'optimiser le temps de préparation et d'exécution des expériences. Au-delà de son intérêt pour une éventuelle transposition industrielle, il constitue un outil précieux pour l'optimisation des paramètres expérimentaux et une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. [1]

Dans cette étude, la précipitation des phosphates sous forme de struvite se produit lors du mélange, à un pH contrôlé, de deux solutions : l'une contenant du phosphore, simulant un effluent, et l'autre apportant du magnésium. La forte sursaturation du milieu entraîne alors une précipitation spontanée par nucléation homogène.

L'agitation du réacteur assure une homogénéisation efficace des solutions, bien qu'une vitesse excessive puisse induire des phénomènes d'attrition entre les particules. Le dispositif est conçu de manière à permettre la récupération d'environ 1 g de struvite en fin d'expérience, quantité suffisante pour des analyses physico-chimiques telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et l'analyse chimique.

III.2.2. Description du dispositif expérimental

Les expériences ont été menées à l'aide d'un montage expérimental illustré à la figure III.1. Ce dispositif comprend un bécher de 600 mL équipé d'un barreau magnétique, placé sur un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéisation de la solution. L'ensemble des manipulations a été effectué à température ambiante. Le suivi du pH a été réalisé directement dans la solution à l'aide d'un pH-mètre.



Figure III.1. Montage expérimental

Protocole opératoire

Pour toutes les expériences, 250 mL d'eaux usées synthétiques contenant du phosphore et de l'azote ont été ajoutés au bécher/réacteur de 600 mL. Tout d'abord, le pH de la solution a été ajusté à la valeur désirée en utilisant NaOH à 1 M, et la réaction a été initiée en ajoutant la solution de magnésium sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique (AG 802) fonctionnant à 150 tr/min. L'agitation a été maintenue pendant 30 minutes à température ambiante ($22 \pm 3,0$ °C) pour favoriser les réactions. Le pH des sources de magnésium n'a pas été ajusté avant la réaction, car tout ajustement pourrait éventuellement entraîner la précipitation de composés de magnésium tels que l'hydroxyde de magnésium.

Le mélange a ensuite été filtré (figure III.2) à travers un filtre de taille de pore de $0,45 \mu\text{m}$ (membrane de polypropylène) pour séparer les précipités. Les solides obtenus ont été rincés trois fois avec de l'eau déionisée pour éliminer les éventuelles impuretés. Les précipités ont été séchés à l'air toute la nuit à température ambiante en vue de diverses analyses de caractérisation.



Figure III.2. Unité de filtration sous vide

Les concentrations résiduelles des différents ions présents en solution après filtration sont déterminées par les méthodes présentées dans la section III.4

III.3. Choix des paramètres expérimentaux

Le choix des paramètres expérimentaux a été effectué à partir des essais préliminaires réalisés et selon les résultats de la recherche bibliographique.

III.3.1. Composition de l'eau usée synthétique

Les eaux usées synthétiques offrent un environnement contrôlé permettant d'étudier en détail l'impact de chaque facteur [2]. Dans cette étude, la composition des eaux usées synthétiques comprend 750 mg/L d'azote ammoniacal total (NH₄-N) et 150 mg/L de phosphate total (PO₄-P). Cette formulation, basée sur les travaux de Wang et al. [3], a été légèrement modifiée. Les eaux usées synthétiques ont été préparées à partir de solutions mères obtenues en dissolvant les solides cristallins correspondants (NaH₂PO₄·2H₂O et NH₄Cl). Le pH initial des eaux usées synthétiques a été ajusté avec de la NaOH 1 mol/L avant les expériences.

Tableau III.1 : La composition de l'eau usée synthétique

pH	6,4	
	mmol/L	mg/L
PO ₄ -P	4,83	150
NH ₄ -N	53,57	750
Na ⁺	4,83	111,09
Cl ⁻	53,57	1902,09

III.3.2. Sources de magnésium

Pour l'ensemble des expériences réalisées en cuve agitée, nous avons opté pour une source de magnésium à la fois économique et renouvelable. Plutôt que d'utiliser du MgCl₂ ou du MgSO₄, dont le coût est élevé à l'échelle industrielle, nous avons choisi des alternatives plus adaptées à un usage industriel. Notre choix s'est porté sur une saumure naturelle, dont l'efficacité a été comparée à celle des saumures issues des stations de dessalement ainsi qu'à l'eau de mer

- **L'eau de mer**

Dans les zones urbaines situées sur les côtes, où vit plus de la moitié de la population mondiale [4], l'eau de mer, contenant environ 1300 mg/L de Mg²⁺, représente une ressource prometteuse et économiquement viable pour la récupération de struvite. Dans le cadre de notre étude, nous avons prélevé de l'eau de mer sur la côte de Collo, à Skikda (nord-est de l'Algérie).

- **La saumure**

La saumure, sous-produit des usines de dessalement, provient du processus de purification de l'eau de mer et de l'eau saumâtre, au cours duquel les sels et diverses autres substances sont extraits [5, 6]. Ce procédé génère deux effluents distincts : d'une part, l'eau traitée dont la teneur en sel est considérablement réduite, et d'autre part, un concentré de saumure [7, 8], un mélange complexe caractérisé par une concentration en sels bien plus élevée, notamment en magnésium [9, 10].

Par rapport à l'eau de mer, la saumure rejetée par les usines de dessalement constitue une alternative plus riche et plus respectueuse de l'environnement aux sels de magnésium commerciaux, qui, sans valorisation, seraient directement déversés dans les mers et les océans.

Dans le cadre de cette étude, la solution de saumure a été prélevée à l'usine de dessalement du complexe de liquéfaction de gaz naturel (GNL-Skikda).

- **La saumure naturelle**

Il est important de souligner que l'augmentation des coûts d'investissement et de maintenance, ainsi que les dépenses énergétiques liées au pompage sur de longues distances, peuvent restreindre l'utilisation des saumures issues des stations de dessalement et de l'eau de mer aux zones situées à proximité du littoral. Identifier une source de magnésium plus économique et localement disponible pour la récupération du phosphore sous forme de struvite est donc essentiel et nécessite des recherches approfondies [11].

En Algérie, de nombreux lacs salés et chotts renferment de grandes quantités de saumure naturelle, offrant ainsi un potentiel considérable pour l'extraction de sels dissous [12]. La composition chimique de ces eaux est caractérisée par la présence d'ions majeurs tels que Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- , qui pourraient constituer une source alternative viable de magnésium. Cependant, les études portant sur la récupération du phosphore à partir de ces ressources restent limitées, et peu de travaux ont exploré leur utilisation comme substituts aux sels de magnésium commerciaux. Nous avons réalisé des essais de précipitation de struvite avec comme source de magnésium une saumure naturelle prélevée dans le lac salé d'Ezzemoul, situé dans la région d'Oum-El-Bouaghi (nord-est de l'Algérie)

III.4. Les méthodes d'analyse

III.4.1. Mesure de pH

Au cours de nos essais de précipitation des phosphates, le suivi du pH est assuré par un capteur universel muni d'une sonde, connectée à une centrale d'acquisition. La vérification de la linéarité de la sonde est effectuée sur une plage de pH allant de 4 à 10 à l'aide de solutions tampons (pH 4,01 ; pH 7,00 ; pH 10,01). La précision des mesures est estimée à 0,01, traduisant la sensibilité de la sonde aux variations du pH dans la plage de réglage. Chaque solution tampon a été analysée trois fois après un rinçage préalable à l'eau distillée et un séchage à l'aide de papier absorbant. Par ailleurs, des ajustements réguliers des capteurs de pH et de température sont effectués afin de compenser d'éventuelles fluctuations.

III.4.2. Dosage des phosphates

Dans le procédé de précipitation mis en œuvre, l'ensemble du précipité est retenu après la filtration, ce qui signifie que le taux de conversion correspond directement au rendement de la réaction.

Afin d'évaluer la concentration résiduelle en phosphates dans la phase liquide et d'estimer ainsi le transfert des phosphates vers la phase solide sous forme de struvite, nous avons recours à une analyse spectrophotométrique. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu.

Pour chaque échantillon filtré, nous avons identifié la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance (λ_{\max}) et mesuré la concentration résiduelle en phosphate (C_t). Ces valeurs ont ensuite servi à calculer le taux de conversion du phosphate de la phase liquide vers la phase cristalline, indicateur clé de l'efficacité du processus d'élimination du phosphore sous forme de précipité.

Ce taux de conversion, noté χ (exprimé en pourcentage), est déterminé selon la relation suivante :

$$\chi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq III.1}$$

où C_0 représente la concentration initiale en phosphate dans la solution et C_t la concentration résiduelle après la cristallisation.

Le dosage est effectué par colorimétrie en présence d'ions vanadique et molybdique. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la densité optique (absorbance) de la coloration jaune du complexe phosphovanadomolybdique $\text{VO}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, en milieu acide, à $\lambda = 430 \text{ nm}$ selon la loi de Beer-Lambert. [13]

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l c \quad \text{Eq III.2}$$

Le réactif vanadomolybdique est préparé en mélangeant dans l'ordre et en proportions égales les trois solutions A, B et C suivantes :

Solution A : 250 ml d'une solution contenant un volume de HNO_3 et deux volumes d'eau.

Solution B : Dans 60ml d'eau distillée bouillante, dissoudre 0,625 g de vanadate d'ammonium (NH_4VO_3). Additionnée de 5 ml de HNO_3 , cette solution est complétée à 250 ml d'eau distillée après refroidissement.

Solution C : Dissoudre 12,5 g de molybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans 150 ml d'eau distillée chaude, la solution est complétée à 250ml avec de l'eau distillée après refroidissement.

Pour l'étalonnage du spectrophotomètre une solution mère est préparée à l'aide de phosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) séché à l'étuve pendant deux heures à 110°C . Ensuite 32,417 g sont pesés avec précision et sont introduits dans une fiole jaugée de 1000 ml, après dissolution dans environ 500 ml d'eau le volume est complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution ainsi obtenue contient 20 mg de P_2O_5 par ml. A partir de la solution mère six solutions étalons sont préparés. De chacune des solutions 5ml sont introduits dans une fiole jaugée de 100ml contenant déjà 25ml de réactif vanadomolybdique et le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée sans attendre.

Le complexe jaune est laissé évoluer dans l'obscurité pendant 24 heures (temps de stabilité maximale du complexe) puis on effectue la mesure au spectrophotomètre à 430 nm ; le trajet optique est de 1 cm. Les absorbances des différentes solutions ont été mesurées, dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. L'erreur relative du dosage du phosphore est de l'ordre de 0.5%.

- Détermination de la teneur en phosphate dans les échantillons d'eau :
 - 5 mL d'eau à analyser a été introduite dans un tube à essai et 1 mL de réactif y a été ajouté. L'absorbance a été mesurée comme précédemment.

- La courbe tracée a permis de déterminer la concentration massique en phosphore de l'eau analysée. [14]

III.4.3. Dosage de l'ammonium :

La méthode de Nessler est une méthode largement employée en analyse environnementale et en chimie analytique pour la surveillance des niveaux d'ammonium dans l'eau et d'autres matrices aqueuses. Elle repose sur la transformation des ions ammonium en ammoniaque dans un milieu alcalin, généralement en présence d'hydroxyde de potassium (KOH) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). Une fois libérée, l'ammoniaque réagit avec le réactif de Nessler, un composé à base de mercure, pour former un complexe jaune-brun d'iodure de dimercuriammonium. Afin de stabiliser le milieu réactionnel et d'éviter les interférences, une solution de tartrate double de potassium et de sodium est ajoutée. L'intensité de la couleur ainsi produite est proportionnelle à la concentration en ammonium et peut être quantifiée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à une longueur d'onde de 420 nm. [15]

Les étapes de ce dosage seront détaillées dans la section suivante :

- **Préparation de la solution de tartrate**

La solution de tartrate double de potassium et de sodium est obtenue en dissolvant 125 g de $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ dans 250 mL d'eau chaude. Après dissolution complète, la solution est laissée à refroidir avant d'y incorporer 12,5 mL de réactif de Nessler. Une fois préparée, elle est mise au repos pendant environ 48 heures, puis conservée au réfrigérateur jusqu'à son utilisation dans les analyses.

- **Préparation de la courbe d'étalonnage**

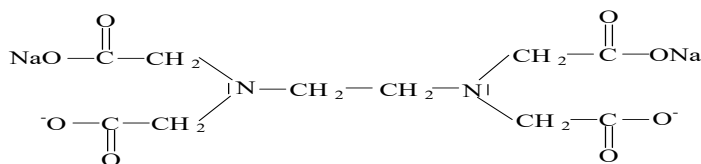
La courbe d'étalonnage est élaborée à partir d'une solution mère de chlorure d'ammonium. Pour cela, 29,7 mg de chlorure d'ammonium sont dissous dans 100 mL d'eau afin d'obtenir une solution de concentration connue. Des dilutions successives sont ensuite réalisées à partir de cette solution mère. À chaque solution diluée, 2 mL de solution de tartrate et 2 mL de réactif de Nessler sont ajoutés. Après un temps de réaction de 10 minutes, l'absorbance des différentes solutions est mesurée par spectrophotométrie à la longueur d'onde préalablement définie, permettant ainsi d'établir la courbe d'étalonnage.

- **Dosage de l'ammonium dans les échantillons d'eau**

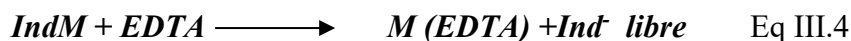
Pour déterminer la teneur en ammonium dans un échantillon d'eau, 2 mL de solution de tartrate sont d'abord ajoutés à 50 mL de l'échantillon. Ensuite, 2 mL de réactif de Nessler sont incorporés au mélange. Après le temps de réaction nécessaire, la mesure spectrophotométrique est effectuée à la longueur d'onde spécifiée. La concentration en ammonium est alors déterminée en comparant l'absorbance obtenue avec la courbe d'étalonnage établie. Si la concentration dépasse la plage d'étalonnage, il est nécessaire de diluer l'échantillon et de procéder à une nouvelle analyse. [16]

III.4.4. Dosage Complexométrique du Magnésium et du Calcium

En présence d'indicateur coloré spécifique, l'ion Mg^{2+} et Ca^{2+} se complexent et la couleur de la solution change. L'introduction de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) conduit à la formation du complexe EDTA-MÉTAL (2). L'EDTA disodique, soluble dans l'eau, possède la structure suivante :



La molécule d'EDTA possède six sites potentiels de liaison avec l'ion métallique (M) : les quatre groupements carboxyliques et les deux groupements amines qui portent chacun une paire d'électrons libre. L'EDTA est donc un ligand hexadenté. Au fur et à mesure de l'ajout de L'EDTA le métal se détache de l'indicateur, à l'équivalence tout l'indicateur se trouve sous forme libre dans le milieu et change de couleur. Ce changement de couleur indique la complexation de tous les cations métalliques par L'EDTA (mole à mole). Les deux réactions ci-dessus mentionnées sont schématisées ci-après [17] :



Lors du titrage d'une solution contenant du calcium, un indicateur spécifique, la murexide, est employé pour signaler le point d'équivalence. En ce qui concerne le magnésium, il ne possède pas d'indicateur spécifique dans ce contexte. Le noir d'ériochrome T réagit avec les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , ce qui permet de déterminer la somme des deux concentrations. La quantité de magnésium est ensuite obtenue par soustraction entre le titrage total Mg^{2+} et Ca^{2+} et celui du calcium seul.

- **Dosage du calcium**

Pour réaliser cette analyse, 100 mL d'eau de mer sont prélevés et transférés dans un bécher. Afin d'éliminer toute interférence avec les ions magnésium, une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée progressivement jusqu'à atteindre un pH légèrement supérieur à 12.

L'indicateur murexide est ensuite introduit dans la solution, ce qui lui confère une teinte rouge. Le titrage est effectué à l'aide d'une solution de EDTA à 0,1 M, en utilisant une micro-burette. L'opération se poursuit jusqu'au changement de couleur, marquant l'atteinte du point d'équivalence : la solution prend alors une teinte bleu-violet.

La concentration en calcium est ensuite calculée en tenant compte du fait que 1 mL de EDTA correspond à 4,008 mg de calcium.

- **Dosage du magnésium**

Un prélèvement de 100 mL d'eau est placé dans un bécher, puis 1 mL de noir d'ériochrome T est ajouté, en complément de 10 mL d'une solution tampon de pH 10 composée de chlorure d'ammonium et d'hydroxyde d'ammonium.

Afin de garantir un virage net de l'indicateur, la solution est chauffée à une température comprise entre 40 et 50 °C. Le titrage est ensuite réalisé à l'aide de la même solution de EDTA à 0,1 M, jusqu'à ce que la solution passe du rouge-vineux au bleu. Il est essentiel de veiller à ce que la température ne descende pas en dessous de 40 °C, afin d'assurer une détection précise du point d'équivalence.

La concentration en magnésium est obtenue par la relation suivante :

$$\text{Mg}^{2+}(\text{mg/L}) = (V' - V) \times 24,32 \quad \text{Eq III.5}$$

où :

- V correspond au volume de EDTA utilisé pour le titrage du calcium,
- V' représente le volume total de EDTA nécessaire pour complexer simultanément les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . [18]

La figure III.3 représente le dispositif expérimental :

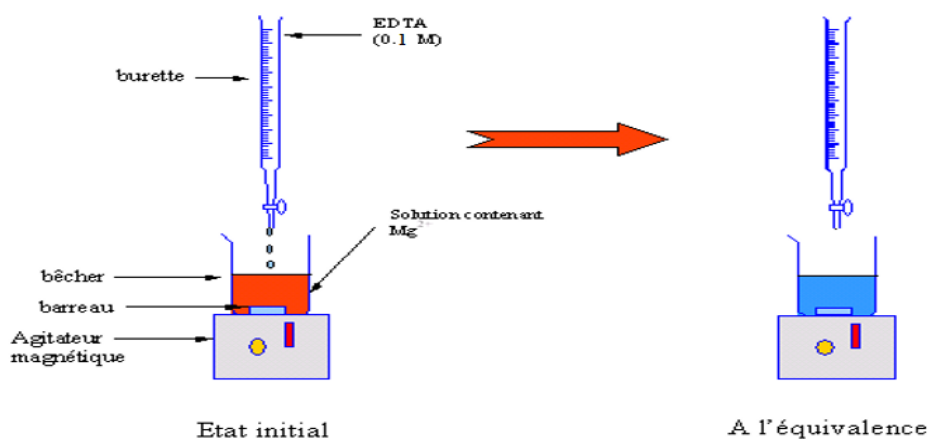


Figure III. 3. Dosage par complexométrie

III.4.5. Analyse par spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier

L'analyse de l'absorbance par spectroscopie infrarouge permet l'identification et la mise en évidence de la présence de certaines liaisons chimiques dans l'échantillon analysé. Pour cela, un spectromètre infrarouge (Vertex 80v, Bruker) a été utilisé pour l'analyse et la caractérisation des précipités obtenus après précipitation de struvite. L'acquisition des spectres a été réalisée avec 32 balayages, une résolution de 2 cm^{-1} , et une gamme spectrale couvrant 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés sous forme de dispersion, comprimé à 100 kg/cm^2 dans une pastille de KBr avec un ratio de 3/100 en Poids/Poids.



Figure III.4. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (Vertex 80v, Bruker)

III.4.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) constitue une technique d'analyse avancée permettant l'étude approfondie des matériaux en combinant une imagerie de haute résolution et une caractérisation élémentaire précise. Le MEB repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon, générant des images détaillées de sa morphologie et de sa topographie à l'échelle nanométrique. L'EDX, en complément, permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs de l'échantillon. L'émission de rayons X caractéristiques, résultant de l'excitation des atomes sous l'impact du faisceau électronique, permet une analyse spectroscopique détaillée, conduisant à une cartographie chimique précise. L'association du MEB et de l'EDX confère à cette technique une grande polyvalence, rendant possible l'étude d'une large gamme de matériaux, et offrant une caractérisation complète alliant aspects morphologiques et compositionnels. [19]

Un microscope électronique à balayage (Modèle Burker Nano) a été utilisé pour observer la morphologie et la composition chimique de la surface des particules pour cela les échantillons ont été placés sur des supports MEB à l'aide de ruban adhésif en carbone et recouverts d'une fine couche d'argent par pulvérisation.

III.4.7. L'analyse par diffraction X :

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique analytique puissante utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Le principe du XRD repose sur l'interaction des rayons X avec le nuage électronique des atomes dans le réseau cristallin, entraînant une interférence constructive à des angles spécifiques, connus sous le nom d'angles de Bragg. Cela génère un motif de diffraction qui peut être analysé pour obtenir des informations sur la structure, l'orientation et l'organisation du matériau. [20]

Lorsqu'un matériau est sous forme de poudre, les cristaux sont orientés de manière aléatoire, ce qui permet d'obtenir un diffractogramme reproductible pour une phase donnée. Ce diffractogramme représente l'intensité des rayons X détectés en fonction de l'angle de déviation 2θ . Chaque phase cristalline possède une signature unique sous forme d'une liste de pics caractéristiques définis par leurs positions 2θ et leurs intensités relatives. Ces pics décrivent les plans cristallins responsables des interférences constructives.

Dans cette étude, la diffraction des rayons X (XRD) a été utilisée pour une caractérisation plus poussée des précipités de struvite obtenus. Les précipités séchés ont été analysés sur un diffractomètre à rayons. Pour la caractérisation des phases solides obtenues, on a utilisé le dispositif de diffraction X c'est un générateur PHILIPS PW 3040 muni d'un goniomètre PW 3050/60 et une cathode en cobalt PW 3373/00 (Figure III.6), permettant de réaliser des diffractogrammes de poudre. Les motifs de diffraction XRD ont été enregistrés dans une plage de balayage de 2-thêta allant de 10° à 80°. Les données ont été collectées et traitées à l'aide du logiciel PANalytical X'Pert HighScore Plus, et la base de données de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF-2, édition 2003) a été utilisée pour identifier les précipités.



Figure III.5. Diffractomètre

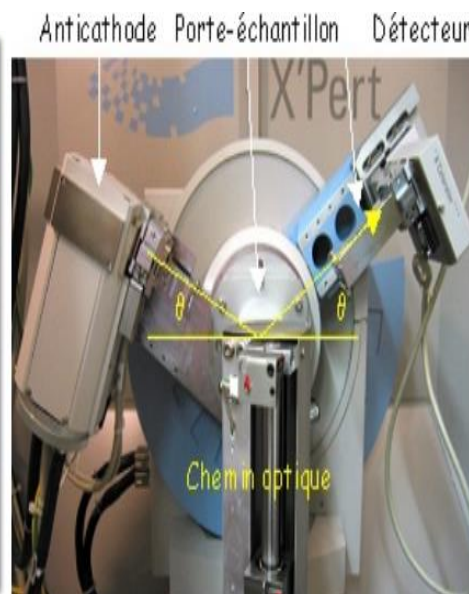


Figure III.6. Goniomètre

Le goniomètre est constitué principalement de :

- L'anticathode qui délivre un faisceau de rayon X faisant un angle θ avec le plan de l'échantillon.
- Le porte-échantillon qui tourne dans son plan en restant toujours horizontal.
- Le détecteur recevant le faisceau diffracté par l'échantillon en faisant l'angle θ avec le plan de l'échantillon (l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc 2θ).

III.4.8. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) sont deux techniques complémentaires utilisées pour étudier les transformations thermiques des matériaux. L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en

fonction de la température ou du temps sous une atmosphère contrôlée, ce qui permet d'identifier des phénomènes tels que la déshydratation, la décomposition thermique, l'oxydation ou la pyrolyse. De son côté, l'ATD mesure la différence de température entre un échantillon et une référence inerte lorsqu'ils sont chauffés simultanément, ce qui permet de détecter des transitions de phase (fusion, cristallisation, sublimation) et des réactions chimiques endothermiques ou exothermiques. L'association de ces deux techniques permet une meilleure compréhension des événements thermiques : l'ATG indique si une perte de masse accompagne un phénomène, tandis que l'ATD permet d'identifier si celui-ci est endothermique ou exothermique. [21]

L'analyse thermogravimétrique de la struvite a été réalisée pour estimer la perte de masse en fonction du chauffage en utilisant un analyseur thermogravimétrique METTLER Toledo. L'échantillon de struvite a été chauffé de 28 à 800 °C à un taux de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère d'azote.



Figure III.7. Analyseur thermogravimétrique METTLER Toledo

III.4.9. L'analyse de la distribution de taille

L'analyse de la distribution de taille avec **Image-J** est une méthode efficace pour mesurer et quantifier la taille des particules à partir d'images, notamment en microscopie, nous avons utilisé cet outil pour étudier, à partir des images de MEB, la distribution de taille des cristaux de struvite obtenus d'après nos essais réalisés au laboratoire.

