



HAL
open science

Analyse et modélisation de la précipitation de struvite : vers le traitement d'effluents aqueux industriels

Mary Hanhoun

► **To cite this version:**

Mary Hanhoun. Analyse et modélisation de la précipitation de struvite : vers le traitement d'effluents aqueux industriels. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0037 . tel-04236652

HAL Id: tel-04236652

<https://theses.hal.science/tel-04236652v1>

Submitted on 11 Oct 2023

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Génie des procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :
Mary HANHOUN

le : mardi 28 juin 2011

Titre :

Analyse et modélisation de la précipitation de struvite : vers le traitement
d'effluents aqueux industriels

Ecole doctorale :
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
LGC-UMR 5503

Directeur(s) de Thèse :
Catherine AZZARO-PANTEL (LGC-Toulouse)
Béatrice BISCANS (LGC-Toulouse)

Rapporteurs :
Hervé MUHR (LRGP-Nancy)
Jean-Michel RENEAUME (ENSGTI-Pau)

Autre(s) membre(s) du jury

Michèle FRECHE (CIRIMAT-Toulouse) (Membre)
Marwan TOUMA (Université d'Alep) (Président)
Ludovic MONTASTRUC (LGC-Toulouse) (Membre invité)

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Serge Domenech de m'avoir acceptée dans son équipe.

Je remercie Béatrice Biscans, directrice du LGC et ma codirectrice de thèse, de m'avoir accueilli dans le Laboratoire et de m'avoir apportée ces connaissances en cristallisation. Merci pour tous les bons conseils extrêmement précieux et constructifs.

Je tiens à remercier Catherine Azzaro-Pantel, qui m'a encadré tout au long de ma thèse. Je suis entièrement reconnaissante pour les compétences, les bons conseils, et les encouragements que vous m'avez transmis pendant mon travail. Plus particulièrement je vous remercie pour votre omniprésence durant ma thèse, votre patience, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente.

Je remercie Madame Michèle FRECHE, Maître de Conférences à l'ENSIACET, qui m'a aidé au long de ma thèse. Je te remercie Michèle pour le côté humain que tu as apporté toutes ces années de collaboration à travers ta gentillesse, ta disponibilité et ta rigueur dans le travail.

Un grand merci également à Ludovic Montastruc, avec qui j'ai appris tant de choses, qui m'a toujours donnée de bons conseils, et qui s'est impliqué bien au-delà de ce qui était prévu au départ. Merci Ludovic pour ta gentillesse et tes encouragements et surtout pour ta grande disponibilité à toutes heures.

Je souhaite particulièrement remercier Hervé MUHR et Jean-Michel RENEAUME d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce mémoire et de participer à ce jury.

Merci à Monsieur Marwan TOUMA de participer à ce jury, et en avoir été le Président.

Merci au Professeur Luc Pibouleau, qui m'a toujours impressionnée par ces qualités humaines et scientifiques. Merci également à André DAVIN pour me corriger mon manuscrit et pour ses blagues.

Je remercie de plus le personnel technique et administratif du laboratoire et en particulier Marie Line DE SOLAN, Christine ROUCH, Sylvie SCHETRITE, Jacques LABADIE, Christine LAMPURE, Claudine LORENZON et Danièle BOUSCARY.

Je souhaiterais remercier l'ensemble des doctorants du laboratoire qui, par leur enthousiasme et leur dynamisme, donnent une vraie âme à ce laboratoire, ce qui m'a donné envie d'y travailler et de m'y investir.

Je pense à mon amie Imane, avec qui j'ai passé de si bons moments de joie, et qui a toujours été là pour moi. Je me souviendrais toute ma vie de toi et des moments qu'on a passés ensemble.

Un petit mot aussi pour mon amie Elham, je n'ai jamais rencontrée une personne si bien.

Je voulais aussi dire un mot pour Marianne, ma collègue et mon amie : je suis heureuse de t'avoir connue. Je ne vais jamais oublier tous les bons moments qu'on a passé ensemble, merci Marianne pour ton encouragement et ton soutien moral.

Je souhaiterais tout particulièrement remercier Adrien, pour m'avoir soutenue quand il le fallait.

Merci Irea pour toutes les choses que tu m'avait appris sur la culture française et pour tout tes conseils, ça me fait du bien de discuter avec toi tout les matins en arrivant au laboratoire.

Merci Raluca et Laurène pour votre amitié et pour être à coté de moi surtout les derniers jours merci également pour vos blagues. Merci Nicolas ESTIME pour ton aide et ta disponibilité avant ma soutenance.

Je n'oublierais pas non plus mes collègues de bureau : Adrien, Guillermo, Adama, Dan, Jose Luis et Marianne. Merci pour la bonne ambiance formidable dans l'équipe et toute l'aide morale et toutes les crises de fous-rires. Vous aller rester toujours dans mon mémoire.