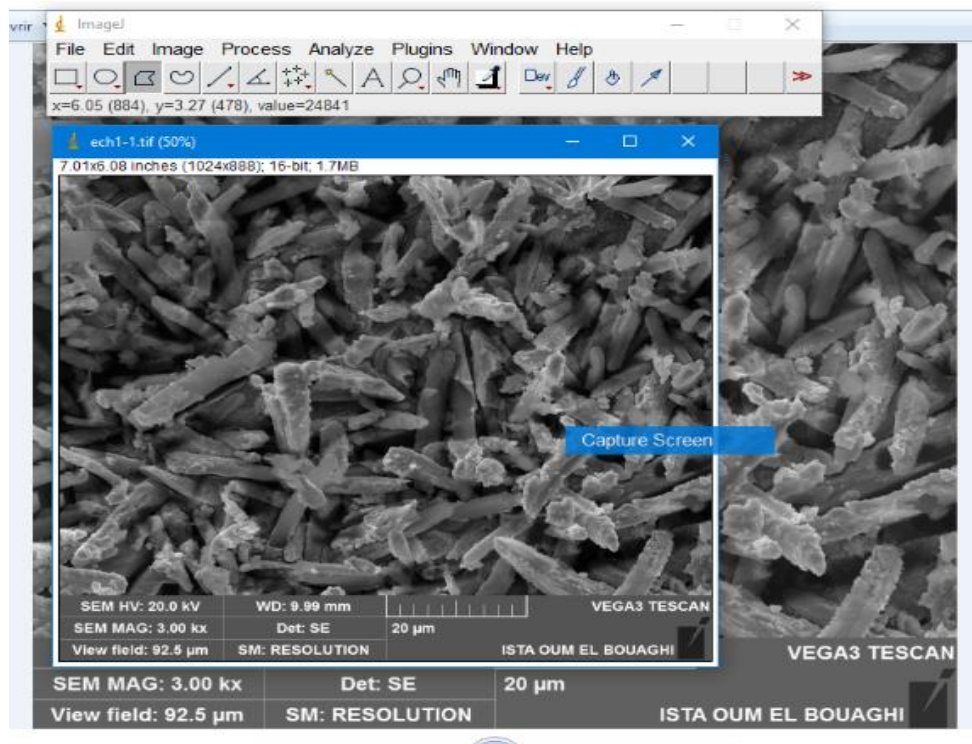


Figure III.8. Logiciel Image-J

III.5. Etude de la conductivité ionique

L'étude de la conductivité ionique de la struvite a été réalisée par la méthode des impédances complexes.

La spectroscopie d'impédance apparaît comme méthode de choix pour l'étude de la conduction ionique ou électrique des matériaux dont l'organisation cristalline est imparfaite, que ce soit au sein des polymères, des argiles ou pour mettre en évidence des états locaux dans les solides cristallins. Les propriétés physiques et chimiques des matériaux étudiés peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier les mécanismes mis en jeu. [22]

D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un matériau conducteur à une tension ou à un courant alternatif en fonction de la fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en ohms (Ω) et traduit l'opposition du matériau au passage du courant ionique. Dans un matériau, cette résistance est appelée impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'un

matériau solide conducteur est pris, l'impédance totale du système peut être influencée par plusieurs phénomènes, notamment la mobilité des ions dans la structure cristalline, les interactions aux interfaces grains/jonctions..... Ces contributions déterminent la conductivité ionique globale du matériau et sont analysées en fonction de la fréquence pour comprendre les mécanismes de transport des charges et d'éventuelles limitations structurelles.

- **Principe de mesure**

Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors, pour chaque fréquence, le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon+ électrode de mesure) à un circuit équivalent, représenté dans la figure (III.9). Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R (où $R=1/G$, G étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste à déterminer la composante conductrice G , et la composante capacitive C du circuit parallèle équivalent au condensateur.

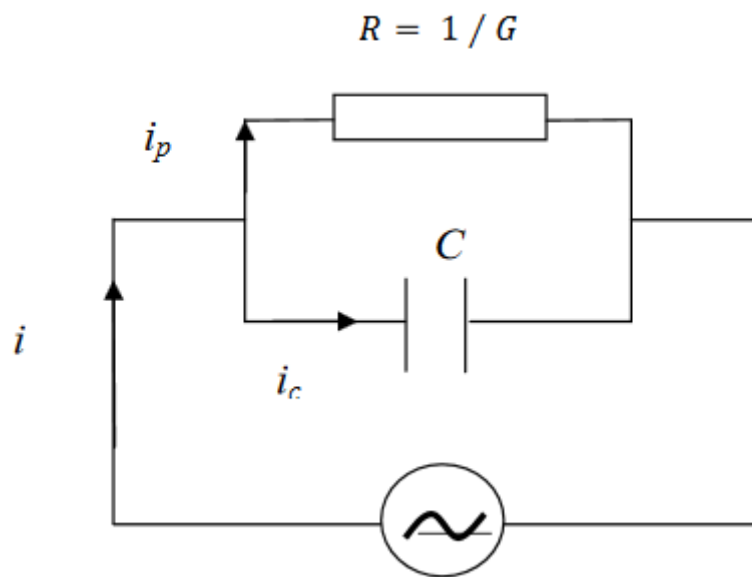


Figure III.9. Circuit équivalent du montage de spectroscopie d'impédance

- **Préparation des pastilles**

Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées sur de la struvite comprimée sous forme de pastille, soumise à une pression d'environ 100 kg/cm². Afin d'assurer un bon contact électrique, les faces de l'échantillon ont été recouvertes d'une fine couche de laque d'argent avant d'être placées entre deux électrodes en platine, reliées à un analyseur d'impédance (Solartron SI 1260). Les mesures ont été effectuées dans une plage de fréquences allant de 10 Hz à 13 MHz, sous atmosphère ambiante, avec une élévation progressive de la température.

Les diagrammes obtenus dans le plan de Nyquist ont permis d'extraire la résistance R à chaque température, correspondant à l'intersection du spectre d'impédance avec l'axe des abscisses. L'analyse de ces résultats a été facilitée par le logiciel Zview, qui a permis d'affiner la détermination de la valeur de R par extrapolation (figure III.10).

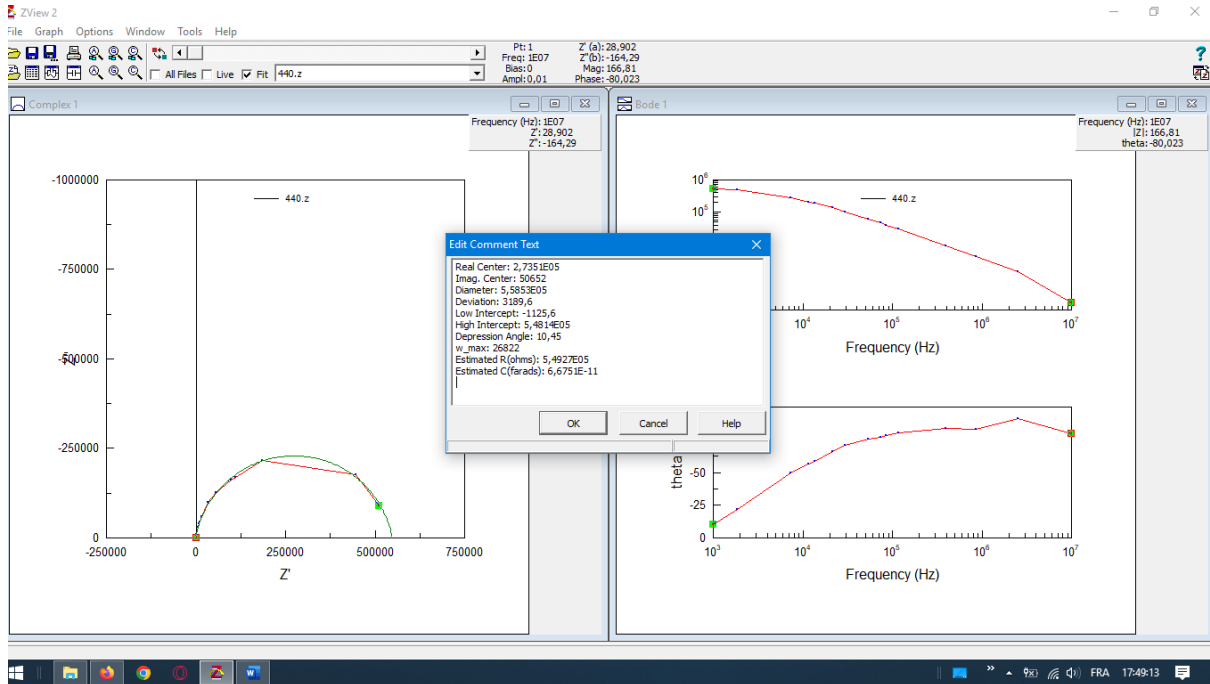


Figure III.10. Détermination de la valeur de la résistance R par le logiciel Zview

A partir des résistances il a été possible de déterminer la conductivité ionique pour les différentes températures en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e}{sR} \quad \text{Eq III.6}$$

où R est la résistance déterminée, e et s sont respectivement l'épaisseur et la surface de la pastille.

Les valeurs de la conductivité ionique obtenues ont été utilisées pour tracer les diagrammes d'Arrhenius selon la relation suivante :

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq III.7}$$

où σ , σ_0 , E_a , k_B et T sont respectivement la conductivité, une constante, l'énergie d'activation, la constante de Boltzmann et la température absolue.

III.6. Modélisation chimique

La modélisation mathématique constitue un outil fondamental pour l'optimisation des procédés de traitement de l'eau, en particulier dans le cadre de la gestion des eaux usées. Elle permet d'analyser en profondeur les mécanismes d'élimination des contaminants, d'améliorer l'efficacité des traitements et d'assurer la conformité aux normes de rejet.

Parallèlement, la modélisation s'impose comme une approche incontournable pour la résolution de problématiques complexes, la prévision de la qualité des eaux et l'optimisation des procédés, facilitant ainsi la prise de décisions stratégiques en matière de gestion et d'exploitation. Au fil des avancées technologiques, ces outils sont perfectionnés afin d'accroître leur précision et leur applicabilité, devenant ainsi indispensables tant pour la recherche scientifique que pour l'industrie. [23]

Afin d'étudier le processus chimique de précipitation de struvite, plusieurs modèles ont été développés selon plusieurs études. Soltani et al., (2023) ont proposé un modèle pour formuler de l'urine synthétique et optimiser la récupération de la struvite. Les simulations avec *Engineering Equation Solver (EES)* ont été validées par *PHREEQC*, confirmant la précision du modèle [24]. Jankauskas et al., (2019) ont conçu et appliqué un modèle mathématique d'un système biphasique couplé à la formation d'une phase dispersée lors du processus de précipitation de struvite. L'hydrodynamique du système est modélisé selon une approche eulérienne [25]. Addagada al., (2020) ont utilisé la méthodologie de surface de réponse selon le plan de Box-Behnken pour optimiser le processus et analyser les interactions entre les paramètres. Une évaluation économique a démontré que l'approche proposée était viable sur le plan économique [26]. Wang et al. (2006) ont utilisé le logiciel *PHREEQC 2.11* pour évaluer la cristallisation du struvite en fonction des indices de saturation, en tenant compte des concentrations en P, N, Mg, du pH et de la force ionique du milieu [27]. Harrison et al., (2011) ont utilisé le modèle d'équilibre thermodynamique *MINTEQA2* qui a révélé une solubilité minimale de struvite en milieu alcalin modéré. Les expériences en réacteur agité ont montré une cristallisation rapide, avec un taux de croissance dépendant du phosphate. Les essais pilotes ont confirmé ces observations [28]. Dans diverses recherches (Sun et al., 2023 [29]; Lavanya et al., 2021[30] ; KUŞÇU et al, 2021[31]), la méthodologie des surfaces de réponse a été appliquée afin de modéliser l'influence des paramètres expérimentaux sur la précipitation de struvite ainsi que leurs interactions. Dans ce contexte, le logiciel de

simulation thermodynamique Visual MINTEQ a été intégré pour prédire l'optimisation des doses, en tenant compte des équilibres chimiques en solution. Miyittah et al., (2012) [32] ont développé un modèle de spéciation dans Polymath qui a permis de prédire la précipitation du struvite, favorisant la récupération du phosphore et de l'azote.

De tous les modèles appliqués dans les études citées ci-dessus, Visual MINTEQ est une puissante base de données qui peut être utilisée pour calculer la concentration de différents ions, la solubilité et l'équilibre des espèces solides et dissoutes dans une solution aqueuse. Tous les modèles sont basés sur l'équilibre dynamique des espèces ioniques, dissoutes et non dissoutes dans la solution [33].

En général, lors de la précipitation de struvite, pour appliquer le modèle d'équilibre chimique dans les eaux usées synthétiques, NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , NH_3 , H_3PO_4 , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont les principales espèces chimiques existantes dans les eaux usées. En même temps, des ions tels que : HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$, MgOH^+ , MgPO_4^- , des espèces dissoutes telles que : MgHPO_4 , H_3PO_4 , et des espèces non dissoutes, telles que : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgHPO_4 , et la struvite pourraient également coexister dans la solution dans une situation à l'équilibre. En ce qui concerne les eaux usées réelles, elles seront beaucoup plus compliquées et comprendront plus d'espèces chimiques, notamment $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, phosphate métallique $[\text{M}_3(\text{PO}_4)_2]$, MgCO_3 [34]. En utilisant Visual Minteq Ali, M. I., Schneider, et al., (2003) et Ohlinger et al., (1998) ont développé un modèle simple en considérant la struvite comme le seul solide qui précipite. Les espèces chimiques qu'ils ont utilisées comprenaient NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , NH_3 , H_3PO_4 . Le modèle Ali, M. I., Schneider et al (2003) incluait également $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$, MgPO_4^- [35,36]. Celen et al., (2007) ont développé un modèle comprenant cinq espèces non dissoutes : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgHPO_4 , et struvite, ainsi que Jia, G., Zhang, H et al (2017) et Shen et al., (2011) qui ont également suivi la même approche dans la conception de leurs modèles par Visual Minteq [34,37]. En général, huit solides $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgHPO_4 , struvite, magnésite, monetite, et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont les principales espèces chimiques qui ont été considérées et utilisées dans les études et les travaux publiés sur la modélisation de précipitation de struvite par Visual Minteq. Il est probable que l'intégration d'un plus grand nombre d'espèces dissoutes et précipitées dans la modélisation accroît considérablement sa complexité, pouvant ainsi compromettre sa faisabilité technique et son applicabilité. Par

conséquent, la sélection des espèces représentatives est un enjeu fondamental : elle doit assurer une description, la plus simple possible, des équilibres chimiques du milieu, afin de préserver la fiabilité du modèle et d'en garantir la validité pratique.

III.6.1. Configuration de Visual MINTEQ 3.0 et révision du modèle

Visual MINTEQ 3.0 est un programme informatique d'équilibre chimique qui contient des données thermodynamiques pouvant être utilisées pour estimer les espèces, la solubilité et les équilibres des phases dissoutes et solides dans un système aqueux [33]. Ce programme est la version pour Windows de MINTEQA2 et les données pour les espèces aqueuses comprennent celles de MINTEQA2 qui a été développé à l'origine par l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis en 1999. [38]

Pour établir un modèle d'équilibre chimique par Visual Minteq, il est nécessaire de déterminer les précipités potentiels. Ainsi, une revue de la littérature a été menée afin d'examiner les espèces susceptibles de précipiter. Les résultats indiquent que, dans les effluents aqueux, la présence de phosphate en association avec les ions Mg^{+2} , Ca^{+2} et NH_4^+ favorise la formation de multiples phases solides thermodynamiquement stables.

Les espèces contenant du magnésium possibles sont : la struvite ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$), le phosphate de magnésium trihydraté ou newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), la brucite [$Mg(OH)_2$], la bobierite [$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$], et $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, la magnésite ($MgCO_3$), la nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$), la dolomite [$CaMg(CO_3)_2$] et la huntite [$CaMg_3(CO_3)_4$]. D'après Musvoto et al., 2000 ont constaté qu'à une concentration plus élevée de magnésium et de phosphate, le précipité prédominant est la newberyite lorsque le pH est inférieur à 6,0. À un pH supérieur à 10,5, la brucite a plus de chance de précipiter. La dolomite [$CaMg(CO_3)_2$] et la huntite [$CaMg_3(CO_3)_4$] existent dans la nature, tandis que les conditions de précipitation de ces deux produits chimiques ne sont pas bien comprises et que le taux de processus est très lent (Mamais et al., 1994). Ainsi, la dolomite et la huntite ont été éliminées du modèle. [39]

Les espèces Ca^{2+} considérées dans cette étude comprennent : la monetite (DCP, $CaHPO_4$), le phosphate de calcium dihydraté (brushite) (DCPD, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), l'hydroxyapatite [HAP, $Ca_5(PO_4)_3OH$], le phosphate tricalcique (whitelockite) [TCP, $Ca_3(PO_4)_2$], et le phosphate d'octacalcium [OCP, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)5H_2O$], $Ca(OH)_2$, et la calcite ($CaCO_3$). Selon Musvoto et al. (2000), s'il y a suffisamment de Mg^{2+} , PO_4^{3-} et Ca^{2+} dans les eaux usées, des espèces précurseurs seraient d'abord générées, puis suivies pour devenir des substances plus stables thermodynamiquement, tels que HAP, TCP ou DCP. Alors que le processus de formation de HAP, la précipitation de OCP et de TCP est très lente

et peut être affectée sévèrement par la présence de magnésium. Par conséquent, HAP, OCP et TCP ont été supprimés du modèle. Musvoto et al., (2000) ont découvert que le magnésium, les phosphates et les matières organiques dissoutes ont un impact important sur la formation de calcite. Ainsi, la calcite a été omise du modèle. En résumé, les précipités considérés dans la base de données du modèle sont : la struvite, la newberyite, la brucite, la monetite (DCP, CaHPO_4), la brushite (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et Mg_3PO_4 (Tableau III.2). [34, 39]

Tableau III.2: Les solides possibles de se formés en solution [27,35, 39]

Phase solide	Réaction	pKs à 25°C
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	17,05
Farringtonite	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	23,30
Newberyite	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	5,51
Struvite	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$	13,26
Monetite	$\text{CaHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	6,6
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	6,59

III.6.2. Hypothèses du modèle

Pour établir le modèle d'équilibre chimique par Visual Minteq, des hypothèses ont été posées afin définir les conditions d'étude de la précipitation de struvite dans les eaux usées. Ces hypothèses sont résumées dans les points suivants :

- Les espèces ioniques dissoutes dans le système incluent NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et SO_4^{2-} .
- Les compositions des précipités sont déterminées à partir des résultats du programme MINTEQ : $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvite), la newberyite, la brucite, la monetite (DCP, CaHPO_4), la brushite (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et Mg_3PO_4 .
- Seuls les états d'équilibre ont été pris en compte pour la simulation.
- Chaque réaction se déroule dans un réacteur discontinu à pH constant.
- Les réactions ont lieu à la température ambiante (22 ± 3 °C)

III.6.3. Procédure de modélisation

Pour étudier la précipitation de struvite en solution aqueuse la procédure de modélisation suivante a été adoptée pour évaluer le rendement d'élimination des phosphates, identifier les espèces solides susceptibles de se former et intégrer les paramètres thermodynamiques nécessaires :

- Les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution ont été introduites dans le modèle, ainsi que les paramètres thermodynamiques nécessaires, tels que les produits de solubilité.
- Afin d'identifier les composés susceptibles de précipiter, les indices de saturation (SI) de tous les solides potentiels ont été évalués à l'aide du logiciel MINTEQ. Les composés présentant des rapports de sursaturation relativement élevés ont été sélectionnés.
- Les phases solides pouvant précipiter ont été prédites à l'aide du logiciel Visual MINTEQ, et les informations obtenues (stœchiométrie et produits de solubilité des composés) ont été intégrées dans le cadre du modèle.
- Toutes les espèces de Magnésium et les complexes de Calcium ont été considérés comme des intermédiaires pouvant participer à la formation de struvite. Ainsi, les complexes de Magnésium de Calcium ont été assimilés à des ions libres Mg^{2+} ou Ca^{2+} lors du calcul des concentrations, tout en prenant en compte les différences de charge des complexes par rapport aux ions libres pour le calcul des activités ioniques.

Tableau III.3 : Les concentrations (mg/L) des espèces chimiques introduites dans Visual Minteq

	Eau de mer		Saumure		Saumure Naturelle	
	R ₁	R _{1.5}	R ₁	R _{1.5}	R ₁	R _{1.5}
Mg²⁺	117,58	176,37	117,58	176,37	117,58	176,37
Ca²⁺	38,70	58,05	31,06	46,59	6,47	9,70
Cl⁻	3517	4326	3418	41,77	4318	5527,5
Na⁺	1371	1866	1309	1772	1426,09	1947,59
K⁺	38,51	57,76	31,44	47,16	6,3	9,45
SO₄³⁻	891,86	1337,79	914,78	1372	47,25	70,87
PO₄³⁻	150	150	150	150	150	150
NH₄⁺	750	750	750	750	750	750

Tableau III.4 : Les concentrations (mg/L) de sodium introduit dans Visual Minteq

	Eau de mer		Saumure		Saumure Naturelle	
	R ₁	R _{1.5}	R ₁	R _{1.5}	R ₁	R _{1.5}
8	1371	1866	1309	1772	1426,09	1947,59
8,5	1579	2074	1517	1980	1634	2155
9	1936	2434	1877	2340	1994	2515
9,5	2528	3026	2468	2931	2585	3106

Références bibliographiques

- [1] Cabanes, F. (2006). *Déphosphatation des effluents: précipitation et valorisation du phosphore* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique (Toulouse)).
- [2] Kumari, S., Jose, S., Tyagi, M., & Jagadevan, S. (2020). A holistic and sustainable approach for recovery of phosphorus via struvite crystallization from synthetic distillery wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 254, 120037.
- [3] Liu, X., Wen, G., Hu, Z., & Wang, J. (2018). Coupling effects of pH and Mg/P ratio on P recovery from anaerobic digester supernatant by struvite formation. *Journal of cleaner production*, 198, 633-641.
- [4] Fabbri, K. P. (1998). A methodology for supporting decision making in integrated coastal zone management. *Ocean & Coastal Management*, 39 (1-2), 51-62
- [5] Cotruvo, J. A. (2005). Water desalination processes and associated health and environmental issues. *Water Cond Purif*, 47(1), 13-7.
- [6] Berktaş, A. (2011). Environmental approach and influence of red tide to desalination process in the Middle East region. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 2(3).
- [7] Tularam, G. A., & Ilahee, M. (2007). Environmental concerns of desalinating seawater using reverse osmosis. *Journal of Environmental monitoring*, 9(8), 805-813.
- [8] Younos, T. (2005). Environmental issues of desalination. *Journal of contemporary water research and education*, 132(1), 3.
- [9] Krishna, H. J. (2004). Introduction to desalination technologies. *Texas Water Dev*, 2, 1-7.
- [10] Molinari, R., Avci, A. H., Argurio, P., Curcio, E., Meca, S., Plà-Castellana, M., & Cortina, J. L. (2021). Selective precipitation of calcium ion from seawater desalination reverse osmosis brine. *Journal of Cleaner Production*, 328, 129645.
- [11] Guadie, A., Belay, A., Liu, W., Yesigat, A., Hao, X., & Wang, A. (2020). Rift Valley Lake as a potential magnesium source to recover phosphorus from urine. *Environmental Research*, 184, 109363.
- [12] Bagastyo, A. Y., Anggrainy, A. D., Khoiruddin, K., Ursada, R., Warmadewanthi, I. D. A. A., & Wenten, I. G. (2022). Electrochemically-driven struvite recovery: prospect and challenges for the application of magnesium sacrificial anode. *Separation and Purification Technology*, 120653.
- [13] A. Gee and V.R. Deitz. *Ann. Chim. Fr.* **25** (1953), p. 1320
- [14] Vogel's, Text Book Quantitative Inorganic Analysis. Fourth edition LONGMAN Group Limited. 1978, p 504.