Merci à Marie, Sofia, Raul, Ference, Atia, Ali, Jésus, Said pour votre bonne humeur et tous les bons moments.

Je remercie Sami et Arwa ma petite famille syrienne ici en France je n'oublierais jamais la période de ma vie que j'ai passé avec vous.

Merci à Monsieur et Madame THOMES mes parents français, je ne vous oublié jamais.

Merci à Monsieur et Madame GOMEZ les parents d'Adrien pour votre soutien et votre attention.

Je voudrais dédier cette thèse à mes parents, ma sœur et mes deux frères, qui sont si loin de moi, et à qui je pense tout le temps.

J'oublie sûrement encore des gens, mais je n'oublie rien de ce que nous avons vécu ensemble.

Mary Hanhoun

Analyse et modélisation de la précipitation de struvite : vers le traitement d'effluents aqueux industriels

Résumé

La réduction des apports phosphorés des eaux usées régie par la Directive Européenne de 1991 (**91/271/EEC**) est considérée comme le facteur clé de la lutte contre la pollution des rivières et des lacs. Ces travaux concernent exclusivement l'étude de la formation maîtrisée de struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) par précipitation comme alternative originale de récupération du phosphore et, par voie de conséquence, de l'ammonium à partir d'eaux usées. Un atout de ce procédé concerne la valorisation du précipité en tant que fertilisant. Dans ce contexte général, l'objectif consiste à développer une démarche combinant des aspects expérimentaux et de modélisation de la précipitation de la struvite.

Un effluent synthétique contenant du phosphore, du magnésium et de l'ammonium a servi de solution modèle pour étudier le rôle de la température, de la concentration en réactifs, et du pH sur l'efficacité de la précipitation de la struvite ainsi que sur la distribution de la taille des cristaux obtenus. Les essais expérimentaux ont été réalisés par précipitation en cuve agitée. Diverses méthodes d'analyse des phases solide et liquide (spectrophotométrie, absorption atomique, granulométrie laser, MEB et Morphométrie) ont été utilisées. Le dosage du magnésium, ainsi que celui d'ammonium et du phosphore permet de déterminer le taux de conversion de ces composés et d'étudier une éventuelle formation d'un sous-produit.

L'approche développée dans ce mémoire permet de déterminer les conditions de pH et de température favorisant l'efficacité maximale pour la récupération de la struvite. Deux voies complémentaires ont été proposées. La première étape concerne la modélisation des équilibres chimiques, d'une part, pour calculer le taux de conversion du phosphate final en fonction du pH à l'équilibre pour plusieurs températures et, d'autre part, pour évaluer l'impact de la température sur la constante de solubilité de la struvite. La stratégie numérique implique un algorithme génétique (NSGA II) pour initialiser efficacement un algorithme de résolution classique (Newton Raphson) et garantir la robustesse de la procédure. Dans la seconde étape, un modèle numérique basé sur un bilan de population couplé avec le modèle thermodynamique prédit la distribution de taille des particules. Cette approche s'est avérée particulièrement stable d'un point de vue numérique lors du calcul des paramètres des vitesses de nucléation et de croissance, utilisés ensuite pour prédire la distribution de taille à l'aide d'une méthode de reconstruction. La forme de la distribution de taille des cristaux obtenue est typique d'un modèle nucléation – croissance. La méthodologie proposée trouve tout son intérêt pour traiter des effluents de qualité variable et prédire l'efficacité du procédé dans lequel le contrôle du pH et de la sursaturation constituent des paramètres clés.

Mots –Cles : Struvite- Précipitation- Modélisation – Produit de solubilité – Récupération de phosphore- Bilan de population- Nucléation -croissance – Réacteur agité

Analysis and modelling of struvite precipitation: towards the treatment of industrial waste-water discharges

Abstract

The reduction of phosphorus contribution in wastewater, governed by the European directive of 1991 (91/271/EEC) is regarded as the key factor of the fight against pollution of rivers and lakes. This work concerns exclusively the study of the controlled struvite formation ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) by precipitation as an alternative removal of phosphorus and, consequently, of ammonium from waste-water discharges. The valorization of the precipitate as a fertilizer constitutes an asset of the process. In this general context, the objective consists in developing a methodology combining an experimental approach with struvite precipitation modelling. A synthetic effluent containing phosphorus, magnesium and ammonium was used as a model solution to study the role of temperature, concentration in reagents and pH on struvite precipitation efficiency as well as on particle size distribution in a stirred tank reactor. Various analysis methods of both solid and liquid phases (spectrophotometry, atomic absorption, laser granulometry, MEB and Morphology) were used. The residual concentration of magnesium, ammonium and phosphorus allows to determine the conversion rate of these compounds and to study a likely formation of a co-product.