- [15] Skok, A., Bazel, Y., & Vishnikin, A. (2023). A new miniaturized microextraction HS-LPME-OIP procedure for ammonium determination based on Nessler's method. *Chemical Papers*, 77(12), 7303-7309.
- [16] Moulesshoul, A. (2018). *Valorisation du phosphore par précipitation contrôlée de la struvite pour la déphosphatation des eaux contaminées* (Thèse de doctorat). Université Sidi Bel Abbès.
- [17] Charlot G., « Les méthodes de la chimie analytique ». Edition Masson, 1966, pp 384,780.
- [18] De Sousa, A. (1954). La détermination rapide du calcium et du magnésium dans l'eau de mer. *Analytica Chimica Acta*, 11, 221-224.
- [19] Kassim, N. Q. B., & Yaacob, A. (2017). Microscopic study of peat profiles using FESEM coupled with EDX technique. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 8(1), 33.
- [20] Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. (2022). X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12(2), 205.
- [21] Elkacemi, S., Abahlous, L., & Boukbir, L. (2014). Heat treatment of concrete and its influence on the mechanical properties. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 11, p. 01011). EDP Sciences.
- [22] Kalai, C. (2020). *Etude par Spectroscopie d'Impédance Complexe le Phénomène de Transport Ionique des Verres Diphosphate Dopés aux Métaux de Transition* (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou).
- [23] Gillot, S., Langergraber, G., Ohtsuki, T., Shaw, A., Takacs, I., Winkler, S., & Rieger, L. (2012). Un protocole pour la modélisation du fonctionnement des stations d'épuration à boues activées. *Sciences Eaux & Territoires*, (9), p-66.
- [24] Soltani, S., Natividad-Marin, L., & Schneider, P. A. (2023). A modelling approach to prepare synthetic urine for struvite precipitation studies. *Water Science & Technology*, 87(11), 2622-2633.
- [25] Jankauskas, B. (2019). *Struvite Precipitation modelling using Extended Quadrature Method of Moments and Drift-Flux Model*. University of Exeter (United Kingdom).
- [26] Addagada, L. (2020). Enhanced phosphate recovery using crystal-seed-enhanced struvite precipitation: process optimization with response surface methodology. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 24(4), 04020027.
- [27] Wang, J., Song, Y., Yuan, P., Peng, J., & Fan, M. (2006). Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery. *Chemosphere*, 65(7), 1182-1187.
- [28] Harrison, M. L., Johns, M. R., White, E. T., & Mehta, C. M. (2011). Growth rate kinetics for struvite crystallisation. *Chem. Eng. Trans*, 25(2011), 309-314.

- [29] Sun, L., Yang, Y., Yuan, W., Wu, X., Cui, Z., Wang, H., ... & Li, R. (2023). Struvite purity prediction by response surface methodology and chemical equilibrium modeling combination. *Environmental Technology & Innovation*, 29, 103016.
- [30] Lavanya, A., & Sri Krishnaperumal Thanga, R. (2021). Effective removal of phosphorous from dairy wastewater by struvite precipitation: process optimization using response surface methodology and chemical equilibrium modeling. *Separation Science and Technology*, 56(2), 395-410.
- [31] KUŞÇU, Ö. S., & Eke, E. (2021). Recovery of struvite from sewage sludge using pulsed electric field technique and process optimization. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-18
- [32] Miyittah, M. K., Gadekar, S., Pullammanappallil, P., Stanley, C. D., Bonzongo, J. C., & Rechcigl, J. E. (2012). Application of polymath chemical equilibrium simulation model for struvite precipitation in soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 1995-2005.
- [33] Çelen I, Buchanan JR, Burns RT, Bruce Robinson R, Raj Raman D (2007) Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Res* 41:1689–1696
- [34] Jia, G., Zhang, H., Krampe, J., Muster, T., Gao, B., Zhu, N., & Jin, B. (2017). Applying a chemical equilibrium model for optimizing struvite precipitation for ammonium recovery from anaerobic digester effluent. *Journal of Cleaner Production*, 147, 297-305.
- [35] Ali, M. I., Schneider, P. A., & Hudson, N. (2003). Assessing nutrient recovery from piggery effluents. In *International Congress on Modelling and Simulation (MODSIM03)*, New Zealand.
- [36] Edahwati, L., Sutiyono, S., Perwitasari, D. S., Muryanto, S., Jamari, J., & Bayuseno, A. P. (2016). Effects of the optimised pH and molar ratio on struvite precipitation in aqueous system. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 58, p. 01018). EDP Sciences.
- [37] Shen, Y., Ogejo, J. A., & Bowers, K. E. (2011). Abating the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure. *Transactions of the ASABE*, 54(1), 325-336.
- [38] Sivalingam, V., Ibrahim, O. M., Kukankov, S., Omodara, B., Janka, E., Wang, S., ... & Bakke, R. (2019). Chemical equilibrium model to investigate scaling in moving bed biofilm reactors (MBBR).
- [39] Musvoto, E. V., Wentzel, M. C., & Ekama, G. A. (2000). Integrated chemical-physical processes modelling—II. simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Water Research*, 34(6), 1868-1880.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Après avoir défini les conditions expérimentales et mis en place le protocole de précipitation de la struvite, ce chapitre est consacré à l'analyse et à l'interprétation des résultats obtenus. L'objectif est de mieux comprendre l'influence des principaux paramètres opératoires, notamment le rapport Mg/P, le pH et la nature de la source de magnésium, sur l'efficacité du processus.

Dans cette étude, nous avons testé différentes sources de magnésium qui peuvent être des alternatives plus naturelles et économiques comme la saumure industrielle, la saumure naturelle et l'eau de mer. L'enjeu est de voir dans quelle mesure ces sources peuvent favoriser la précipitation de la struvite tout en garantissant un produit final de qualité. Par ailleurs, la cinétique de formation a été étudiée afin d'identifier les points clés du processus et d'évaluer sa faisabilité en conditions réelles.

Une autre approche complémentaire consiste à comparer nos résultats expérimentaux aux prédictions théoriques du logiciel Visual MINTEQ. Cette comparaison permet d'évaluer la capacité des modèles thermodynamiques à anticiper la formation de la struvite et affiner les conditions optimales du procédé.

IV.2. La composition des sources de magnésium utilisées pour la précipitation des phosphates

La composition chimique des trois sources de magnésium utilisées dans cette étude, après analyse, est répertoriée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : la composition des sources de magnésium en g/L

	Na^+	Mg^{+2}	K^+	Ca^{+2}	Cl^-	SO_4^{2-}	pH
Eau de mer	12,28	1,46	0,44	0,43	22,05	3,08	7,8
Saumure	15,60	1,98	0,60	0,52	26,62	4,25	7,99
Saumure naturelle	87,00	9,8	9,6	0,54	202,35	17,00	7,06

Selon le tableau IV.1, la saumure naturelle présente une concentration ionique nettement supérieure à celle de l'eau de mer et de la saumure industrielle. Cette différence peut être expliquée par le fait que Sebkhâ Ezzemoul constitue une dépression formée naturellement sur des terrains sédimentaires, ce type de terrains contient souvent des minéraux évaporitiques issus d'anciennes mers ou lacs asséchés, ce qui contribue à la salinité naturelle du sol. Ces formations, majoritairement composées d'argiles et de limons fins, se distinguent par leur faible perméabilité, réduisant ainsi l'infiltration de l'eau et favorisant l'accumulation des eaux de ruissellement et des précipitations. Dans un contexte climatique aride, l'évaporation intense entraîne une concentration progressive des sels en surface, exacerbant ainsi la salinité de la sebkha.

Cette différence de composition chimique des sources de magnésium étudiées peut avoir une influence sur la précipitation de la struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Une teneur élevée en magnésium, notamment dans la saumure naturelle (9,8 g/L), pourrait favoriser la formation de struvite. Toutefois, la forte salinité de cette saumure peut également influencer ce processus en modifiant la solubilité de la struvite et en altérant l'équilibre des réactions chimiques en raison de la présence accrue d'ions dissous (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.).

Un autre paramètre clé à considérer est le rapport molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, car un excès de calcium peut entrer en compétition avec le magnésium et inhiber la formation de struvite en favorisant plutôt la précipitation des phosphates de calcium. Ce rapport est de 0,16 pour l'eau de mer, 0,14 pour la saumure industrielle et seulement 0,03 pour la saumure naturelle. Ce faible rapport dans la saumure naturelle crée des conditions particulièrement favorables à la précipitation sélective de la struvite, limitant ainsi la formation de précipités indésirables de phosphate de calcium et facilitant la récupération du phosphore sous forme de struvite.

Les sources de magnésium sélectionnées pour cette étude présentent des caractéristiques distinctes en termes de salinité, concentration en magnésium et rapport molaire $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. Dans la suite de cette recherche, nous analyserons l'impact de ces variations sur le processus de précipitation sous différentes conditions opératoires, afin d'évaluer leur influence sur l'efficacité du procédé et son optimisation. Cette investigation permettra d'identifier les paramètres les plus favorables à une récupération optimale de la struvite tout en limitant la formation de composés indésirables.

IV.3. Etude préliminaire

Pour définir les conditions expérimentales adaptées à la précipitation de la struvite, une étude préliminaire a été réalisée. Cette première étape a permis d'analyser l'effet de plusieurs paramètres, comme les concentrations en phosphates et en ammonium, ainsi que des éléments clés tels que la température et la vitesse d'agitation. Les résultats obtenus ont permis d'affiner les domaines expérimentaux et de mieux orienter la suite des recherches. La section suivante explorera en détail l'influence de ces différents paramètres sur le processus de précipitation.

IV.3.1. Température

En règle générale, l'augmentation de la température est défavorable à la réaction de synthèse de la struvite puisqu'elle entraîne l'évaporation de NH_3 .

En plus, pour la plupart des sels de phosphate, la solubilité augmente avec la température. Doyle et Parsons [1] ont noté que le maximum de solubilité pour la struvite est observé à 50°C . La diminution de la température favorise donc le procédé de cristallisation.

D'autre part, on a observé que la vitesse de cristallisation de la struvite est relativement rapide même à température ambiante. C'est la raison pour laquelle il a été jugé d'ajuster cette variable pendant le processus de cristallisation. Ceci permet alors d'aider à diminuer les coûts élevés d'énergie associés.

IV.3.2. La composition de l'eau usée

Dans cette étude, nous avons fait le choix de travailler avec des eaux usées synthétiques, afin de garantir un meilleur contrôle des conditions expérimentales et une reproductibilité optimale des résultats. Ce choix est basé sur plusieurs considérations scientifiques et techniques. En effet, les eaux usées réelles présentent une grande variabilité de composition, influencée par de nombreux facteurs tels que l'origine des rejets, les variations saisonnières et les conditions environnementales. Cette variabilité rend difficile la maîtrise des paramètres expérimentaux et complique l'analyse des mécanismes de précipitation de la struvite. De plus, l'utilisation d'eaux réelles augmente le risque de contamination fécale et ces eaux nécessitent souvent un prétraitement pour minimiser ces interférences, ce qui peut rendre le protocole expérimental plus complexe et chronophage. [2]

Toutefois, afin que notre formulation d'eaux usées synthétiques soit représentative des eaux usées réelles, nous avons procédé à une collecte d'informations sur la composition des

eaux usées dans la région de Skikda en collaboration avec les organismes en charge de la gestion et de la surveillance de l'environnement. Parmi ces institutions, l'Observatoire National de l'Environnement et l'Office National d'Assainissement de la wilaya de Skikda.

Ces organismes ont permis d'obtenir une première évaluation de la composition des eaux usées grâce aux données disponibles, tout en offrant la possibilité de réaliser des analyses approfondies sur des échantillons prélevés. Ainsi, des analyses ont été menées sur trois échantillons collectés à partir de trois sites distincts :

- **Le complexe avicole Bourriche** : ce complexe est situé entre El Hadaiek et Ramdane Djamel, Skikda. L'installation est implantée à proximité de zones agricoles et de cours d'eau.
- **La station de relevage la Marinelle** : Elle relève (refoule) les eaux usées du centre-ville et les eaux usées arrivant de la station de relevage Stora, vers la station de relevage principale avant d'arriver à la station de traitement des eaux usées de la ville de Skikda.

La station de relevage la Marinelle a :

- Un nombre de pompes installées : 4 + 1
 - Une hauteur manométrique : 34 m
 - Un débit total : 1011 L /s
- **Oued Zeremna** : il est situé dans le nord-est de l'Algérie, au sein du bassin versant du Saf-Saf. Il s'étend sur une longueur de 30 km et prend sa source dans les montagnes de Staiha, à une altitude de 550 m, où il traverse la région de El Hadaiek, traverse la ville de Skikda avant de se jeter dans la mer Méditerranée dans la région de Lilo

Tableau IV.2 : Composition chimique des eaux usées analysées en mg/L

	Station la Marinelle	Oued Zeremna	Complexe Bourriche	avicole
PO_4^{3-}	48	9,75	450	
NH_4^+	109	14,36	1300	
Ca^{2+}	70	54.88	95	
Mg^{2+}	14,54	18.81	30	

Les analyses présentées dans le **Tableau IV.2** ont mis en évidence des variations notables dans la composition chimique des eaux étudiées. Parmi elles, les effluents du Complexe avicole Bourriche se démarquent par des concentrations particulièrement élevées pour l'ensemble des paramètres analysés, reflétant ainsi une pollution importante. Le point commun entre tous les échantillons est la prédominance systématique de l'ammonium sur les phosphates, accompagnée d'une faible teneur en magnésium, un facteur limitant dans les processus de précipitation des phosphates.

Pour compléter cette analyse expérimentale, une revue approfondie de la littérature a été réalisée afin d'examiner la composition des eaux usées synthétiques utilisées dans les études de précipitation de la struvite. Cette comparaison a permis d'identifier les concentrations typiques des principaux ions impliqués, rendant ainsi possible l'adaptation de notre formulation expérimentale. En croisant ces données expérimentales avec les références bibliographiques (Tableau VI.3), nous avons choisi une composition synthétique proche de Wang, J. et al [6]. Celle-ci présente des concentrations supérieures à celles relevées dans la Station la Marinelle et Oued Zeremna, tout en restant bien en dessous des niveaux extrêmes observés dans les effluents du Complexe avicole Bourriche (450 mg/L, 1300 mg/L). Ce choix intermédiaire nous permet de représenter de manière réaliste des rejets anthropiques modérés, caractéristiques de certaines activités agricoles et industrielles, sans atteindre des concentrations excessives qui risqueraient de restreindre la portée et l'applicabilité des résultats.

Par ailleurs, cette composition a été largement étudiée dans la littérature scientifique. Plusieurs recherches, notamment celles menées par **Grimi, T[3]. et Shaddel, S.. [4]**, ont utilisé des formulations similaires pour analyser l'impact des nutriments sur les milieux aquatiques et les processus de récupération des phosphates sous forme de struvite. L'adoption

de cette composition garantit ainsi une cohérence scientifique, et offre un cadre expérimental rigoureux et adapté à l'étude des mécanismes de précipitation et de valorisation des nutriments présents dans les effluents.

Tableau IV.3 : Composition en mg/L des eaux usées synthétiques appliquée dans des études de précipitation de struvite

Référence	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
PO_4^{3-}	100	150	137	10	309	42
NH_4^+	346	700	683	40	1015	420

IV.3.3. Agitation

L'agitation permet une bonne homogénéisation des solutions et facilite la réaction chimique pouvant avoir lieu entre les entités chimiques qui y sont présentes.

Habituellement la vitesse d'agitation est liée à la densité. L'agitation doit être d'autant plus rapide que les concentrations en Mg^{2+} , PO_4^{3-} et NH_4^+ sont plus élevées. Compte tenu de cette observation. L'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement de précipitation du phosphate a été étudiée dans une eau usée synthétique, les conditions opératoires de cette étude sont répertoriées ci-dessous :

- pH=9 ;
- $[PO_4^{3-}] = 150 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Température ambiante : $T = 22^\circ\text{C}$;
- Rapport molaire $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+ = 1 : 1 : 11$

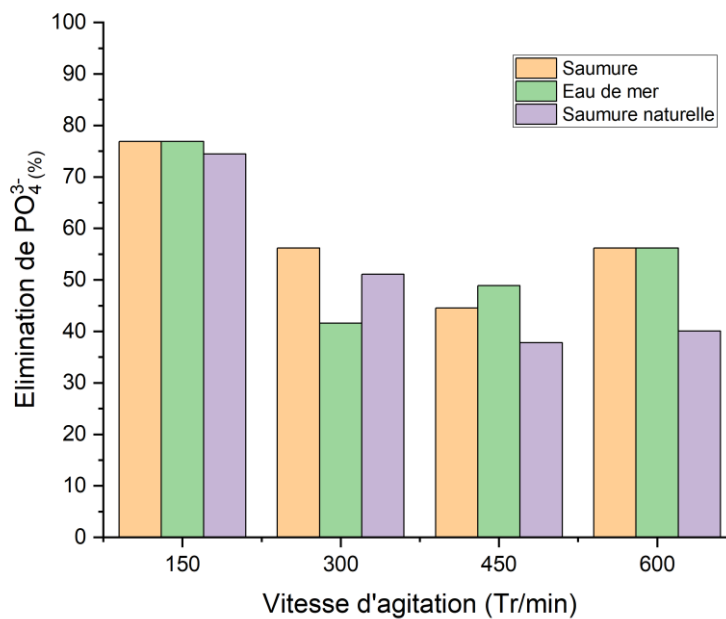


Figure IV.1. Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement de l'élimination des phosphates

Cette étude a montré que la vitesse d'agitation de 150 tr/min permet d'atteindre un rendement satisfaisant pour l'élimination du phosphate (PO_4^{3-}), avec des résultats comparables pour les trois sources de magnésium étudiées, comme le montre la **figure IV.1.** puisque l'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une diminution du taux d'élimination, il a été jugé utile de fixer cette vitesse à 150 tr/min pour la suite de l'étude.

Ce choix repose sur plusieurs raisons. D'une part, 150 tr/min offre un bon équilibre entre efficacité du processus, qualité des cristaux et facilité de récupération. Une agitation modérée garantit une bonne homogénéisation du milieu réactionnel, assurant une répartition uniforme des réactifs et facilitant la précipitation sans compromettre la croissance des cristaux. D'autre part, des vitesses plus élevées risqueraient de fragmenter les cristaux en formation, sous l'effet des forces de cisaillement. Cela pourrait compliquer leur séparation et nuire à leur qualité, ce qui réduirait leur potentiel de valorisation.

IV.3.4. Concentration initiale en P-PO_4^{3-}

L'effet de la concentration initiale en phosphates sur la précipitation de struvite a été étudié dans des solutions synthétiques préparées avec différentes concentrations initiales en phosphates. Le rapport molaire $\text{Mg}^{+2} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{-3}$ a été maintenu constant à 1:11:1, tandis que le pH a été fixé à 9 avec une vitesse d'agitation de 150 tr/min afin de garantir des

conditions homogènes. Après la réaction (30 minutes), les solutions ont été analysées pour déterminer la concentration résiduelle en phosphates.

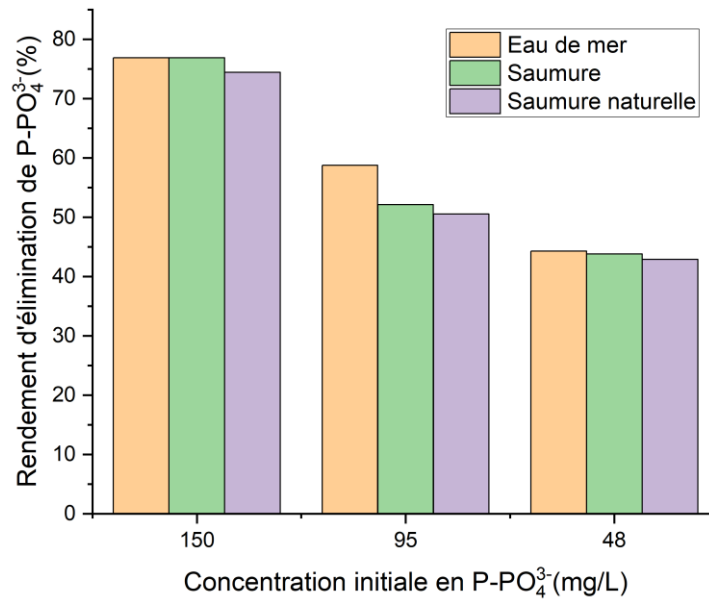


Figure IV.2. Effet de la concentration initiale des phosphates sur le rendement d'élimination des phosphates

Les résultats expérimentaux de la figure IV.2 démontrent que l'augmentation de la concentration initiale en phosphates influence directement la précipitation de la struvite. En effet, une concentration élevée en PO₄³⁻ favorise la super saturation du milieu, accélérant ainsi la nucléation et la croissance cristalline. Par conséquent, la vitesse de précipitation augmente considérablement, comme l'illustre l'évolution du taux de précipitation de 42 à 75% lorsque la concentration en phosphate passe de 48 à 150 mg/L. Il est aussi important de noter que selon Wang. F et al (2019) [11] en dessous de 20 mg/L de PO₄³⁻, la réaction devient trop lente pour une application industrielle efficace, limitant ainsi son intérêt pratique.

IV.3.5. Rapport molaire Azote/Phosphore (N/P)

Pour la précipitation de struvite le rapport molaire N/P peut influencer la disponibilité des réactifs et la régulation du pH. Contrôler ce paramètre permet de limiter la compétition avec d'autres précipités indésirables et d'accélérer la cinétique de précipitation et le rendement du processus. La Figure IV.3 illustre l'effet de l'augmentation du rapport N/P sur l'efficacité d'élimination du phosphore.

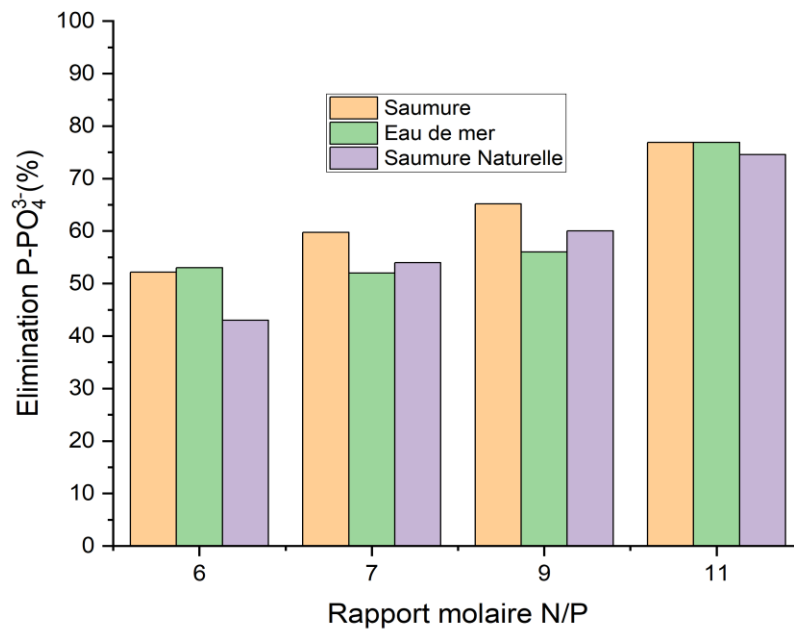


Figure IV.3. L'effet du rapport molaire N/P sur le rendement d'élimination des phosphates

Comme le montre la Figure IV.3, l'augmentation du rapport N/P favorise l'élimination du phosphore. Toutefois, des facteurs spécifiques à chaque source de magnésium, tels que la présence d'ions compétitifs, ont légèrement influencé l'efficacité du processus. Cet effet est particulièrement marqué à des rapports N/P faibles, où des différences de rendement sont observées entre les différentes sources de magnésium. Selon Peng et al. (2018) [12], des concentrations élevées d'ammonium renforcent la capacité tampon du pH, créant ainsi des conditions favorables à la précipitation de la struvite et contribuant à une meilleure élimination du phosphore. Ainsi, dans cette étude le rapport N/P 11 était adopté pour tous des essais.

Pour aller plus loin dans l'amélioration du rendement, il sera intéressant d'optimiser les conditions réactionnelles, notamment le rapport molaire Mg/P et le pH, qui influencent fortement la précipitation de la struvite. Une meilleure maîtrise de ces paramètres permettra d'optimiser le processus tout en conservant une vitesse d'agitation modérée, assurant ainsi une bonne qualité et une pureté optimale des cristaux formés.

IV.4. Etude de l'évolution du pH de la solution

La précipitation de la struvite dans la solution s'accompagne d'une libération de protons (H^+), provoquant une diminution progressive du pH du milieu réactionnel. Le suivi de l'évolution du pH en fonction du temps constitue ainsi un indicateur essentiel pour analyser la cinétique de précipitation, en permettant d'évaluer la vitesse de formation des cristaux et d'optimiser les conditions expérimentales, notamment en ce qui concerne le pH initial de la solution et le rapport molaire Mg/P.

IV.4.1. L'évolution du pH en fonction du pH initial de la solution

Les essais de suivi du pH ont été menés dans une cuve agitée contenant 250 ml d'eau usée synthétique. Le pH initial de la solution a été ajusté avec précision à la valeur souhaitée à l'aide d'une solution de NaOH. Le rapport molaire Mg/P dans la cuve a été maintenu à 1, en ajoutant le volume approprié de la source de magnésium pour atteindre cet équilibre. Une sonde de pH, immergée dans la cuve, a continuellement enregistré les valeurs de pH tout au long des expériences, garantissant un suivi précis et fiable des variations pendant le processus.

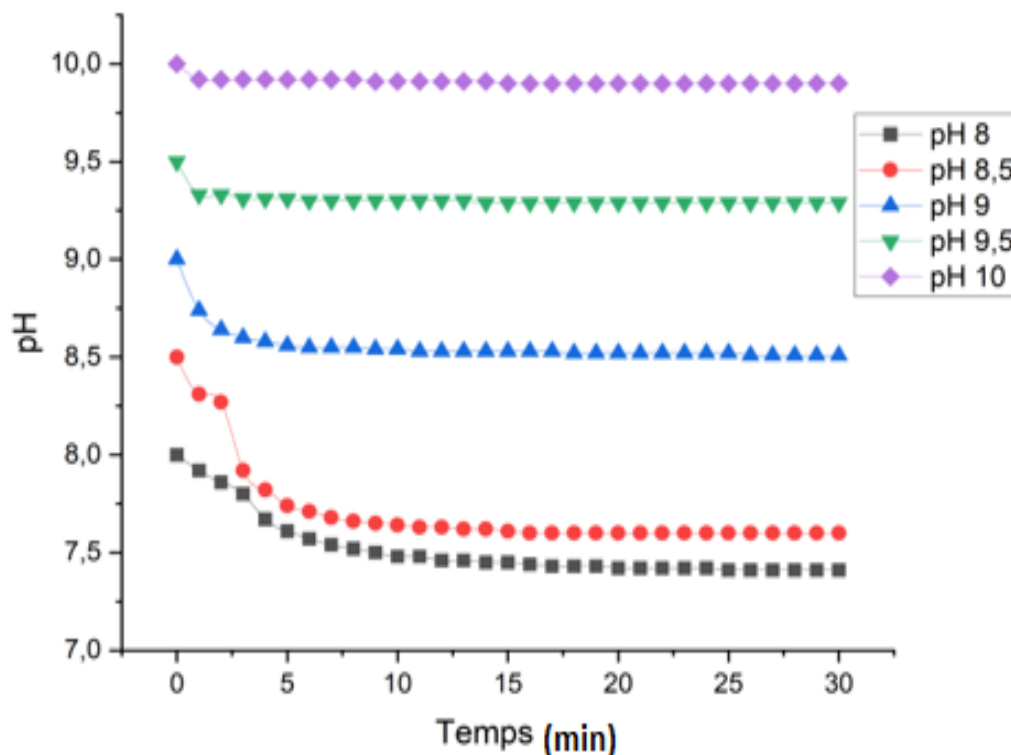


Figure IV.4. Evolution du pH de la solution avec la saumure comme source de magnésium

La figure IV.4 illustre l'évolution du pH en fonction du temps lors de la précipitation de la struvite, en utilisant la saumure comme source de magnésium. On remarque que, pour

tous les essais avec différentes valeurs de pH initial, ce dernier diminue progressivement avec le temps. Cependant, les solutions ayant un pH initial plus bas prennent plus de temps pour atteindre leur niveau minimal. Par exemple, dans une solution dont le pH initial est de 9,5, celui-ci chute rapidement à 8,31 en seulement 3 minutes. À l'inverse, une solution avec un pH initial de 8,0 met 8 minutes pour descendre à 7,52. Cela montre qu'un pH initial plus élevé accélère le processus de précipitation.

On observe également que l'importance de cette diminution varie selon le pH initial : la solution avec un pH de départ à 8,0 connaît la plus forte baisse (de 8,0 à 7,41), tandis que la diminution est plus modérée pour une solution avec un pH initial de 10,0 (de 10,0 à 8,90). Cette diminution du pH s'explique par la libération de protons (H^+) dans la solution, un phénomène qui se produit à chaque formation de cristaux de struvite. [13]

En réalité, la quantité de protons libérés dépend de la forme du phosphate présent dans la solution, et cette forme varie selon le pH :

- Entre 5 et 6,5, $H_2PO_4^-$ est majoritaire.
- Entre 7 et 9, HPO_4^{2-} domine.
- À partir de 10, PO_4^{3-} devient la forme prédominante.

Il s'avère que, pour des solutions avec un pH initial situé entre 8,0 et 8,4, la diminution du pH est particulièrement marquée. Cela dit, dans des contextes réels, comme dans les eaux usées, cette tendance pourrait changer en raison de la présence d'ions alcalins ou d'autres substances qui influencent la capacité tampon de la solution. Par exemple, une étude précédente (Liu et al., 2013) a montré que dans l'urine, le pH ne diminue que très légèrement (de 0,1 unité), grâce à une forte capacité tampon due à l'hydrolyse de l'urée (Liu et al., 2008). [6][14]

En comparant différentes sources de magnésium, comme l'eau de mer et la saumure naturelle, on constate, comme il est montré dans les figures IV.5 et IV.6, que l'évolution du pH est similaire à celle obtenue avec la saumure. Cependant, avec la saumure naturelle, la gamme de pH initial entraînant une diminution plus marquée du pH se situe plutôt entre 8,5 et 9,0. Cette différence pourrait s'expliquer par la forte salinité de la saumure naturelle, qui influence la sursaturation de la solution et accélère la précipitation de la struvite.

L'évolution du pH lors de la précipitation de la struvite dépend non seulement du pH initial de la solution, mais aussi de la source de magnésium utilisé. Ces paramètres jouent un rôle déterminant dans la cinétique du processus.

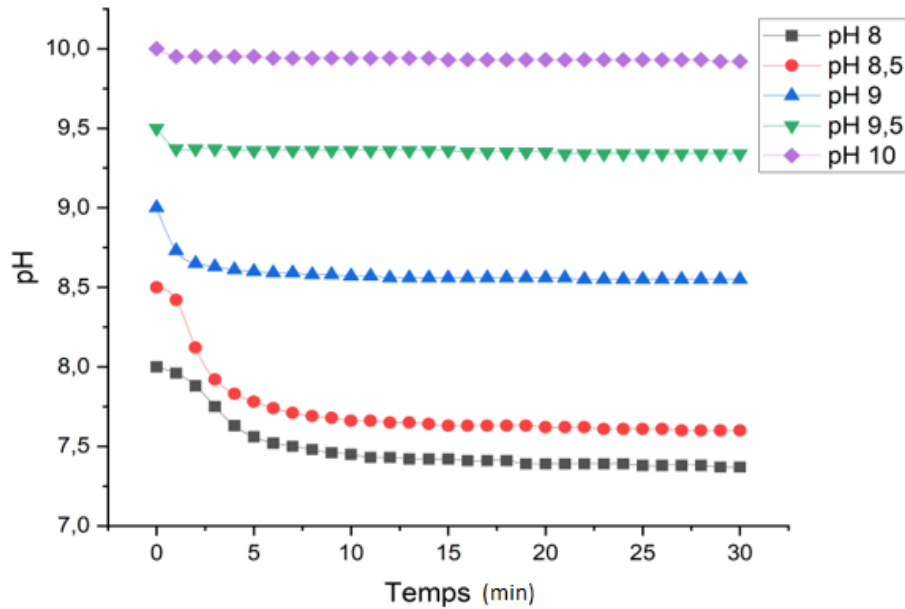


Figure IV.5. Evolution du pH de la solution avec l'eau de mer comme source de magnésium

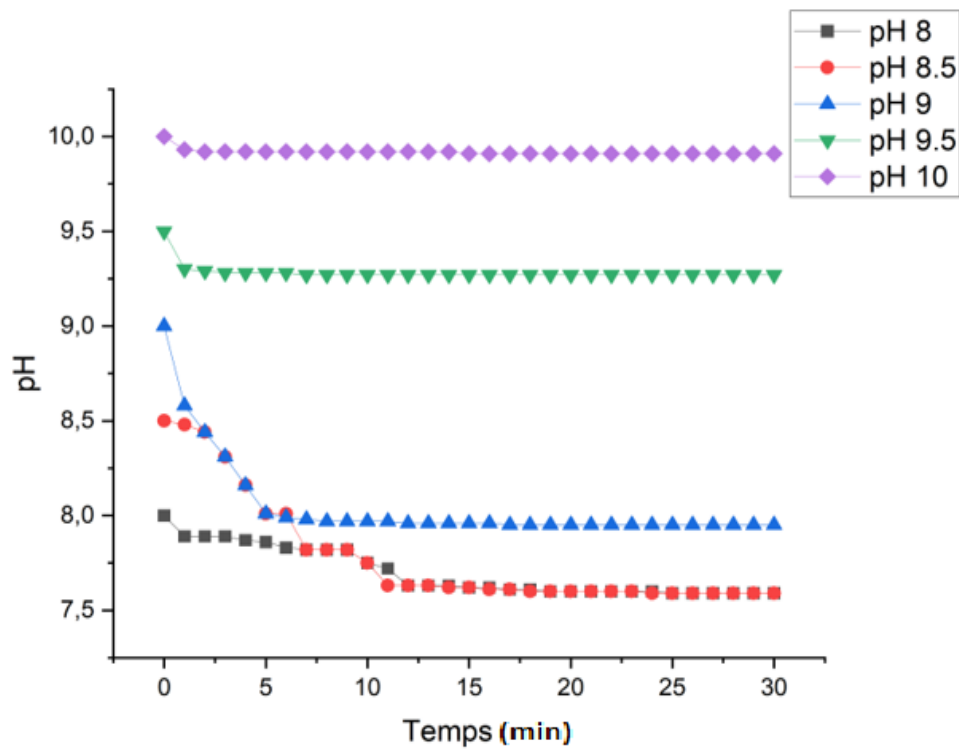


Figure IV.6. Evolution du pH de la solution avec la saumure naturelle comme source de magnésium

IV.4.2.L'évolution du pH en fonction du rapport molaire Mg/P

Un travail expérimental a été effectué dans le but de voir l'influence du rapport Mg^{2+}/PO_4^{3-} sur l'évolution du pH de l'eau usée. Pour cela, le pH initial était fixé à 8.5 pour tous les essais qui ont été réalisés aux différents rapports molaires Mg/P (1, 1,5, 2 et 2,5). Les résultats de ces essais sont illustrés dans les Figures VI.7, VI.8 et VI.9

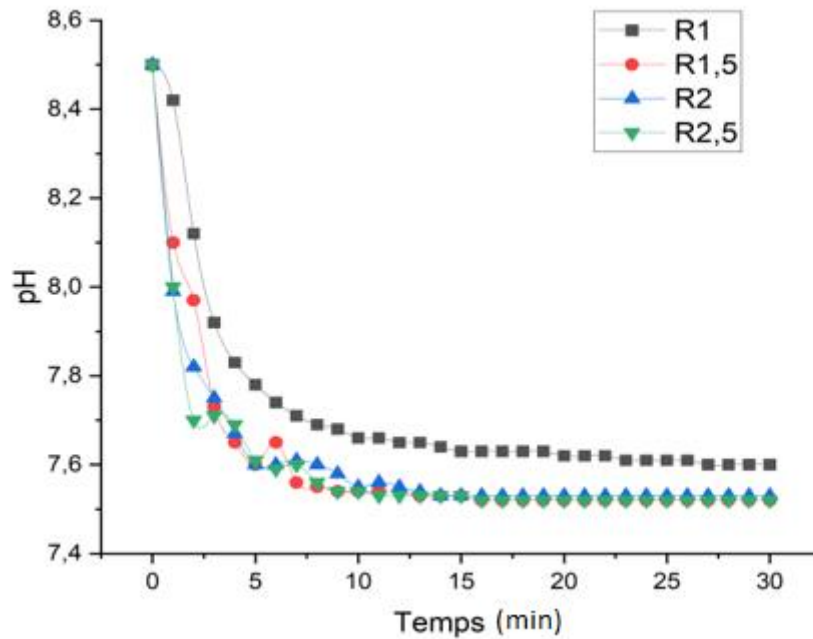


Figure IV.7. Evolution du pH de la solution sous différents rapports molaires avec l'eau de mer comme source de magnésium

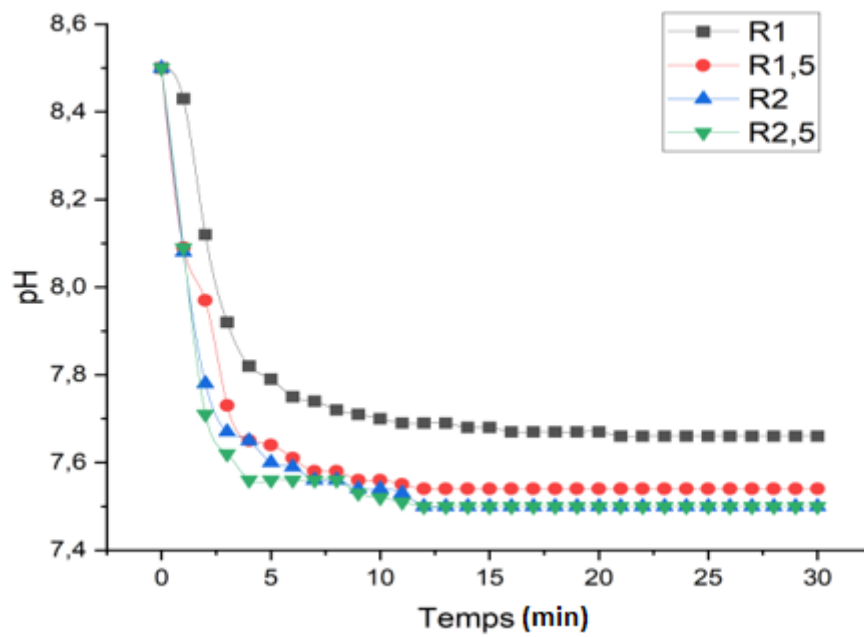


Figure IV.8. Evolution du pH de la solution sous différents rapports molaires avec la saumure comme source de magnésium

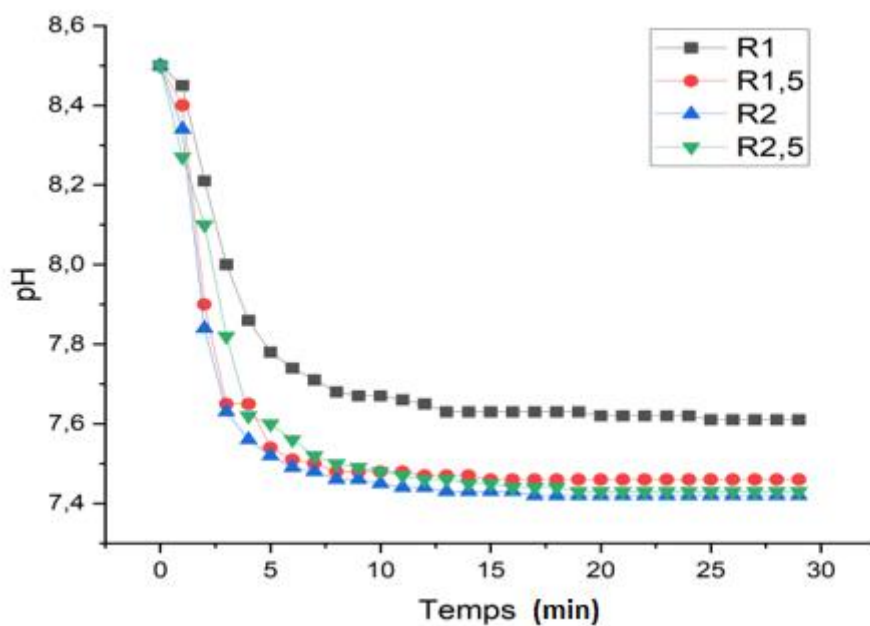


Figure IV.9. Evolution du pH de la solution sous différents rapports molaires avec la saumure naturelle comme source de magnésium

Les tracés des courbes de pH obtenues pour les expériences en laboratoire montrent que sous différents rapports molaires Mg/P, le pH des solutions a diminué de manière significative en 5 minutes. Le pH final a connu une réduction plus importante avec l'augmentation du rapport molaire Mg/P de 1,0 à 1,5. Par exemple, pour la saumure (Figure VI.8) ayant un rapport molaire Mg/P égale à 1,5, le pH de la solution est passé de 9 à 8,51 indiquant une forte influence de la dose de Mg sur la cinétique de la réaction. Cependant, après l'augmentation du rapport molaire Mg/P aux valeurs 2,0 et 2,5 le pH minimal était proche que celui enregistré pour le rapport molaire Mg/P égal à 1,5, atteignant 8,50.

Comparé au pH, le rapport Mg/P a eu un effet moindre sur la variation du pH de la solution. Bien que le rapport Mg/P le plus élevé ait entraîné la plus forte diminution du pH, la durée du processus de diminution a été la plus courte pour atteindre la valeur la plus basse. Ce résultat confirme que plus la teneur en Mg est élevée, plus le degré de saturation de la solution est important, ce qui peut accélérer la formation des cristaux de struvite

IV.5. L'effet du pH initial de la solution et le rapport molaire Mg/P sur le temps d'induction :

Le temps d'induction de la cristallisation, c'est-à-dire l'intervalle entre l'addition des réactifs et l'apparition des premiers cristaux, a été déterminé dans cette étude à partir des courbes de pH obtenues pour différentes valeurs initiales de pH. Les résultats présentés dans le tableau IV.4 montrent qu'une augmentation du pH initial des solutions de 8 à 9,5 entraîne une réduction d'environ dix fois du temps d'induction. Ces résultats concordent avec des études antérieures qui ont démontré que le temps d'induction pour la cristallisation de la struvite était principalement contrôlé par la réaction, dépendant du pH et de la sursaturation. Par exemple, Eko Ariyanto et al. (2013) [15] ont montré la dépendance du temps d'induction à la sursaturation de la solution, donc au pH de la solution. Lors de tests de précipitation dans des solutions synthétiques ($\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4$), ils ont observé qu'une augmentation de la sursaturation de 2,2 à 10 entraînant une réduction significative du temps d'induction relatif. Cependant, le temps nécessaire à l'apparition des cristaux de struvite peut être influencé par d'autres paramètres opératoires tels que la composition des solutions synthétiques, la température et l'agitation. En effet, Nelson et al. [16] ont illustré les effets du pH sur les taux de précipitation de la struvite dans les effluents des lagunes anaérobies de porc, montrant que les constantes de vitesse variaient significativement de $3,7 \text{ h}^{-1}$ à $12,3 \text{ h}^{-1}$ entre les pH 8,4 et 9.

Les temps d'induction étaient moins affectés par les variations des concentrations en magnésium pour les rapports molaire M g/P étudiés comme le montre le tableau IV.5.

Tableau IV.4 : Variation du temps d'induction (minutes) de la solution en fonction du pH initial de la solution

pH	Eau de mer	Saumure	Saumure naturelle
8	10	10	12
8,5	9	9	10
9	5	5	5
9,5	1	1	2
10	1	1	1

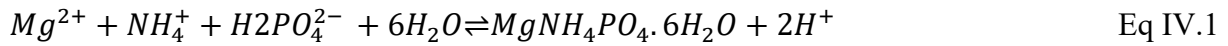
Tableau IV.5 : Variation du temps d'induction (minutes) de la solution en fonction du rapport molaire Mg/P

Rapport molaire Mg/P	Eau de mer	Saumure	Saumure naturelle
1	9	9	10
1,5	9	8	9
2	9	8	9

Selon les observations précédentes, il apparaît clairement que l'intensité de la baisse du pH est influencée par le pH initial de la solution ainsi que par la concentration initiale de magnésium. Ces facteurs déterminent la vitesse d'apparition des premiers cristaux de struvite, et par conséquent, le taux de formation de la struvite. Établir une relation entre le pH et la concentration de magnésium au fil du temps pourrait ainsi permettre de prédire la cinétique de la précipitation de la struvite et de déterminer les constantes de vitesse de sa formation dans des conditions spécifiques.

IV.6. L'étude de la cinétique de formation de struvite

Théoriquement, la cinétique d'une réaction chimique explique que le taux de diminution de la concentration des réactifs est égal au taux d'augmentation de la concentration des produits. Dans la cristallisation de la struvite donnée dans l'équation (IV.1), le taux peut être mathématiquement exprimé comme suit [17] [18]:



$$\frac{d[MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H^+]}{dt} = -\frac{d[Mg^{2+}]}{dt} = -\frac{d[NH_4^+]}{dt} = -\frac{d[H_2PO_4^{2-}]}{dt} = Kr \quad \text{Eq IV.2}$$

où : K est la constante cinétique de la réaction et r et le taux de cristallisation en mol L⁻¹ s⁻¹.

Le taux de disparition des ions Mg²⁺ (k_{Mg}) peut alors être défini comme suit :

$$-\frac{d[Mg^{2+}]}{dt} = k_{Mg}[Mg^{2+}] \quad \text{et} \quad -\frac{d[Mg^{2+}]}{[Mg^{2+}]} = k_{Mg}dt \quad \text{Eq IV.3}$$

Et le taux d'apparition (k_H) des ions H⁺ est

$$\frac{1}{2} \frac{d[H^+]}{dt} = k_H[H^+] \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} \frac{d[H^+]}{[H^+]} = k_H dt \quad \text{Eq IV.4}$$

En remplaçant l'équation (IV.3) et (IV.4) , dans l'équation (IV.2) on aura :

$$-\frac{d[Mg^{2+}]}{[Mg^{2+}]} = \frac{1}{2} \frac{d[H^+]}{[H^+]} \quad \text{Eq IV.5}$$

En intégrant l'équation (IV.5) entre le temps initial (t=0) et le temps final (t=30 minutes), il était alors possible de lier la concentration en magnésium à la valeur de pH enregistrée en fonction du temps, comme défini par pH=-Log [H⁺], comme suit :

$$-\int_0^1 \frac{d[Mg^{2+}]}{[Mg^{2+}]} = \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{d[H^+]}{[H^+]}$$

$$\ln[Mg^{2+}]^t = \ln[Mg^{2+}]^0 - \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(H^+)^t}{(H^+)^0} \right]$$

$$[Mg^{2+}]^t = \exp \left(\ln[Mg^{2+}]^0 - \frac{1}{2} \ln \left[\frac{10^{-pH^t}}{10^{-pH^0}} \right] \right) \quad \text{Eq IV.6}$$

En utilisant l'Eq (IV.6), la quantité résiduelle d'ions magnésium dans la solution en cours de la formation de struvite à l'instant t, c'est-à-dire [Mg²⁺]_t, a été calculée en fonction des valeurs du pH. Par la suite, les données de [Mg²⁺] sont utilisées pour étudier la cinétique et le taux de cristallisation durant les expériences réalisées au laboratoire. Plusieurs chercheurs ont confirmé que la cristallisation de la struvite suit une cinétique de premier ordre [17, 19, 20]. Par conséquent La forme linéaire de l'expression modifiée d'un modèle cinétique

de premier ordre donnée par Nelson et al. [16] a été utilisée, dans cette étude. La forme de l'expression est la suivante :

$$\ln(C-C_{eq}) = -kt + \ln(C-C_0) \quad \text{Eq IV.7}$$

où : C est la concentration du réactif à l'instant t, C_{eq} est la concentration du réactif à l'équilibre, C_0 est la concentration initiale du réactif, et k est la constante cinétique. Dans la présente étude, si le taux de réaction de Mg^{2+} suit ce modèle, un graphique de $\ln([Mg] - [Mg_{eq}])$ en fonction du temps devrait être linéaire avec une pente de -k. ce qui a été obtenu comme il est montré dans les figures IV.10 et IV.11