The proposed framework is based on a two-level modelling approach. The former level, based on an equilibrium prediction of the study system $\text{Mg-PO}_4\text{-NH}_4$, involves, on the one hand, the computation of the final conversion rate of phosphate as a function of equilibrium pH at different temperatures and, on the other hand, the temperature impact assessment on struvite solubility product.

The numerical strategy implies a genetic algorithm (NSGA II) to initialize a traditional algorithm of resolution (Raphson Newton) and to guarantee the robustness of the process. In the second stage, a population balance-based model coupled with the thermodynamic one predicts the particle size distribution. This approach turns out to be particularly numerically stable for the identification of nucleation and particle growth kinetics parameters that are then used to predict the size distribution, typical of a nucleation - growth model, using a method of reconstruction. The proposed methodology is particularly interesting for the treatment of industrial waste-water discharges that may be of variable quality as well as for the prediction of the process efficiency for which pH control and supersaturation constitute key parameters.

Keywords: Struvite- Precipitation- Modelling- p-recovery- Solubility product-Population balance- Nucleation-growth- Stirred reactor

Sommaire général

CHAPITRE 1 Introduction générale.....	1
CHAPITRE 2 Motivation de l'Etude Analyse Bibliographique et Position du Problème7	7
1 Problématique de la déphosphatation des eaux usées.....	11
1.2. Aspect législatifs et Directive Européenne	12
1.3. Limites des ressources naturelles en phosphates et scénario d'utilisation	13
2 Procédés classiques d'élimination du phosphore des effluents	16
2.1. Déphosphatation biologique.....	16
2.2. Déphosphatation chimique industrielle.....	17
2.3. Conclusions sur les procédés classiques de déphosphatation	18
3 Procédés par précipitation des phosphates.....	18
3.1. Phosphates de calcium	18
3.2. Struvite	20
3.3. Conclusion sur la précipitation de la struvite et des phosphates de calcium.....	22
4 Procédés de précipitation de la struvite	22
4.1. Conditions de précipitation	22
4.2. Procédés de déphosphatation par précipitation de la struvite	24
4.2.1. Procédé d'échange sélectif d'ions : technologie RIM-NUT	25
4.2.2. Réacteurs agités.....	26
4.2.3. Réacteur à lit fluidisé et agité par air.....	28
4.3. Récupération de struvite par précipitation, coagulation et floculation : travaux de K. S. [Le Corre, 2006].....	32
4.4. Conclusions sur les procédés de précipitation de struvite.....	33
5 Conclusion et orientation de travaux	34
CHAPITRE 3 Matériel, méthodes d'analyse et indicateurs du procédé	37
1 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite.....	39
1.1. Objectifs généraux.....	39
1.2. Dispositif expérimental	40
2 Méthodes d'analyse des phases liquide et solide	43
2.1. Analyse des cristaux de précipité par diffraction des rayons X (DRX)	43

2.2.	Dosage du magnésium par spectrophotométrie d'absorption atomique	44
2.3.	Dosage des ions phosphates par spectrophotométrie	45
2.4.	Dosage des ions ammonium par spectrophotométrie (Test N-Tube Hach Ringe)...	45
3	Expériences préliminaires de détermination de la gamme de pH pour la précipitation de la struvite.....	45
3.1.	Analyse des solides par diffraction des rayons DRX.....	46
3.2.	Dosages du phosphore, de l'ammonium et du magnésium dans le filtrat et dans le solide	47
3.2.1.	Dosage de la phase liquide	47
3.2.2.	Dosage de la phase solide.....	48
4	Indicateurs du procédé	49
4.1.	Taux de conversion	49
4.2.	Sursaturation.....	50
5	Caractérisation de la taille et de la morphologie des particules	51
5.1.	Granulométrie Laser.....	52
5.2.	Analyse morphologique	53
5.3.	Microscope électronique à balayage.	54
6	Conclusions	56
CHAPITRE 4 Analyse et modélisation thermodynamique du système (Mg²⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻)		
		59
1	Modélisation thermodynamique de la précipitation de struvite à partir d'une solution synthétique.....	64
1.1.	Constantes d'équilibres	64
1.2.	Modèle de coefficient d'activité.....	68
1.3.	Equations de bilans.....	69
2	Stratégies de résolution numérique du modèle thermodynamique pour la struvite	70
2.1.	Résolution par une méthode de Newton-Raphson	71
2.2.	Formulation par optimisation	71
2.3.	Initialisation par Algorithme Génétique.....	72
2.3.1.	Concepts principaux des Algorithmes Génétiques.....	73
2.3.2.	Algorithmes Génétiques Multicritères	75
3	Calcul du taux de conversion	77
4	Calcul de la sursaturation lors de la précipitation de la struvite.....	81
5	Détermination de Ksp à différentes températures	83
5.1.	Initialisation de pKsp et des concentrations des espèces ioniques.....	84
5.2.	Résolution rigoureuse du modèle pour la détermination de Ksp	85
5.3.	Validation de modèle avec les valeurs de pKsp à différentes températures	87
6	Conclusions	94
CHAPITRE 5 Modélisation de la nucléation et de la croissance de struvite par bilan de population		
		95
1	Détermination des paramètres cinétiques de nucléation et de croissance de la struvite.....	98