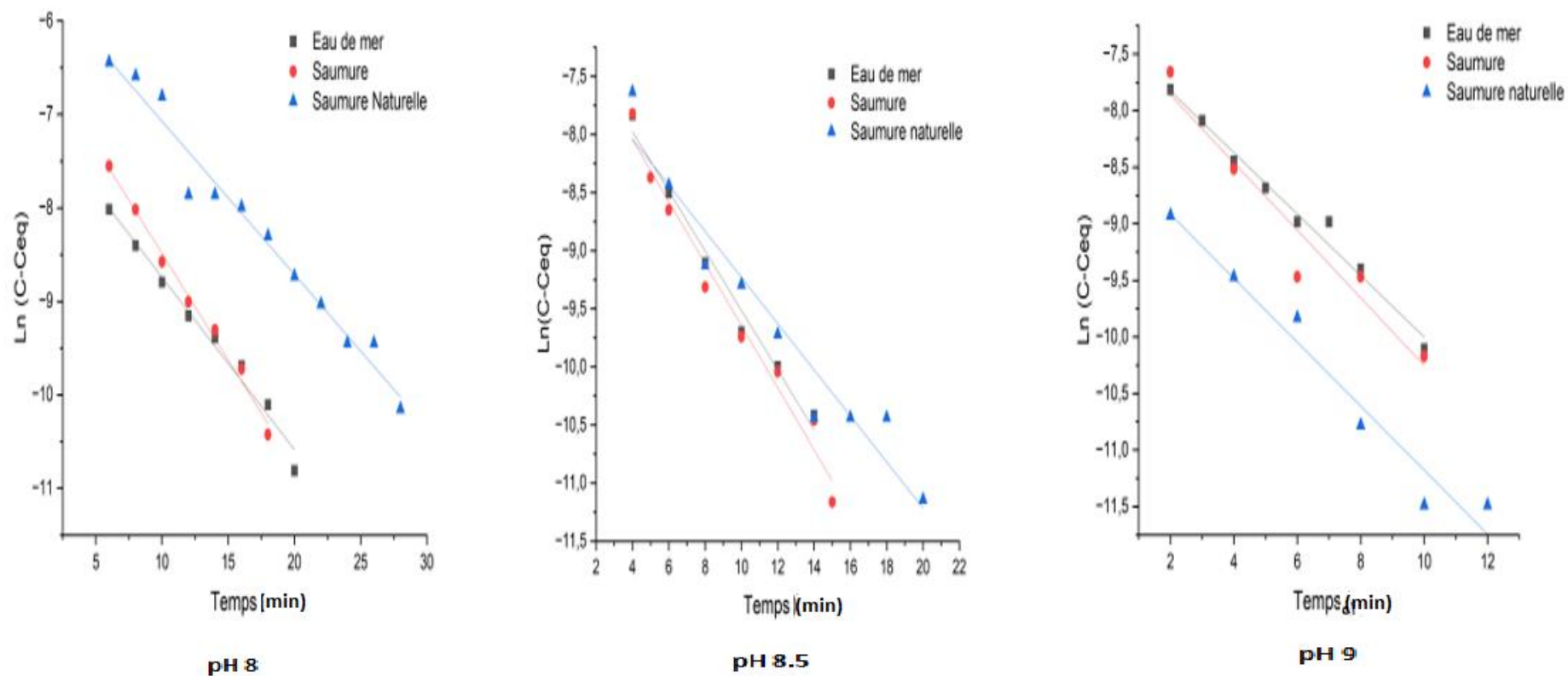
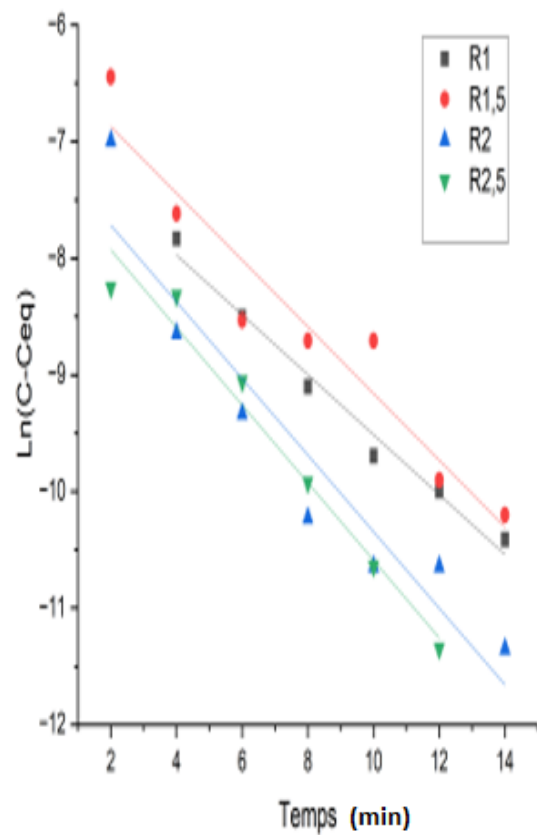
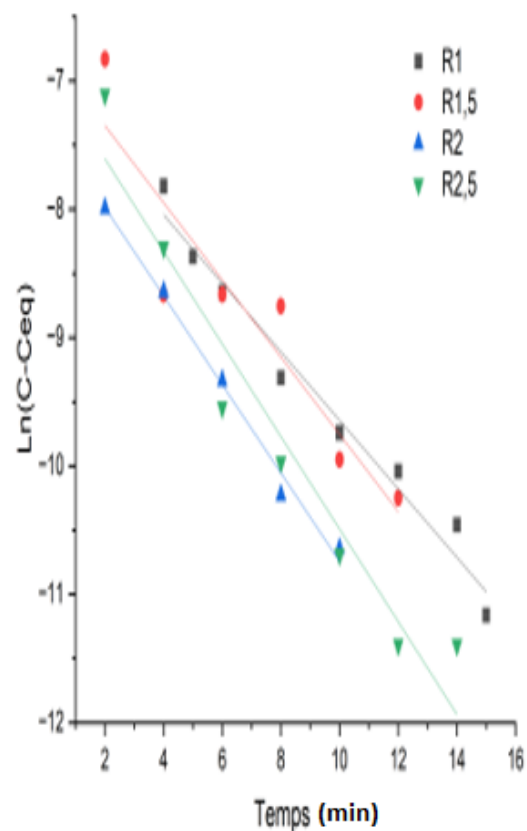


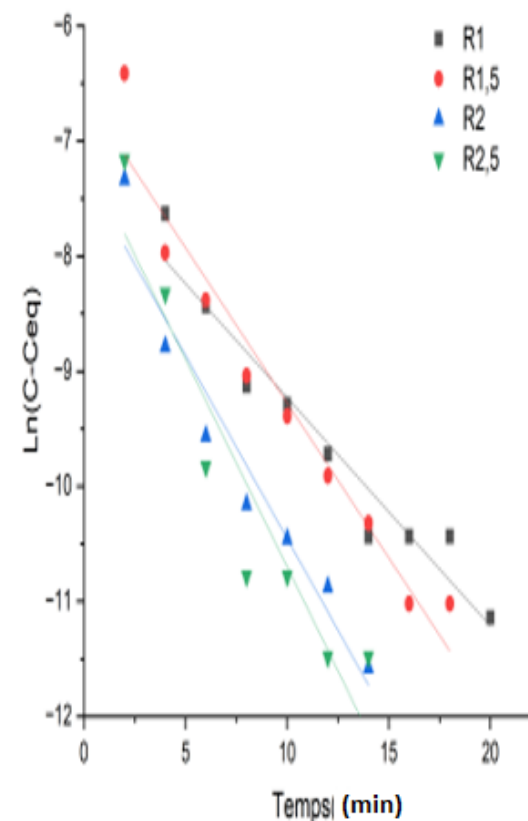
Figure IV.10. Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre de la précipitation de struvite aux différents pHs avec les trois sources de magnésium



Eau de mer



Saumure



Saumure naturelle

Les graphiques de $\ln(C-C_e)$ en fonction du temps présentent des droites avec des pentes différentes, ce qui témoigne de la variation de la vitesse de réaction en fonction du rapport Mg/P et du pH. Ces droites suggèrent que le modèle cinétique de pseudo premier ordre proposé s'ajuste bien aux observations expérimentales, avec des coefficients de corrélation souvent supérieurs à 0,9, ce qui valide l'adéquation du modèle pour ces conditions. Les paramètres cinétiques, regroupés dans les tableaux IV.6 et IV.7, révèlent une tendance nette : plus le pH et le rapport molaire Mg/P augmentent, plus la cinétique de la précipitation de la struvite est élevée et, par conséquent, l'élimination du phosphore, est élevée. Cette tendance est visible dans tous les milieux étudiés (eau de mer, saumure et saumure naturelle), montrant ainsi que dans des conditions alcalines et un excès de magnésium favorisent une précipitation plus rapide et efficace de la struvite. Les constantes de vitesse (k) calculées varient selon le type de milieu, avec une légère supériorité de la saumure par rapport aux deux autres. En effet, la saumure présente des valeurs de k légèrement plus élevées, indiquant une précipitation de la struvite un peu plus rapide dans ce milieu comparé à l'eau de mer et à la saumure naturelle. L'eau de mer et la saumure naturelle affichent des constantes de vitesse un peu plus faibles, probablement en raison de leur salinité et de leur composition chimique, qui semblent freiner, légèrement, le processus de précipitation. Ces différences laissent penser que la composition spécifique de la saumure favorise mieux la réaction. De plus, les constantes de vitesse obtenues dans cette étude sont similaires à celles rapportées par Nelson et al [16], ce qui confirme la validité du modèle cinétique utilisé.

Tableau IV.6 : Les constantes de vitesse et coefficients de corrélation à différentes valeurs du pH initial

pH	Eau de mer		Saumure		Saumure naturelle	
	$k(h^{-1})$	R^2	$k(h^{-1})$	R^2	$k(h^{-1})$	R^2
8	11,064	0,9824	13,668	0,991	9,834	0,9734
8.5	15,402	0,9828	15,138	0,9692	11,904	0,9417
9	16,29	0,9818	17,946	0,9334	16,974	0,9594

Tableau IV.7: Les constantes de vitesse et coefficients de corrélation à différent rapport molaire Mg/P

R (Mg/P)	Eau de mer		Saumure		S.Naturelle	
	k(h ⁻¹)	R ²	k(h ⁻¹)	R ²	k(h ⁻¹)	R ²
1	15,402	0,9828	15,138	0,9692	11,904	0,9417
1.5	17,172	0,9258	18,036	0,8637	16,164	0,9491
2	19,704	0,9092	20,67	0,9913	19,086	0,9401
2.5	19,968	0,9710	21,63	0,9419	21,678	0,886

IV.7. Evolution du rendement d'élimination des phosphates par précipitation de struvite

IV.7.1. En fonction du rapport molaire Mg/ P

Les ions magnésium sont présents en grande quantité dans l'eau de mer, la saumure et la saumure naturelle. Cependant, il est crucial de déterminer la dose optimale de magnésium pour garantir une efficacité maximale de récupération du phosphore et limiter la formation incontrôlée de struvite à différentes étapes du processus. Par ailleurs, l'utilisation de la saumure, de la saumure naturelle ou de l'eau de mer peut introduire des ions résiduels indésirables dans le système [21]. Ainsi, l'impact de la concentration en magnésium sur l'élimination du phosphore à partir de différentes sources de magnésium a été étudié afin de gérer efficacement ces aspects.

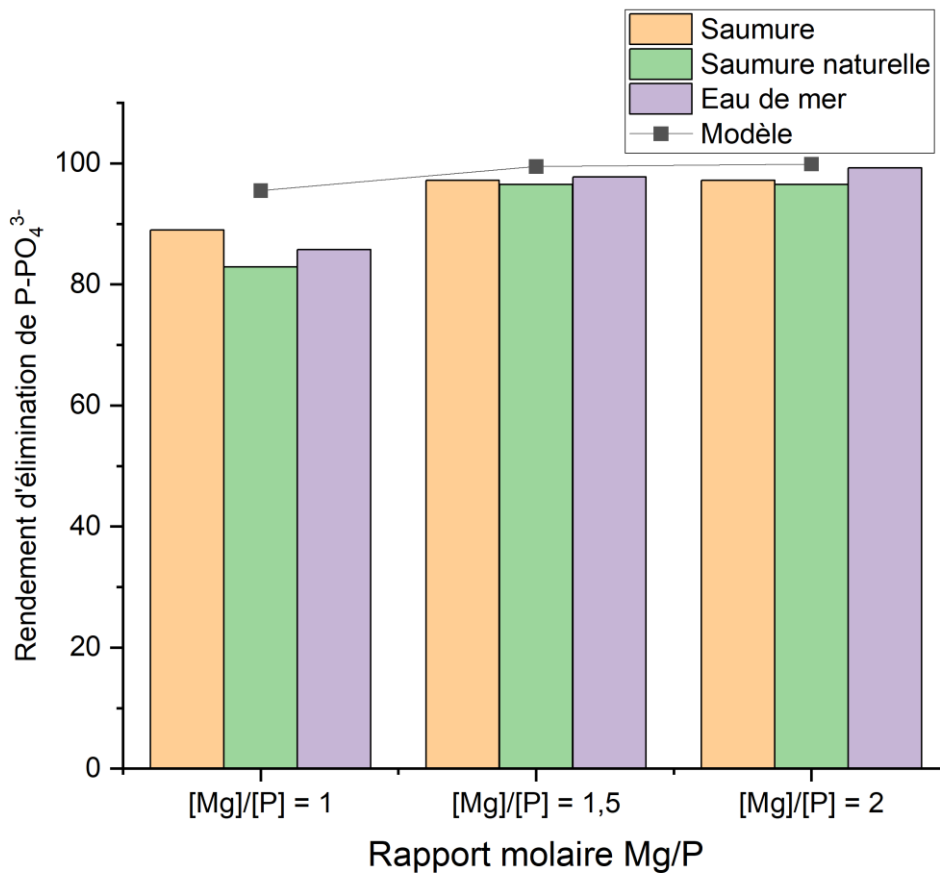


Figure IV.12. Rendement d'élimination des phosphates en fonction du rapport molaire Mg/p

Comme le montre la figure IV.12, la concentration résiduelle de PO_4^{3-} diminue d'une manière significative et l'efficacité d'élimination du phosphore augmente lorsque le rapport Mg/P passe de 1 à 2. A un pH de 9,5, pour l'eau de mer comme source de magnésium, le taux d'élimination du PO_4^{3-} est passé de 85,74 % avec un rapport Mg/P de 1,0 à 97,77 % avec un rapport de 1,5. Pour la saumure, l'efficacité d'élimination du phosphore est passée de 88,96 % avec un rapport Mg/P de 1,0 à 97,18 % avec un rapport de 1,5. L'utilisation de la saumure naturelle pour augmenter la concentration en ions magnésium a également donné des résultats très positifs, portant l'efficacité d'élimination du phosphore dans les eaux usées synthétiques de 82,88 % à un rapport Mg/P de 1,0 à 96,51 % avec un rapport de 1,5. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes [19,22].

De plus, la figure IV.12 montre une bonne concordance entre les concentrations de phosphates mesurées expérimentalement et les prévisions du logiciel Visual Minteq, à l'exception des essais réalisés avec un rapport molaire Mg/P de 1,0. L'efficacité d'élimination

plus élevée prédite par le modèle dans ce cas est probablement due à un faible niveau de saturation, comparé aux rapports Mg/P de 1,5 et 2,0, ce qui affecte la cinétique de la réaction et entraîne une efficacité moindre dans le réacteur.

La figure IV.12 montre également, une faible différence d'efficacité d'élimination du phosphore entre les rapports Mg/P de 1,5 et 2,0, une tendance similaire à celle observée dans des études antérieures [23]. Cependant, l'augmentation du rapport Mg/P est importante d'un point de vue pratique, car elle permet de réduire PO_4^{3-} avec une augmentation moindre du pH. Par exemple, avec la saumure naturelle (figure IV.13), une efficacité d'élimination de 83 % pour le PO_4^{3-} peut être atteinte à $\text{pH}=9$ avec un rapport Mg/P de 1,5, contre un $\text{pH}=9,5$ avec un rapport de 1:1. Cela permettrait l'obtention d'un bon rendement d'élimination du PO_4^{3-} pour des valeurs de pH plus basses, limitant ainsi potentiellement les effets négatifs d'un pH élevé sur la biologie des lagunes ou la volatilisation de NH_3 . Cet effet du Mg^{2+} est conforme aux résultats de Nelson et al. [16].

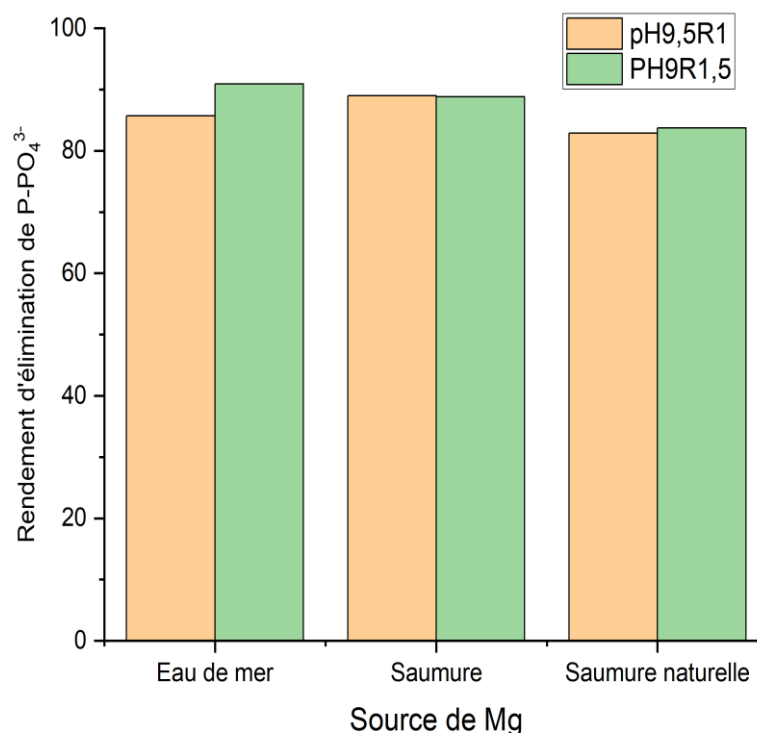


Figure IV.13. Rendement d'élimination des phosphates avec les trois sources de magnésium à $\text{pH}=9$ avec un rapport Mg/P = 1,5 et à $\text{pH}=9,5$ avec un rapport Mg/P = 1,0.

IV.7.2. En fonction du pH

Le pH est le facteur principal qui détermine la précipitation de la struvite, influençant directement sa formation et ses propriétés thermodynamiques [24]. La struvite peut se former dans une solution sur une large plage de pH, allant de 7,0 à 11,5. Selon différentes études, le pH optimal pour la précipitation de la struvite varie légèrement : certaines situent cette plage entre 8,5 et 9 [25], d'autres 9 [26, 27], voire entre 9,4 et 9,7 [28], et dans certains cas jusqu'à un pH de 10 [29]. Lin et al [30], ont observé que la formation de struvite atteignait un maximum pour un pH compris entre 9,5 et 10,5, ce qui s'est traduit par une élimination significative du phosphore, atteignant jusqu'à 93 %. Cependant, lorsque le pH dépasse 11, une volatilisation importante de l'ammoniac se produit, entraînant une diminution de la production de struvite. De plus, il a été signalé par plusieurs études qu'au-delà d'un pH=9, il est possible que des phosphates de magnésium, comme le $Mg(OH)_2$ ou le $Mg_3(PO_4)_2$, précipitent.

Dans cette étude, et afin d'évaluer les effets du pH sur la précipitation de la struvite à partir des eaux usées synthétiques, des expériences ont été menées en utilisant de l'eau de mer, de la saumure et de la saumure naturelle comme sources de magnésium, avec un pH variant de 8 à 10 et un rapport molaire Mg/P de 1:1.5.

Les résultats (Figure IV.14) montrent qu'une augmentation du pH de 8 à 10 améliore de manière significative l'efficacité de l'élimination des ions PO_4^{3-} . Cela s'explique par la réduction de la solubilité des cristaux de struvite à mesure que le pH augmente. Une forte augmentation du taux d'élimination du phosphore a été observée avec l'eau de mer et la saumure pour des pH compris entre 8 et 9, suivie d'une progression plus modérée entre 9 et 10. Par ailleurs, l'utilisation de l'eau de mer et de la saumure pour la cristallisation de la struvite permet une récupération efficace du phosphore, avec une efficacité dépassant 94 % à pH 9,5. On note cependant une légère différence dans la récupération du phosphore, de l'ordre de 1 à 3 %, entre l'eau de mer et la saumure.

En revanche, pour la saumure naturelle, l'élimination du phosphore semble moins influencée par les variations de pH entre 8 et 9, ce qui suggère qu'un pH plus élevé pourrait être nécessaire pour optimiser la récupération du PO_4^{3-} à partir des eaux usées. Toutefois, au-delà d'un pH de 10, les gains en efficacité d'élimination du PO_4^{3-} deviennent négligeables, ce qui rend inutile une augmentation supplémentaire du pH.

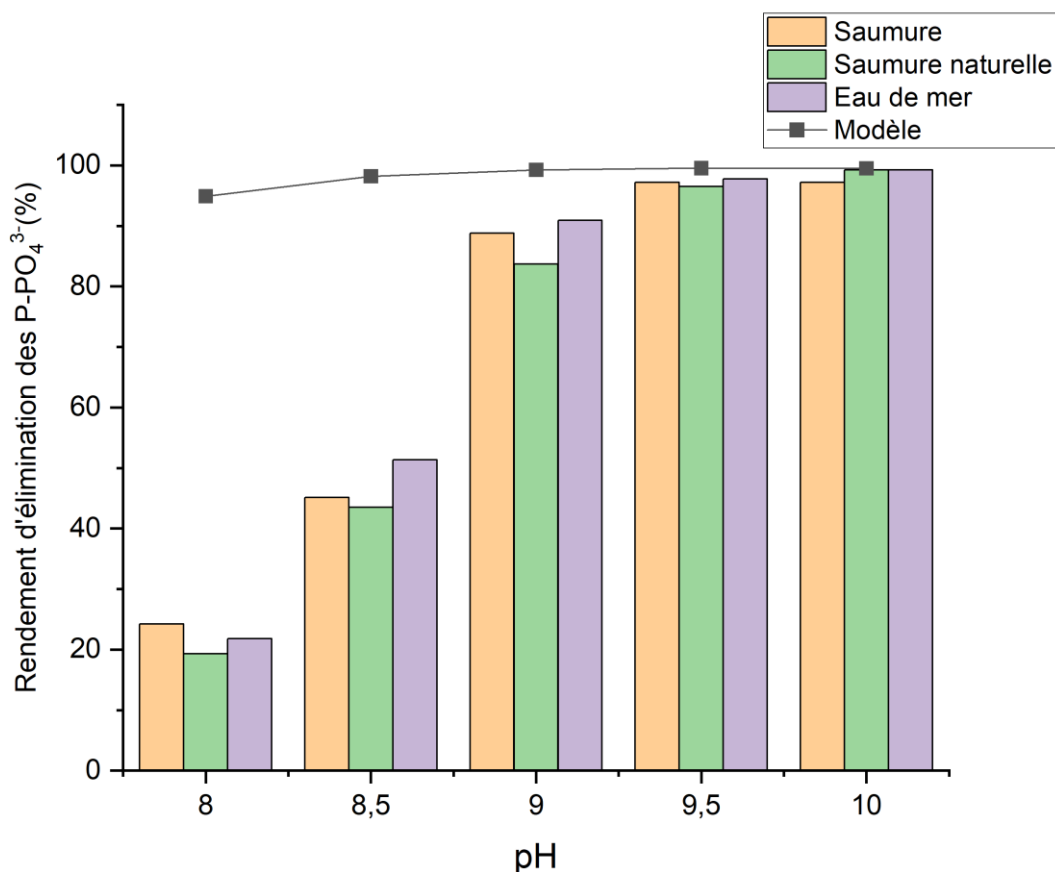


Figure IV.14. Rendement d'élimination des phosphates en fonction du pH initial.

IV.8. Résultats de la modélisation par Visual Minteq

Afin d'analyser en détail les mécanismes d'élimination du phosphore sous diverses conditions de pH, Visual Minteq a été utilisé pour calculer le taux d'élimination du phosphore.

La Figure. IV.14 présente les résultats du rendement d'élimination, déterminés à partir de la modélisation thermodynamique (notée « modèle »). Pour les trois sources de magnésium, une bonne concordance a été observée entre les résultats théoriques et expérimentaux dans un temps de réaction de 30 minutes, avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 et un pH supérieur à 9, alors qu'à des valeurs de pH plus faibles (8 à 8,5), le modèle a surestimé l'efficacité d'élimination du phosphore. Visual Minteq ne prend pas en compte la cinétique [31]. Les divergences par rapport aux données expérimentales pourraient être dues à une cinétique de réaction plus lente avec des valeurs de sous-saturation plus faibles. Shaddel et al. [32] ont constaté qu'une augmentation du pH de réaction de 7,5 à 8,5, puis de 8,5 à 9,5 réduisait le temps de réaction respectivement de cinq et trois fois, ce qui affecte la spéciation

ionique et la complexation. Cette augmentation du taux de précipitation est attribuée à la disponibilité des précurseurs de phosphate.

Visual Minteq a également été utilisé pour évaluer l'indice de saturation (SI) des précipités probables dans la phase liquide en fonction des conditions de pH. Selon les résultats obtenus avec le modèle Visual MINTEQ (Figure IV.15), à pH=8, lorsque la saumure naturelle était utilisée comme source de magnésium, la struvite était la seule forme sursaturée dans la solution. En revanche, lorsque l'eau de mer ou la saumure étaient sources de magnésium, les solutions réactionnelles devenaient sursaturées en phases de phosphate de calcium (CaP) et en struvite. Cela pourrait être attribué au rapport molaire Ca/Mg élevé dans l'eau de mer et la saumure par rapport à la saumure naturelle. Cependant, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent tous deux un rôle dans la composition finale des précipités, et la struvite, avec une cinétique de précipitation rapide et un indice de saturation (SI) élevé par rapport à la plupart des phosphates de calcium, est la phase la plus probable, même en présence de calcium [4,33].

À mesure que le pH de la solution augmente de 8,5 à 10, tant le $Mg(OH)_2$ que la newberyite sont sous-saturés, indiquant leur absence dans les précipités. En revanche, $Mg_3(PO_4)_2$ et la struvite ont des SI supérieurs à 1, ce qui suggère qu'ils sont théoriquement prévus pour constituer les principaux précipités de la réaction. En outre, une préférence potentielle pour la formation de $Mg_3(PO_4)_2$ apparaît à un pH supérieur à 9,5, car ce composé a un indice de saturation plus élevé que la struvite dans cette gamme de pH. Cette préférence est probablement accentuée même à pH inférieur à 9,5 par une augmentation du rapport molaire Mg/P. La Figure IV.16 illustre clairement cette tendance pour les trois sources de magnésium. On constate qu'avec un rapport molaire Mg/P de 1,5, le pH auquel l'indice de saturation de $Mg_3(PO_4)_2$ dépasse celui de la struvite se déplace vers des valeurs inférieures à 9,5.

Li et al. [34] suggèrent qu'en plus de la struvite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ pourrait également être détecté dans les précipités selon leur analyse et leurs prévisions de modèle. Cependant, la composition du solide formé est directement influencée par le pH opérationnel [35]. La formation du phosphate de trimagnésium n'a jamais été observée dans une gamme de pH de 6 à 9 et est connue pour avoir un faible taux de précipitation [32].

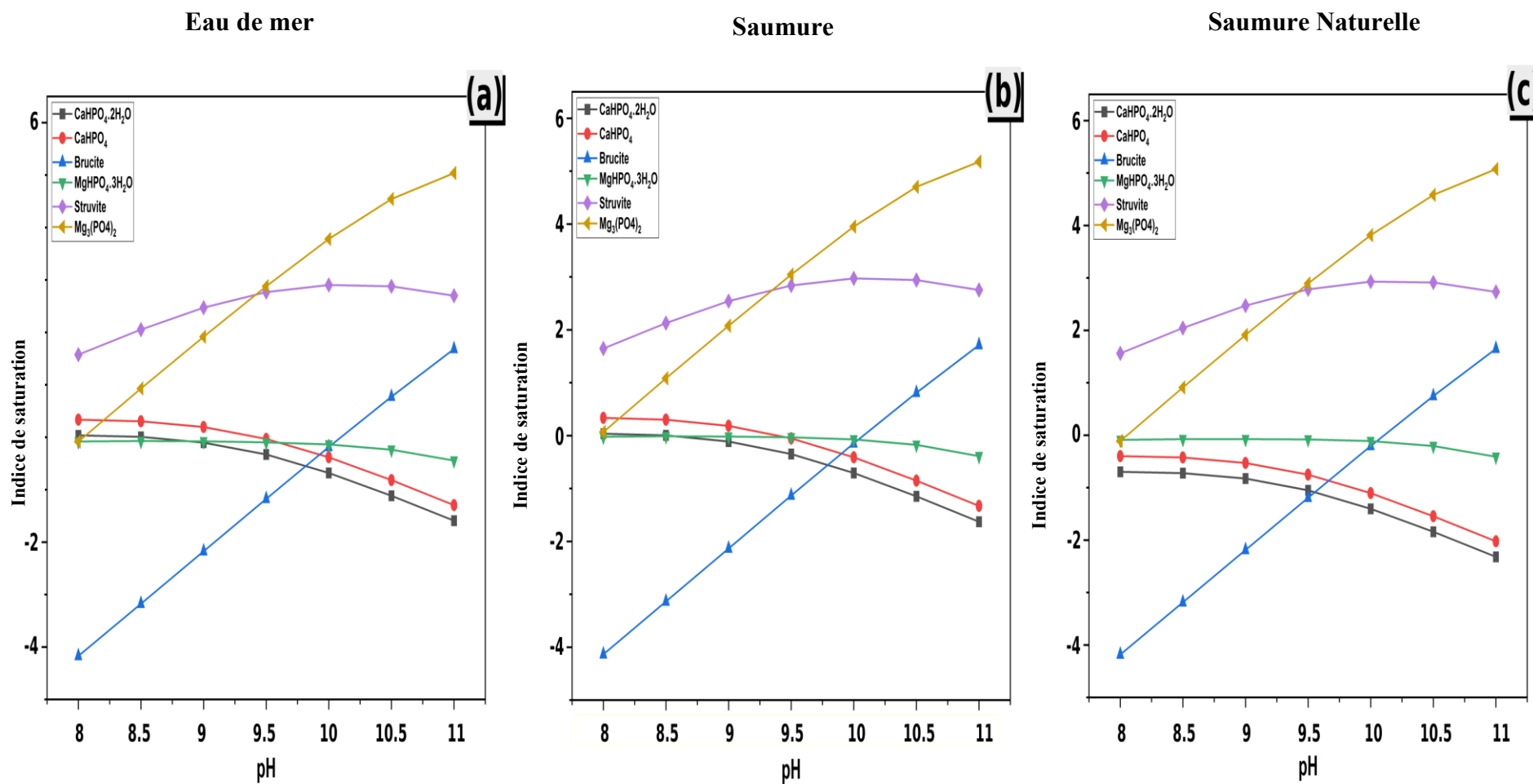


Figure IV.15. Variation de l'indice de saturation en fonction du pH avec un rapport molaire Mg/P de 1 en utilisant différentes sources de magnésium.

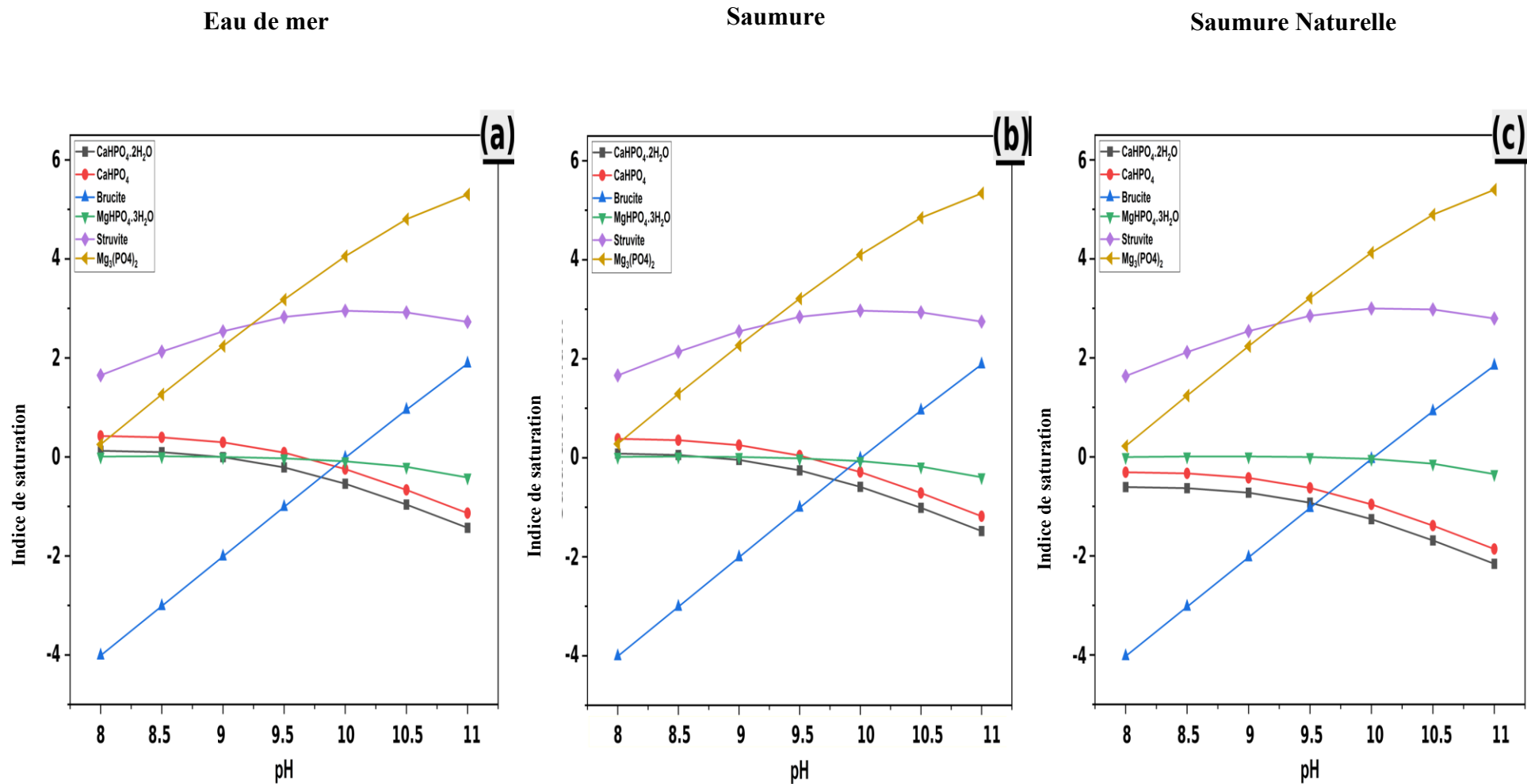


Figure IV.16. Variation de l'indice de saturation en fonction du pH avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 en utilisant différentes sources de magnésium.

Ainsi, à un pH de solution plus élevé (supérieur à 9,0), d'autres substances telles que le $Mg(OH)_2$ et le $Mg_3(PO_4)_2$ coexistent avec les cristaux de struvite [36].

IV.9. Résultats d'analyses des phases solides séparées après précipitation des phosphates

IV.9.1. La variation des masses des précipités obtenus

Les masses des précipités obtenus après les différents essais réalisés avec les trois sources de magnésium sont regroupés dans les figures IV.17 et IV.18

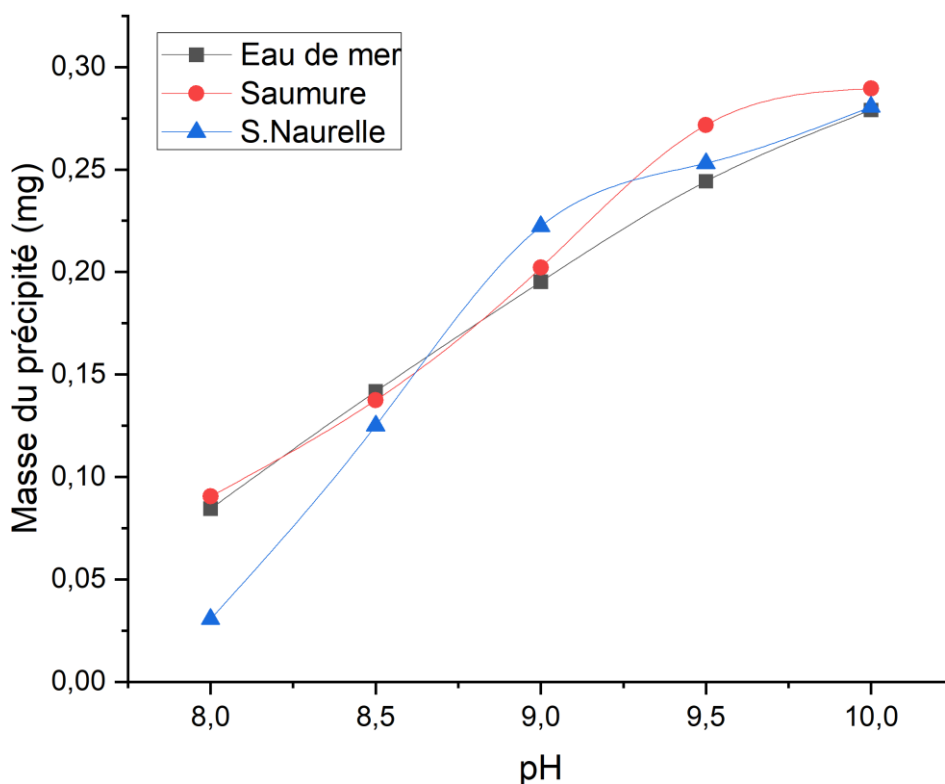


Figure IV.17. Variation de la masse du précipité en fonction du pH initial

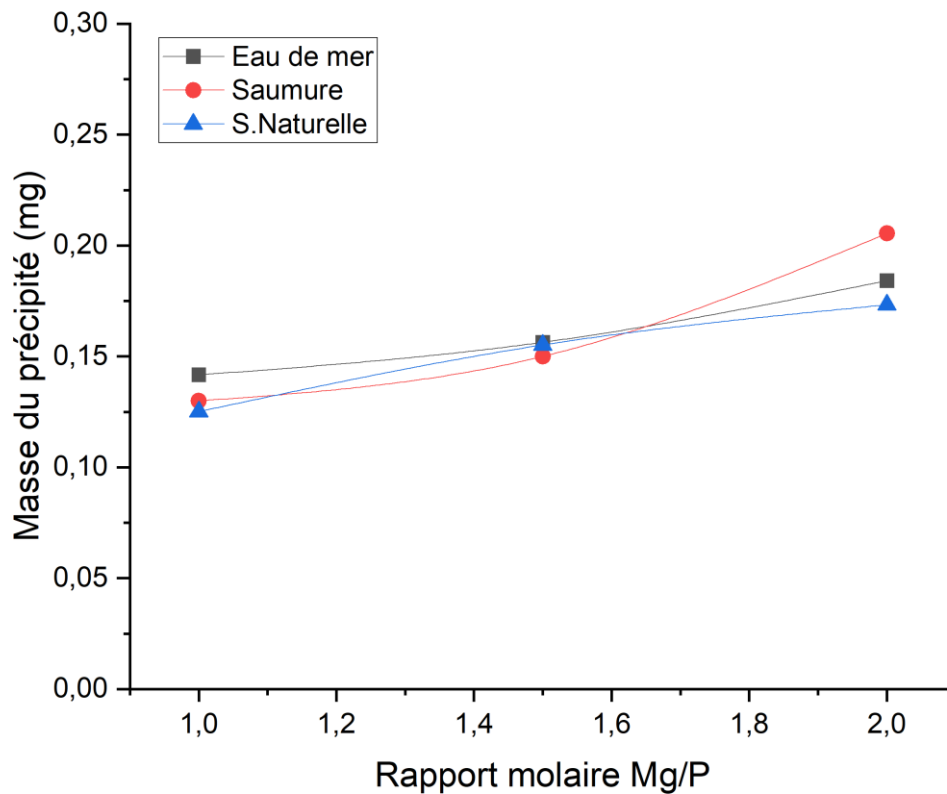


Figure IV.18. Variation de la masse du précipité en fonction du rapport molaire Mg/P

Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation du pH et du rapport molaire Mg/P entraîne une augmentation de la masse du précipité pour les trois sources de magnésium étudiées. Il convient de souligner que le rendement de précipitation des phosphates évolue de manière marginale au-delà d'un pH de 9,5 et d'un rapport molaire Mg/P de 1,5. En revanche, la masse du précipité demeure fortement influencée, surtout par l'augmentation du pH initial. Par ailleurs, nous avons également suivi l'évolution de la concentration en magnésium, ce qui permet d'évaluer son implication dans le processus de précipitation et d'identifier d'éventuelles pertes sous forme de composés secondaires, notamment à des pH élevés.

Tableau IV.8 : L'évolution de la consommation des ions dans la solution

pH	Eau de mer			Saumure			Saumure naturelle		
	9	9,5	10	9	9,5	10	9	9,5	10
nMg ²⁺ (10 ³ -mol/L)	4,01	4,39	4,64	3,85	4,51	4,26	3,99	4,26	4,67
nPO ₄ ³⁻ (10 ³ -mol/L)	3,73	4,16	4,64	3,64	4,31	4,61	3,64	4,02	4,59

Les résultats obtenus (Tableau IV.8) indiquent que la consommation des ions magnésium et phosphate est relativement comparable dans l'ensemble des conditions expérimentales, suggérant une précipitation équilibrée de la struvite. Cette observation est en accord avec la stœchiométrie théorique du composé MgNH₄PO₄·6H₂O, qui implique un rapport molaire de 1:1:1 entre ces espèces ioniques.

IV.9.2. Résultats d'analyse par DRX

Les cristaux formés dans toutes les expériences en cuve agitée ont été identifiés comme de la struvite sur la base de l'analyse par diffraction des rayons X. De plus, les intensités aux différents angles variaient en fonction du pH ou du rapport Mg/P, ce qui signifie que ces deux paramètres pouvaient influencer les angles et les intensités des cristaux formés. Par exemple, les intensités aux angles compris entre 15 et 16° présentaient une tendance à l'augmentation lorsque le pH variait de 9,0 à 9,5 ou lorsque le rapport Mg/P augmentait de 1,0 à 1,5.

Les résultats d'identification des phases (figure IV.21) ont indiqué qu'à pH 9 et 9,5, les précipités contiennent en plus de la struvite (PDF 01-082-0918) de l'hydrate de phosphate de magnésium, Mg₃(PO₄)₂·8H₂O, sous un rapport Mg/P de 1 et 1,5 avec la saumure naturelle comme source de magnésium (figure IV.21). Cependant, Mg₃(PO₄)₂ n'a pas été détecté avec la struvite dans d'autres traitements avec un SI relativement élevé lorsque l'eau de mer et la saumure étaient utilisées comme source de magnésium (figures IV.19 et IV.20). Les teneurs en plusieurs éléments (P, K, Na, Cl, Mg et S) sont en effet plus élevées dans la saumure naturelle que dans la saumure et l'eau de mer. La présence d'ions étrangers dans la solution et l'augmentation de la force ionique de celle-ci pourraient ainsi entraver le processus de formation de la struvite. De plus, l'activité des ions impliqués dans la cristallisation de la struvite, en particulier le trivalent PO₄³⁻, est inhibée, et le rapport de sursaturation de la

struvite est considérablement réduit [32,37]. Huchzermeier et al. [38] ont constaté que la pureté de la struvite était influencée lorsque la force ionique de la solution dépassait 0,145 M. Les impuretés dans les produits collectés ont été attribuées à la formation potentielle de précipités autres que la struvite, tels que $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, et $Ca_3(PO_4)_2$.

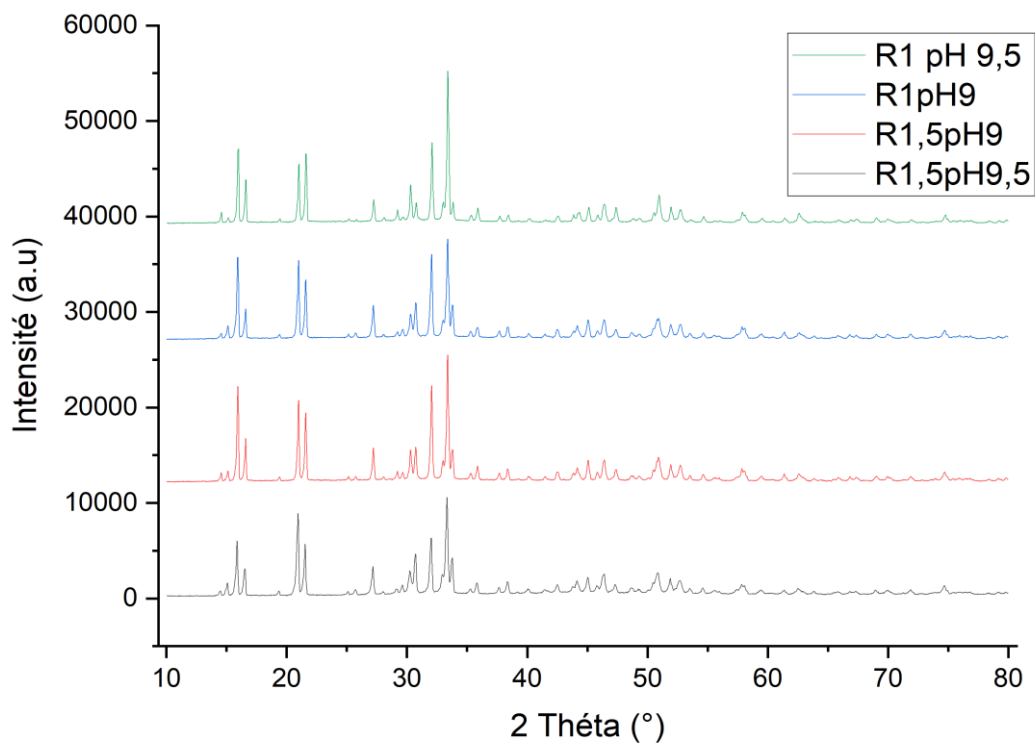


Figure IV. 19. Diffractogrammes des rayons X des cristaux formés avec l'eau de mer comme source de magnésium

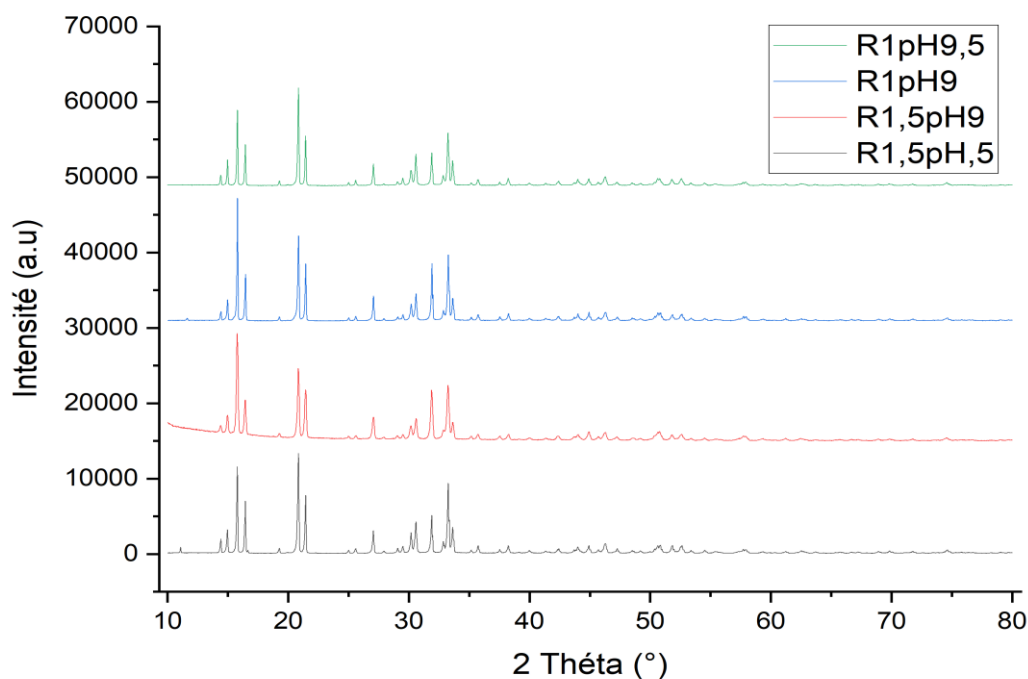


Figure IV. 20. Diffractogrammes des rayons X des cristaux formés avec la saumure comme source de magnésium

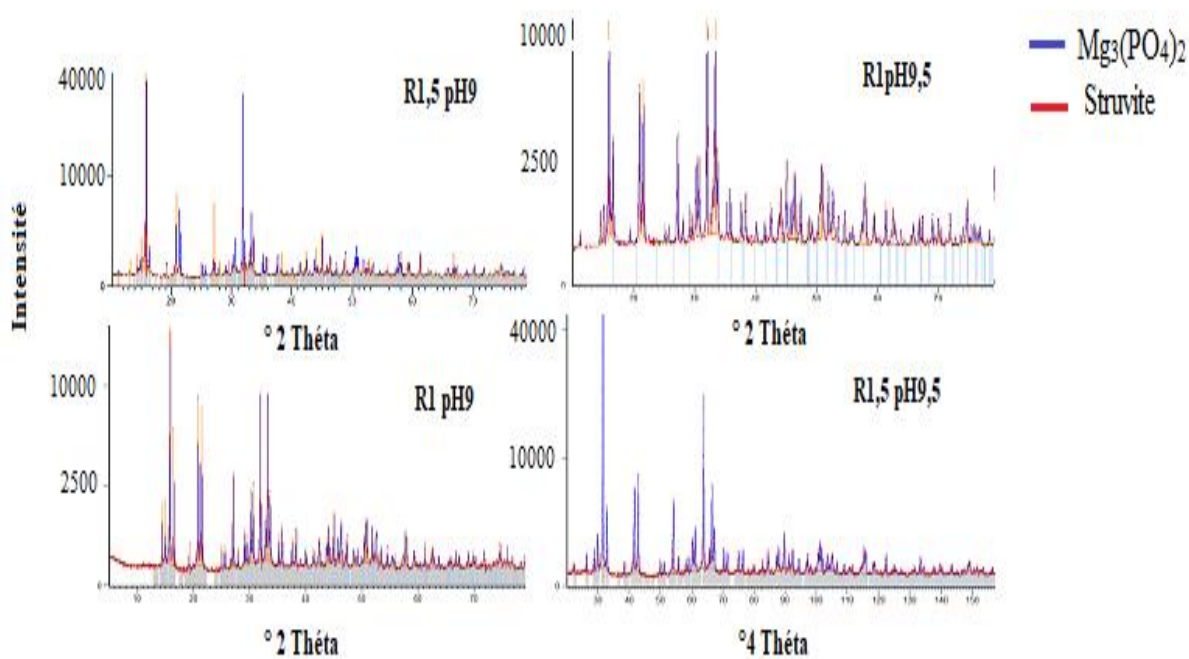


Figure IV. 21. Diffractogrammes des rayons X des cristaux formés avec la saumure naturelle comme source de magnésium

IV.9.3. Résultats d'analyse des précipités par Infra Rouge

Les précipités obtenus dans des conditions optimales ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique s'avère extrêmement sensible pour identifier les vibrations distinctes des liaisons chimiques et déterminer leurs états de liaison dans les minéraux. Les résultats des précipités formés, avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 et un pH de 9,5, sont présentés dans la figure IV.22. Comme prévu, quatre principales régions d'absorption ont été observées, correspondant aux principaux constituants de la struvite : liaisons métal-oxygène, unités NH_4^+ , unités PO_4^{3-} et eau de cristallisation. Pour l'expérience utilisant la saumure naturelle comme source de magnésium, l'apparition du pic à 2953 cm^{-1} dans le spectre résulte de l'étirement vibrationnel antisymétrique des groupes NH_4 . Les vibrations d'étirement à 2376 cm^{-1} peuvent être attribuées au H–O–H dans un cluster de molécules d'eau impliquées dans la cristallisation. La liaison hydrogène entre les molécules d'eau a été détectée à 767 cm^{-1} , et les bandes observées dans la plage de 1600 à 1400 cm^{-1} étaient associées à la déformation de HNH dans NH_4 . Le pic à 1004 cm^{-1} est lié à l'étirement vibrationnel asymétrique de PO_4^{3-} présent dans le précipité. Les pics d'absorption proches de 570 cm^{-1} révèlent la présence d'une liaison oxygène-métal. Les pics à 3715 cm^{-1} et 1688 cm^{-1} résultent de la vibration de l'eau de cristallisation, impliquant des modes d'étirement et de flexion.

Des observations similaires ont été faites avec l'eau de mer et la saumure. Aucun écart dans le motif d'absorption n'a été observé pour les trois sources de magnésium, à l'exception de l'intensité des pics, qui est plus faible pour la struvite cristallisée avec de l'eau de mer que pour celle cristallisée avec la saumure naturelle et la saumure. Toutes les vibrations enregistrées sont cohérentes avec les résultats antérieurs sur la struvite obtenus par Prabhu et al. [39]. En résumé, le spectre FT-IR confirme l'existence des quatre espèces de composés de la struvite.

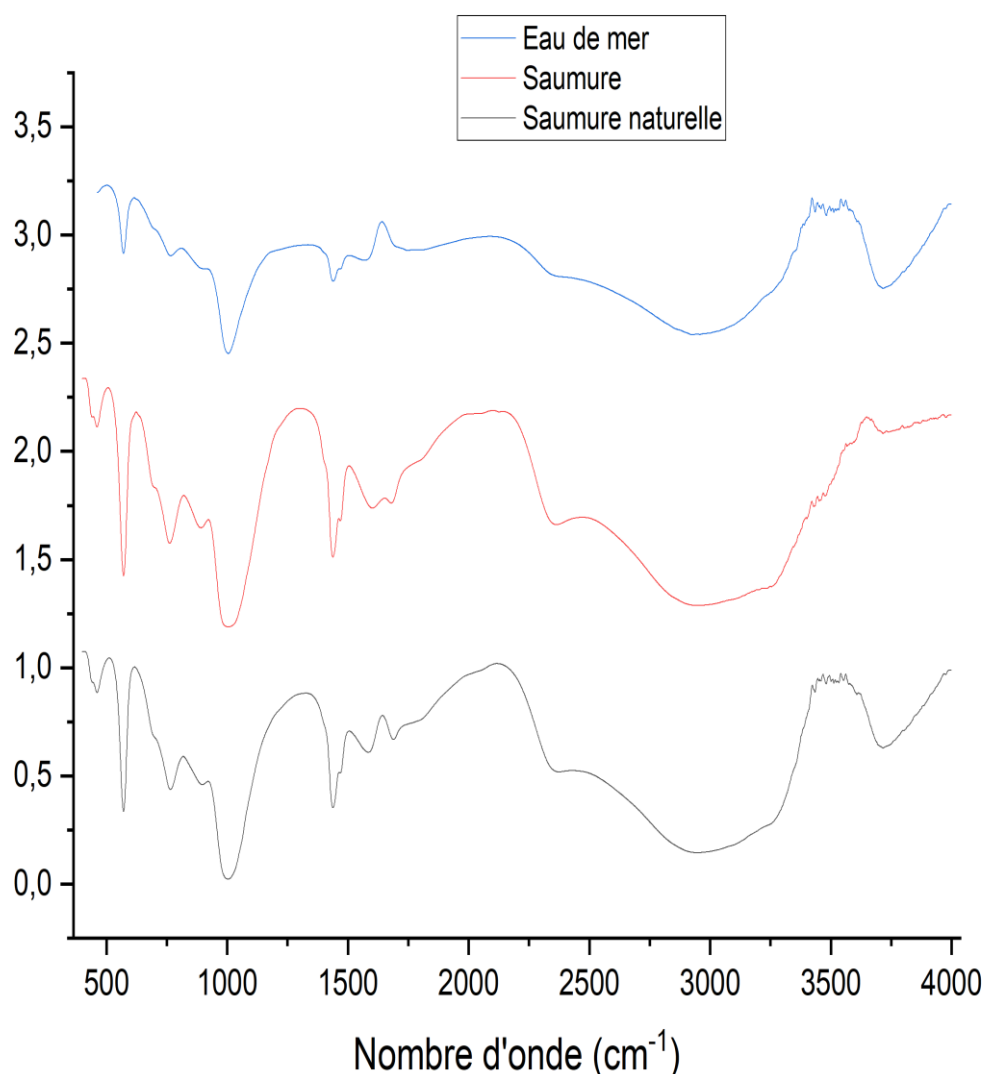


Figure.IV.22. Spectres infrarouges des précipités obtenus avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 et un pH de 9,5, en utilisant différentes sources de magnésium.

IV.9.4. Résultats d'analyse thermogravimétrique :

Sur la base de l'étude de spectres de DRX, qui a confirmé la présence de struvite pure, le précipité obtenu à pH 9,5 et avec un rapport molaire de 1,5, en utilisant de l'eau de mer comme source de magnésium, a été analysé par TGA afin d'étudier le comportement thermique de la struvite.

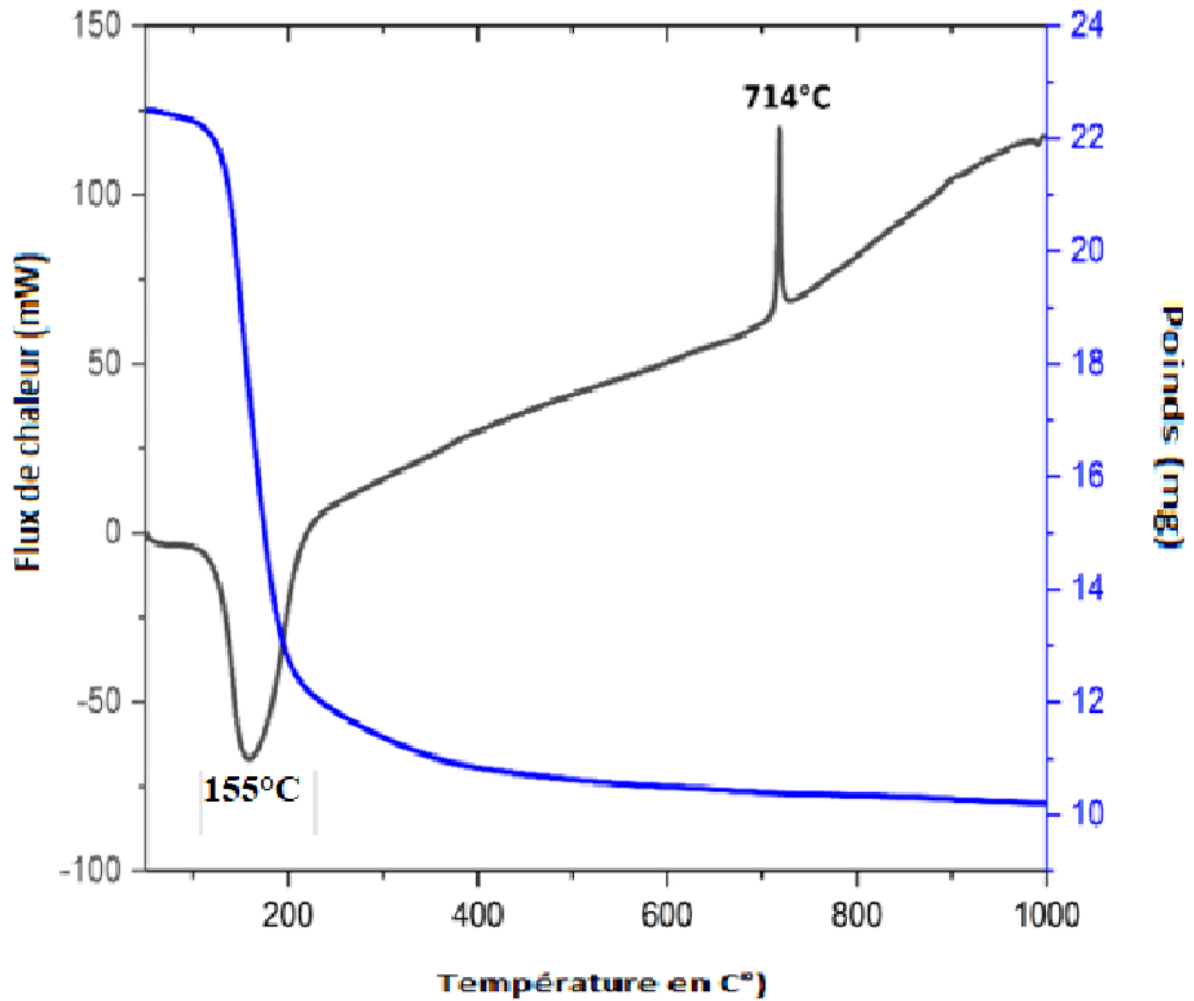
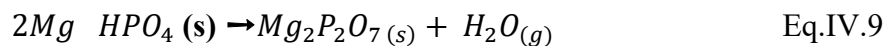
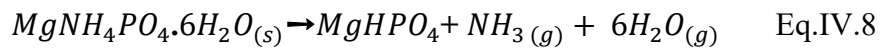


Figure IV.23. Courbes TGA et DTA du précipité de struvite obtenu à pH 9,5 avec l'eau de mer comme source de magnésium.

L'expérience a été réalisée sous une atmosphère d'azote N_2 , avec une plage de température allant de 28 à 800 °C et un taux de chauffage de 10 °C/min. Les variations de masse en fonction de la température (TGA) et les résultats de l'analyse thermique différentielle (DTA) sont présentées dans la figure.IV.23. Les résultats révèlent un pic endothermique à environ 155 °C et un pic exothermique à 714 °C pour le précipité étudié. L'événement endothermique correspond à la rupture de la structure de la struvite (Éq. (IV.8)), et l'événement exothermique peut être attribué au pyrophosphate de magnésium $Mg_2 P_2 O_7$ formé lors de la transition de la forme amorphe à la forme cristalline (Éq. (IV.9)) [40].



Dans la figure. IV.23, la courbe TG montre une perte de masse significative de la température ambiante jusqu'à environ 155 °C. Cette réduction est principalement due à l'élimination de l'ammoniac et de six molécules d'eau cristalline. La perte de masse obtenue pour le produit était de 49,26 % à 157 °C, ce qui est proche de la valeur théorique (51,4 %). Comme indiqué dans la littérature [41,42], la décomposition thermique des cristaux de struvite comprenait une phase principale, qui était simultanée avec une diminution de 44,08 % de H₂O (déshydratation) et la libération de 7,34 % de NH₃.

IV.9.5. Résultats d'analyse des précipités par MEB et EDX

La morphologie des échantillons sélectionnés obtenus (avec un rapport Mg/P de 1,5 utilisant des sources de saumure et de saumure naturelle, respectivement) a été caractérisée et analysée par microscopie électronique à balayage électronique (MEB) avec analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), dont la distribution de taille a été estimée à l'aide du logiciel open-source Image-J. Les figures. IV.24 et IV.25 illustrent les résultats comparatifs obtenus en lien avec leurs distributions de longueur.

Les résultats de l'analyse MEB des précipités obtenus révèlent une morphologie prismatique irrégulière pour les deux échantillons sélectionnés, avec une distribution de longueur moyenne de 5,98 et 5,96 µm, respectivement. Il convient de noter que la croissance des cristaux des deux échantillons a tendance à s'étendre le long de l'axe longitudinal. Cette observation est en bonne accord avec les travaux récents de Perwitasari et al. [43], qui indiquent que la struvite peut s'étendre le long de l'axe longitudinal, notamment dans des conditions de pH élevé et de sursaturation. De plus, des fissures et des fractures apparentes existent sur la surface des cristaux obtenus avec de la saumure comme source de magnésium. Comme l'ont rapporté Herald et al. [44], cela pourrait être dû à l'effet fort des ions calcium sur la cristallisation de la struvite, puisque la saumure contient un rapport molaire Ca/Mg plus élevé que celui de la saumure naturelle.

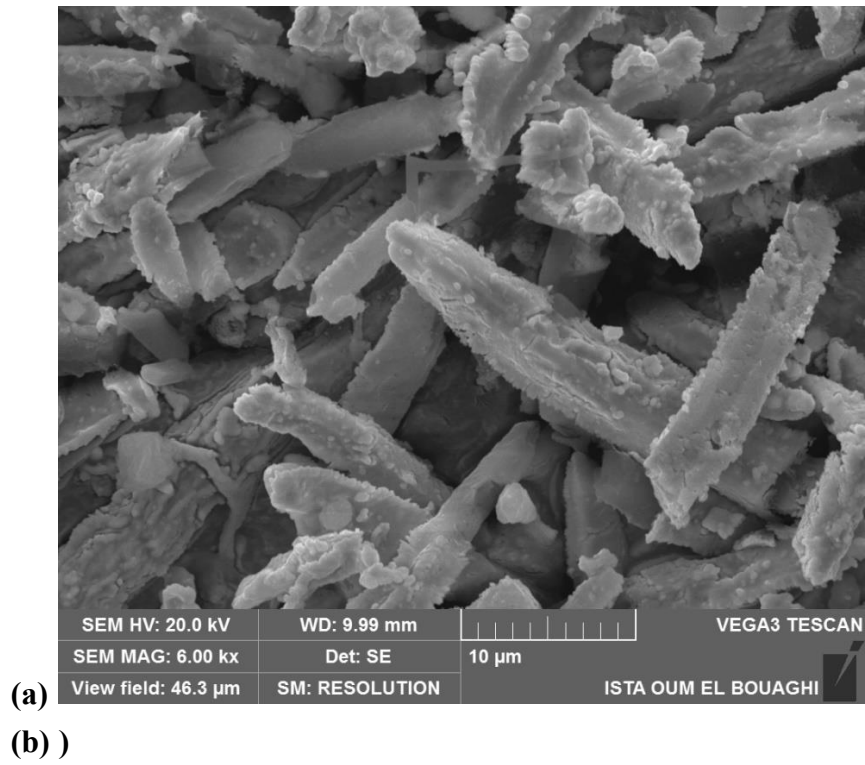


Figure. IV.24. Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure :a) Image MEB, b) Distribution de taille selon Image-J.

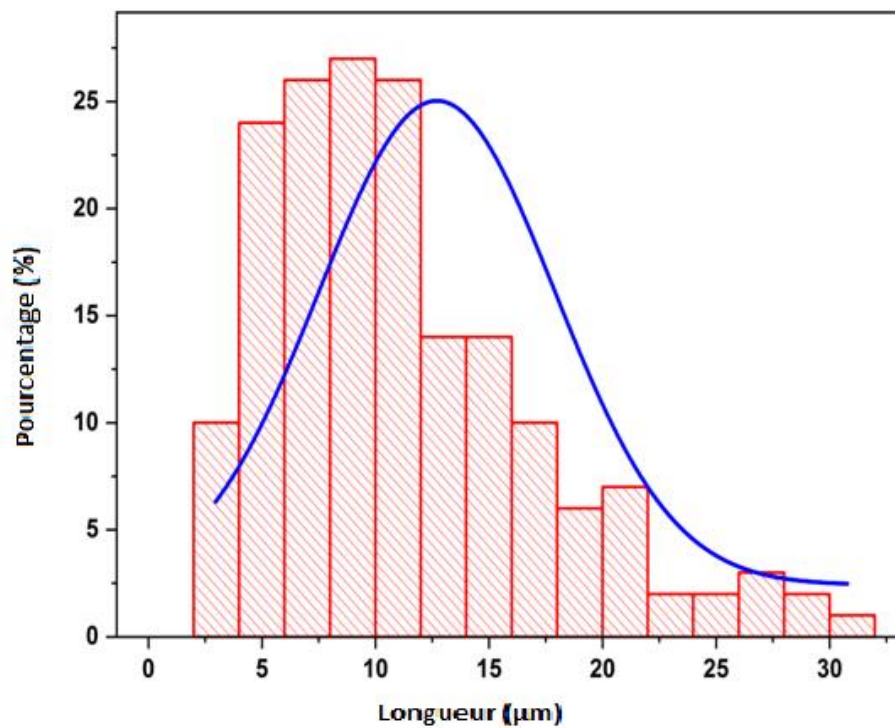
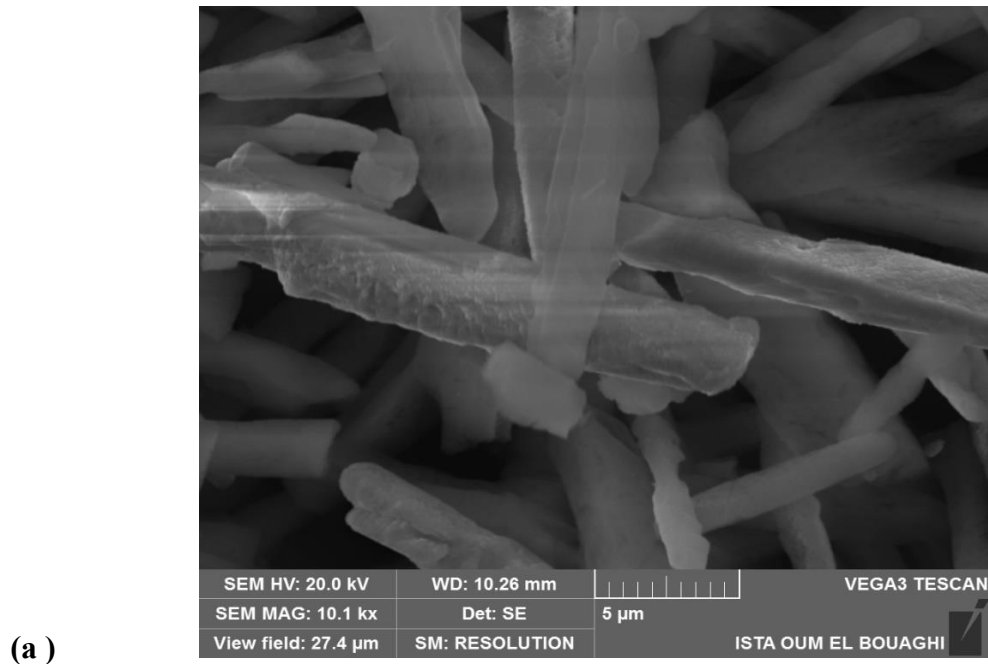


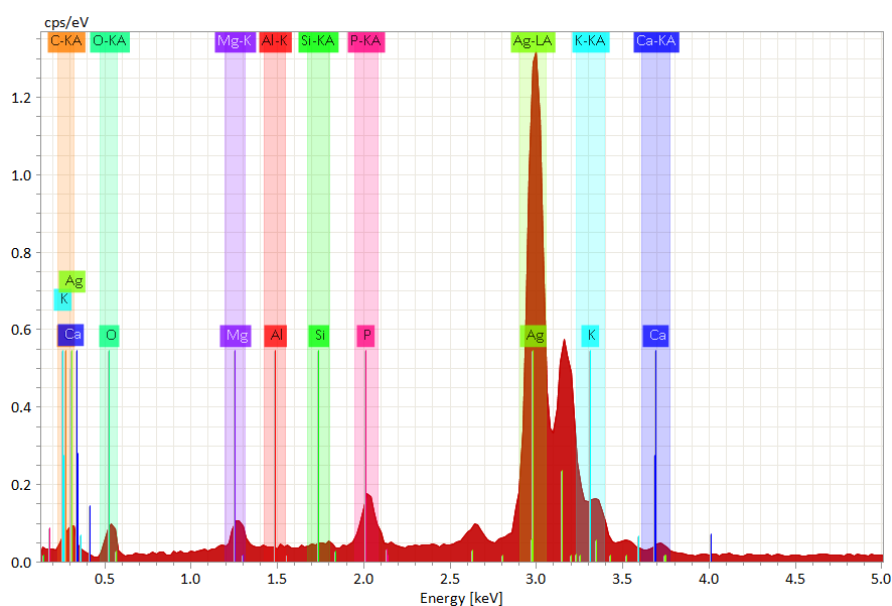
Figure. IV.25. Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure naturelle : a) Image MEB, b) Distribution de taille selon Image-J.

L'analyse EDX révèle que les précipités formés en présence de saumure contiennent une quantité plus importante de calcium que ceux obtenus avec la saumure naturelle (figures. IV.26. (a) et IV.27. (a)). Cette observation est confirmée par le dosage du calcium résiduel,

réalisé sur les phases liquides après séparation des struvites ayant été analysés par MEB et EDX. En effet, dans le cas de la saumure, la concentration initiale en calcium était de 45 mg/L, et elle a diminué à 9 mg/L en fin d’essai, indiquant une précipitation de 36 mg/L de Ca. En revanche, pour l’essai avec la saumure naturelle, la concentration initiale en calcium était de 9 mg/L et a chuté à 3 mg/L, ce qui correspond à une précipitation de seulement 6 mg/L de Ca. Ces résultats confirment une incorporation du calcium dans les précipités issus de la saumure.

L'examen du spectre EDX dans les figures. IV.26. (a) et IV.27. (a) montre respectivement l'existence de pics distincts de Mg, P et O, confirmant ainsi la formation de la struvite.

(a)



(b)

Elément	Concentration massique (%)	Elément	Concentration massique (%)
Oxygène	67,14	Calcium	1,88
Argent	-	Silicon	0,84
Phosphore	14,65	Carbone	0,00
Magnésium	11,19	Aluminium	0,00
Potassium	4,29	Somme	100

Figure IV.26. Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure : a) spectre EDX, b) composition massique en (%)

L'analyse EDX montre que les précipités obtenus avec de la saumure contiennent plus de Ca que ceux obtenus avec de la saumure naturelle.

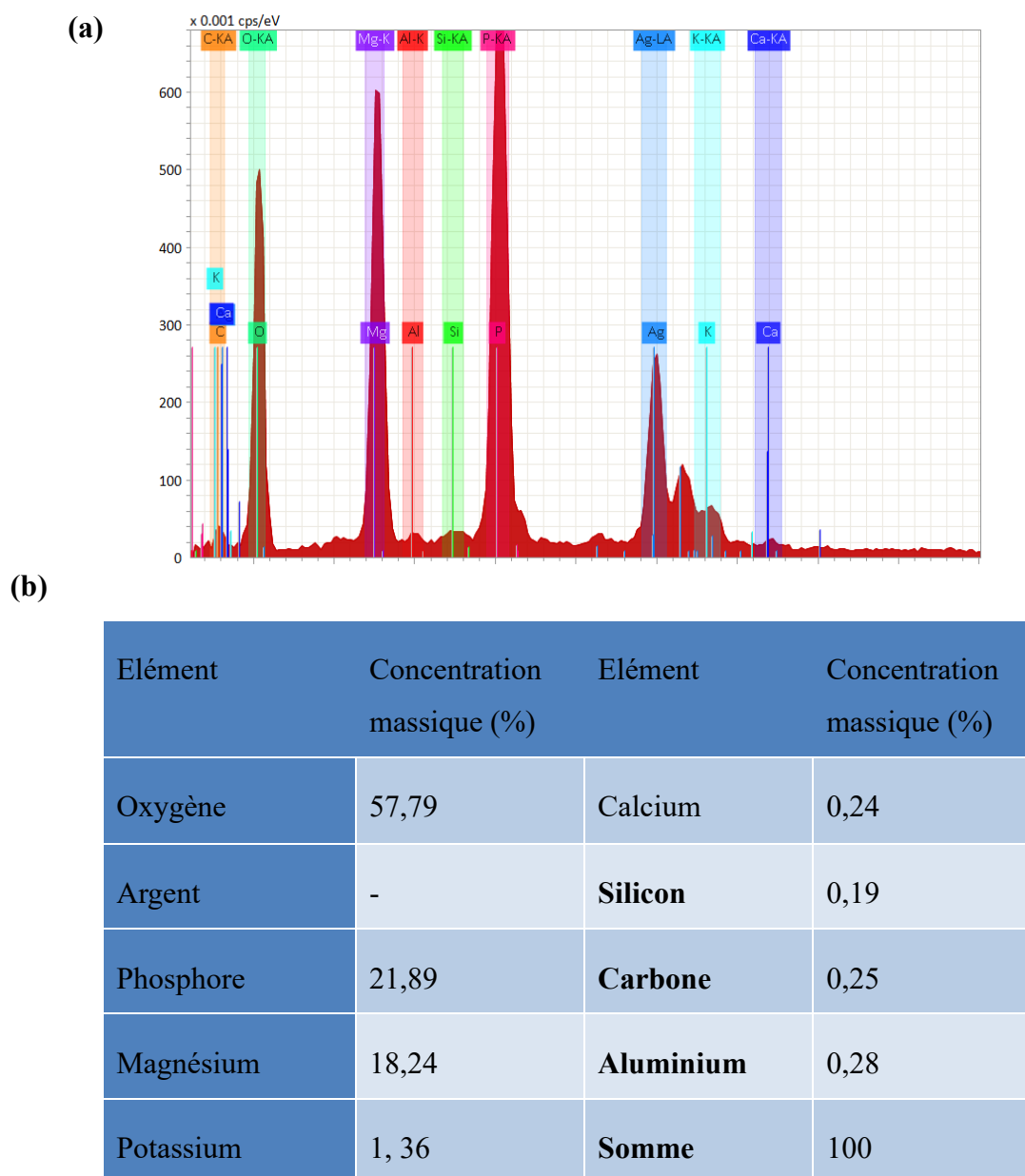


Figure IV.27. Précipité formé avec un rapport molaire Mg/P de 1,5 à pH 9,5 avec de la saumure naturelle : a) spectre EDX, b) composition massique en (%)

IV.9.6. Résultats de l'étude de la conductivité ionique

La struvite préparée sous forme de pastille de section $S=1,30 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur $0,11 \text{ cm}$, a été soumise à des mesures de conductivité ionique moyennant un analyseur d'impédance complexe. Les diagrammes d'impédance complexe traduisant la variation de la partie imaginaire Z'' en fonction de la partie réelle Z' $-Z''=f(Z')$ obtenus lors des tests de conduction avant d'atteindre la température 120°C sont mal définis. A partir de cette dernière notre échantillon commence à donner des résultats exploitables. Les spectres d'impédance complexe sont représentés dans les figures IV.28 et IV.29.

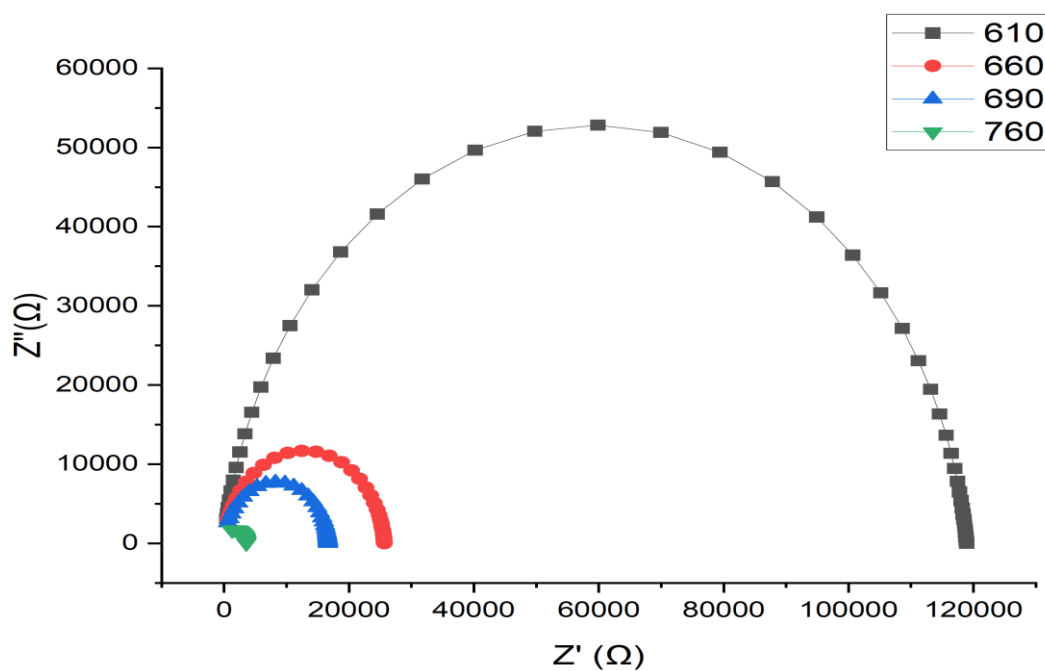


Figure IV.28 : Spectres d'impédance complexe pour température entre 610 à 760°C

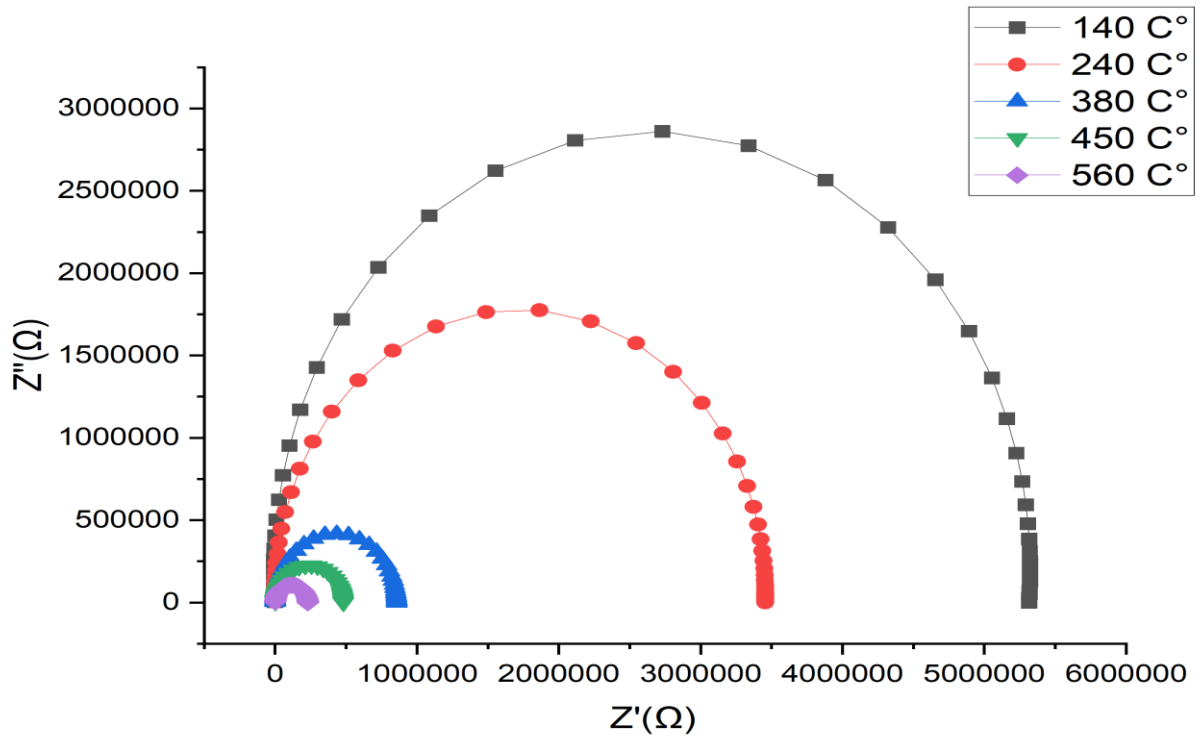


Figure IV.29 : Spectres d'impédance complexe pour les températures entre 140 et 560°C

Ces courbes montrent que les points expérimentaux relatifs aux fréquences élevées se situent sur des arcs de cercles passant au voisinage de l'origine. On remarque aussi que le diamètre des cercles diminue en fonction de la température, Cette réduction du diamètre reflète une diminution de la résistance globale du matériau avec l'élévation de la température. Cela peut être attribué à une augmentation de la mobilité ionique ou électronique, favorisant ainsi une meilleure conduction électrique.

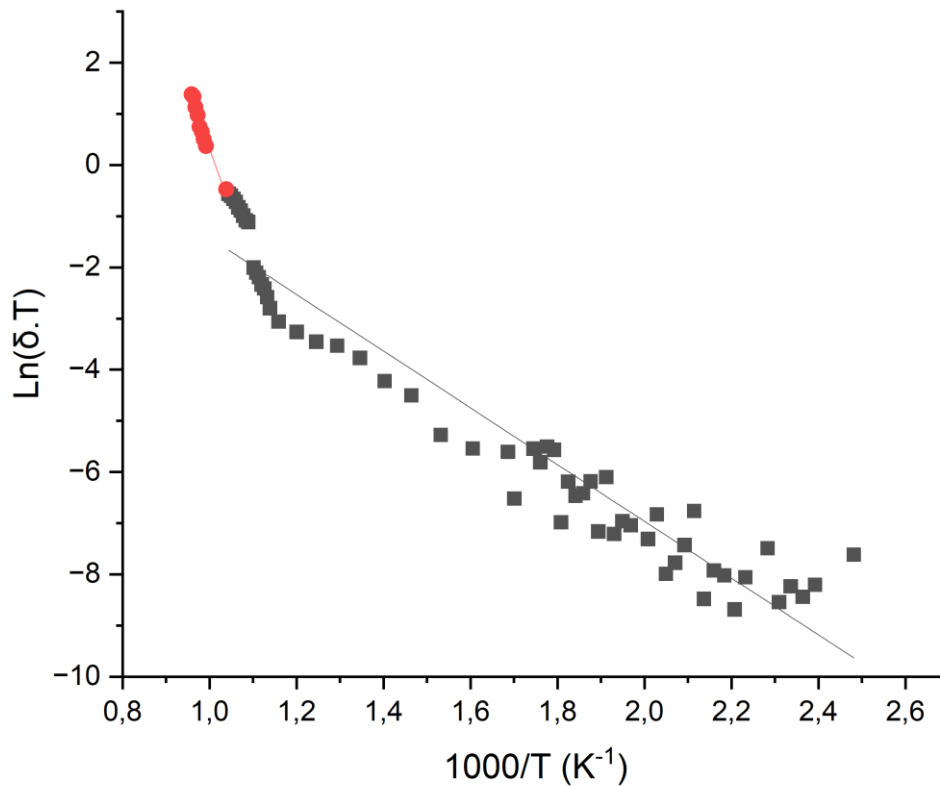


Figure IV.30 : diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique de l'échantillon

En utilisant l'équation d'Arrhenius, $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$ la variation en fonction de la température est étudiée. Cela met en évidence les changements de conduction accompagnés par des variations de l'énergie d'activation qui ont été calculées à partir des pentes des diagrammes d'Arrhenius. Comme le montre le Figure IV.30,

La Figure IV.30 représente la courbe d'Arrhenius de la conductivité ionique de struvite. Cette figure montre que la conduction électrique est un processus thermiquement actif et que la courbe présente un changement de pente à 700 °C. Les énergies d'activation déduites de cette courbe sont égales à 0,38 eV pour les basses températures et à 1,87 eV pour les hautes températures. L'énergie d'activation diminue de manière significative. Il est à noter que cette diminution est similaire à celle de la stabilité chimique des composés.

Une rupture de pente sur la courbe d'Arrhenius est généralement liée, soit à une transition de phase [43], soit à un changement du mécanisme de conduction [44]. Dans le cas

présent, nous avons utilisé les analyses thermiques DTA–TGA présentées dans la Figure IV.23. Il est observé une forte transition exothermique à 700 °C. Par conséquent, la rupture observée dans la courbe $\text{Ln}(\sigma T) = f(1000/T)$ est attribuée au pyrophosphate de magnésium $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ formé lors de la transition de la forme amorphe à la forme cristalline.

IV.10. Conclusion

L'étude présentée s'est concentrée sur la possibilité d'utiliser des sources alternatives de magnésium pour la formation de struvite et l'amélioration de la récupération du phosphore dans des conditions optimales. Le pH initial de la solution et des rapports molaires Mg/P plus élevés ont été identifiés comme ayant la plus grande influence sur la récupération du phosphore. À un rapport molaire Mg/P de 1,5 et un pH ajusté à 9,5, une efficacité élevée de récupération du phosphate a été obtenue avec une différence minimale entre les trois sources de magnésium. Cependant, la différence résidait dans la qualité des précipités, la source de saumure naturelle réduisant la pureté en raison de la forte force ionique, ce qui diminue l'activité des ions impliqués dans la cristallisation de la struvite.

De plus, le rapport molaire Ca/Mg a influencé la pureté et la morphologie du produit final, avec l'apparition de fissures sur la surface des cristaux formés avec la saumure ayant un rapport Ca/Mg plus élevé que la saumure naturelle et l'eau de mer. Par ailleurs, le logiciel Visual MINTEQ version 3.0 ne devrait être utilisé que pour déterminer si la précipitation de la struvite aura lieu en fonction des conditions opérationnelles saisies dans le modèle, car il ne prend en compte que la thermodynamique du système. L'incapacité du modèle à considérer la cinétique est un facteur qui le rend inadapté au calcul de l'efficacité de précipitation du phosphate dans le réacteur, car il donne des efficacités plus élevées que les résultats expérimentaux à des valeurs de pH plus faibles.

Enfin, la capacité démontrée de précipitation de la struvite à l'aide des trois sources de magnésium à faible coût testées pour la récupération du phosphate en fait une solution écologiquement durable à la rareté du phosphate. La saumure naturelle, en particulier, grâce à sa forte concentration en magnésium, évite la dilution dans le réacteur, ce qui permet de maintenir la sursaturation et favorise ainsi efficacement la précipitation de la struvite. De plus, la saumure naturelle représente une alternative prometteuse pour les régions éloignées de la côte. Des études supplémentaires sont recommandées pour améliorer la qualité du produit final et pour être appliquées à des eaux usées réelles.

Références

- [1] Doyle J. D. and Parsons S.A. (2002) Struvite formation, control and recovery. *Water Research* 36 [16], pp 3925-3940.
- [2] O'Flaherty, E., & Gray, N. F. (2013). A comparative analysis of the characteristics of a range of real and synthetic wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 8813-8830.
- [3] Grini, T. (2018). *Seawater as magnesium source for struvite crystallization in wastewater-an assessment of seawater as an alternative magnesium source of struvite production in wastewater treatment plants* (Master's thesis, NTNU).
- [4] Shaddel, S., Grini, T., Andreassen, J. P., Østerhus, S. W., & Ucar, S. (2020). Crystallization kinetics and growth of struvite crystals by seawater versus magnesium chloride as magnesium source: towards enhancing sustainability and economics of struvite crystallization. *Chemosphere*, 256, 126968.
- [5] Cai, Y., Han, Z., Lin, X., Duan, Y., Du, J., Ye, Z., & Zhu, J. (2020). Study on removal of phosphorus as 5struvite from synthetic wastewater using a pilot-scale electrodialysis system with magnesium anode. *Science of the Total Environment*, 726, 138221. Synthetic Wastewater I (SWI) was prepared by dissolv-
- [8] Chong, N. M., & Thai, Q. M. (2015). Optimization and kinetics of nutrient removal from wastewater by chemical precipitation of struvite. *Desalination and Water Treatment*, 54(12), 3422-3431.
- [9] Lee, S. H., Yoo, B. H., Kim, S. K., Lim, S. J., Kim, J. Y., & Kim, T. H. (2013). Enhancement of struvite purity by re-dissolution of calcium ions in synthetic wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 29-37.
- [10] Huang, H., Li, B., Li, J., Zhang, P., Yu, W., Zhao, N., ... & Young, B. (2019). Influence of process parameters on the heavy metal (Zn²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺) content of struvite obtained from synthetic swine wastewater. *Environmental pollution*, 245, 658-665.
- [6] Liu, X., Wen, G., Hu, Z., & Wang, J. (2018). Coupling effects of pH and Mg/P ratio on P recovery from anaerobic digester supernatant by struvite formation. *Journal of Cleaner Production*, 198, 633-641.
- [7] Mavinic, D. S., Koch, F. A., Huang, H., & Lo, K. V. (2007). Phosphorus recovery from anaerobic digester supernatants using a pilot-scale struvite crystallization process. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6(5), 561-571.
- [11] Wang, F., Fu, R., Lv, H., Zhu, G., Lu, B., Zhou, Z., ... & Chen, H. (2019). Phosphate recovery from swine wastewater by a struvite precipitation electrolyzer. *Scientific reports*, 9(1), 8893.
- [12] Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., & Lu, X. (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*, 197, 768-781.

- [13] Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.
- [14] Liu, X., Hu, Z., Zhu, C., Wen, G., Meng, X., & Lu, J. (2013). Influence of process parameters on phosphorus recovery by struvite formation from urine. *Water science and technology*, 68(11), 2434-2440.
- [15] Ariyanto, E., Sen, T. K., & Ang, H. M. (2014). The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 682-694.
- [16] Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., & Hesterberg, D. L. (2003). Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology*, 89(3), 229-236.
- [17] Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2007). Kinetics of struvite precipitation: effect of the magnesium dose on induction times and precipitation rates. *Environmental technology*, 28(12), 1317-1324.
- [18] Bayuseno, A. P., Perwitasari, D. S., Muryanto, S., Tauviqirrahman, M., & Jamari, J. (2020). Kinetics and morphological characteristics of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) under the influence of maleic acid. *Heliyon*, 6(3).
- [19] Rahaman, M. S., Ellis, N., & Mavinic, D. S. (2008). Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. *Water Science and Technology*, 57(5), 647-654.
- [20] Quintana, M., Sanchez, E., Colmenarejo, M. F., Barrera, J., Garcia, G., & Borja, R. (2005). Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production. *Chemical Engineering Journal*, 111(1), 45-52.
- [21] Moyo, L. B., et al. "Recovering phosphorus as struvite from anaerobic digestate of pig manure with ferrochrome slag as a magnesium source." *Heliyon* 9.4 (2023).
- [22] Addagada, L. (2020). Enhanced phosphate recovery using crystal-seed-enhanced struvite precipitation: process optimization with response surface methodology. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 24(4), 04020027.
- [23] Liu, X., Xu, Z., Peng, J., Song, Y., & Meng, X. (2016). Phosphate recovery from anaerobic digester effluents using $\text{CaMg}(\text{OH})_4$. *Journal of Environmental Sciences*, 44, 260-268.
- [24] Ronteltap, M.; Maurer, M.; Gujer, W. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Res.* 2007, 5, 977-984.
- [25] Çelen, I., & Türker, M. (2001). Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. *Environmental technology*, 22(11), 1263-1272.

- [26] Li, Z., Ren, X., Zuo, J., Liu, Y., Duan, E., Yang, J., & Wang, Y. (2012). Struvite precipitation for ammonia nitrogen removal in 7-aminoccephalosporanic acid wastewater. *Molecules*, 17(2), 2126-2139.
- [27] Jordaan, E. M., Ackerman, J., & Cicek, N. (2010). Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation. *Water Science and Technology*, 61(12), 3228-3234
- [28] Harada, H., Shimizu, Y., Miyagoshi, Y., Matsui, S., Matsuda, T., & Nagasaka, T. (2006). Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model. *Water science and technology*, 54(8), 247-255.
- [29] Zeng, F., Zhao, Q., Jin, W., Liu, Y., Wang, K., & Lee, D. J. (2018). Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh/stale human urine. *Chemical Engineering Journal*, 344, 254-261
- [30] Lin, Hui, et al. "Effects of individual volatile fatty acids (VFAs) on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate." *Environmental Pollution* 261 (2020): 114212.
- [31] Çelen, I., Buchanan, J. R., Burns, R. T., Robinson, R. B., & Raman, D. R. (2007). Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Research*, 41(8), 1689-1696.
- [32] Shaddel, S., Ucar, S., Andreassen, J. P., & Østerhus, S. W. (2019). Engineering of struvite crystals by regulating supersaturation–correlation with phosphorus recovery, crystal morphology and process efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102918.
- [33] Lahav, O., Telzhensky, M., Zewuhn, A., Gendel, Y., Gerth, J., Calmano, W., & Birnhack, L. (2013). Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg (II) source. *Separation and purification technology*, 108, 103-110
- [34] Li, M. (2020). Phosphorus Recovery from Synthetic Municipal Wastewater through Lignin-induced Struvite Precipitation.
- [35] Crutchik, D., Sánchez, A., & Garrido, J. M. (2013). Simulation and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, 118, 81-88.
- [36] Hao, X.D., Wang, C.C., Lan, L., von Loosdrecht, M.C.M., 2008. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺. *Water Sci. Technol.* 58 (8), 1687–1692.
- [37] Zeng, L., & Li, X. (2006). Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5(4), 285-294.

- [38] Huchzermeier, M. P., & Tao, W. (2012). Overcoming challenges to struvite recovery from anaerobically digested dairy manure. *Water Environment Research*, 84(1), 34-41.
- [39] Prabhu, M., & Mutnuri, S. (2014). Cow urine as a potential source for struvite production. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 3, 1-12.
- [40] de Souza Meira, R. C., da Paz, S. P. A., & Corrêa, J. A. M. (2020). XRD-Rietveld analysis as a tool for monitoring struvite analog precipitation from wastewater: P, Mg, N and K recovery for fertilizer production. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15202-15213.
- [41] Wang, C. C., Hao, X. D., Guo, G. S., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2010). Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition. *Chemical Engineering Journal*, 159(1-3), 280-283.
- [42] Foletto, E. L., Santos, W. R. B. D., Jahn, S. L., Bassaco, M. M., Mazutti, M. A., Cancelier, A., & Gündel, A. (2013). Organic pollutants removal and recovery from animal wastewater by mesoporous struvite precipitation. *Desalination and Water Treatment*, 51(13-15), 2776-2780.
- [43] Perwitasari, D. S., Muryanto, S., Jamari, J., & Bayuseno, A. P. (2022). Crystallization of struvite in the presence of calcium ions: Change in reaction rate, morphology and chemical composition. *Cogent Engineering*, 9(1), 2049962.
- [44] Heraldy, E., Rahmawati, F., & Putra, D. P. (2017). Preparation of struvite from desalination waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1666-1675.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette recherche a porté sur la récupération de la struvite. L'objectif principal a été de comprendre les mécanismes de formation de la struvite et d'optimiser les conditions de sa précipitation à partir de d'eau usées synthétiques, en vue d'un usage comme fertilisant durable.

L'étude expérimentale a permis de mettre en évidence les facteurs influents sur la formation de la struvite. Les analyses structurales et morphologiques menées (DRX, MEB, FTIR) ont confirmé la formation de cristaux de struvite, selon les conditions opératoires définies. Les résultats obtenus appuient la faisabilité de cette méthode pour la récupération du phosphore dans les effluents, tout en proposant une voie de valorisation à haute valeur ajoutée.

Les résultats obtenus ouvrent plusieurs perspectives intéressantes pour la suite :

- Réaliser des essais avec des eaux usées réelles, afin d'évaluer les performances dans la précipitation de struvite dans des conditions plus complexes, afin d'en diversifier les applications
- Évaluer l'efficacité de la struvite comme engrais, notamment sa solubilité, sa biodisponibilité et son impact sur les rendements des cultures.
- Étendre l'étude à l'échelle pilote et l'échelle industrielle pour voir les possibilités dans son application industrielle
- Combiner la précipitation de struvite à d'autres techniques de traitement (biologiques, membranaires, électrochimiques) pour maximiser la récupération des nutriments et minimiser les rejets.
- Intégrer des outils d'analyse de cycle de vie et d'évaluation des coûts pour appuyer la viabilité technique, économique et environnementale du procédé.