1.1.	Expression de la vitesse de nucléation de la struvite	100
1.1.1.	La nucléation primaire homogène	102
1.1.2.	La nucléation primaire hétérogène	104
1.1.3.	Temps d'induction : caractérisation de la vitesse de nucléation primaire.....	104
1.1.4.	Détermination expérimentale de la vitesse de nucléation de la struvite	105
1.2.	Expression de la cinétique de croissance de la struvite.....	109
1.2.1.	Phénomènes physiques de la vitesse de croissance des cristaux.....	109
1.2.2.	Données de la littérature sur la cinétique de croissance de la struvite	112
2	Résolution du bilan de population	113
2.1.	Résolution du bilan de population par la méthode des moments.....	113
2.2.	Méthode de reconstruction de la distribution de taille	117
2.3.	Méthode des moments avec utilisation de la granulométrie expérimentale [Barbier et al, 2009]: application à la croissance de la struvite.....	118
3	Stratégie innovante de détermination des paramètres des vitesses de nucléation et de croissance	122
3.1.	Présentation de la méthodologie	122
3.2.	Domaine de variation des paramètres de vitesse de nucléation et de croissance ...	124
3.3.	Sensibilité de la méthode de reconstruction de taille	127
3.4.	Calcul des paramètres des cinétiques de nucléation homogène et hétérogène et de croissance	129
3.5.	Reconstruction de la distribution de taille et comparaison avec les tailles réelles par imagerie MEB	134
3.6.	Détermination de la sursaturation optimale pour la croissance de la struvite	138
4	Conclusion sur la modélisation de la vitesse de nucléation et de croissance et la prédiction de la distribution de taille.....	140
	CHAPITRE 6.....	143
	Conclusions Générales et Perspectives.....	143
	Nomenclature.....	153
	Liste des Figures	157
	Bibliographie.....	163
	Annexe A1	175
1.	Méthode de calcul des constantes d'équilibre thermodynamique.....	175
	Annexes A2.....	185
1.	Données expérimentales de détermination du temps d'induction.....	185
2.	Méthode numérique de reconstruction de distribution de taille de cristaux à partir de la méthode des moments	185
3.	Calcul de la distribution de taille.....	188

CHAPITRE 1

Introduction générale

La réduction des apports phosphorés des eaux usées est en général considérée comme le facteur clé de la lutte contre l'eutrophisation des rivières et des lacs et fait l'objet d'une réglementation stricte depuis la Directive européenne de 1991 (91/271/EEC). Il est bien connu que l'eutrophisation, liée à un enrichissement en nutriments (azote, phosphore) induit un développement excessif d'algues et, ainsi, un déséquilibre de l'écosystème. La réduction à la source des flux de phosphore véhiculés par les eaux usées constitue un moyen de lutte efficace mais partiel, et doit être nécessairement accompagnée d'un traitement approprié des eaux usées par une filière correctement dimensionnée et exploitée pour limiter les flux rejetés au milieu naturel.

Les techniques de déphosphatation connues et appliquées impliquent essentiellement deux types de procédés. D'une part, les procédés biologiques font intervenir la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques. D'autre part, les procédés basés sur une déphosphatation chimique conduisent à une élimination chimique du phosphore, au moyen de réactifs (sels de fer, d'aluminium et de calcium) qui donnent naissance à des précipités, ou complexes insolubles, séparés de l'eau par des techniques de séparation solide-liquide. Si les deux types de procédés s'avèrent efficaces pour éliminer le phosphore, les précipités générés par ces méthodes ne sont généralement pas directement recyclables pour une utilisation sous une forme directement substituable aux engrais chimiques [de- Bashan et Bashan, 2004]

La récupération et le recyclage du phosphore en tant que composé réutilisable et valorisable émerge donc comme une alternative aux techniques traditionnelles d'élimination du phosphore [Morse et al, 1998].

Dans ce contexte, les deux formes sous lesquelles le phosphore est actuellement récupéré sont la struvite [Battistoni et al, 2006] et les phosphates de calcium [CEEP, 1998], peu solubles et directement réutilisables. La précipitation sous forme de struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) possède plusieurs atouts : premièrement, elle peut être directement utilisée sous forme d'amendement

pour l'agriculture. Deuxièmement, elle conduit à l'élimination simultanée du phosphore, de l'azote (sous forme ammoniacale) et du magnésium présents dans les eaux à traiter. Enfin, elle s'accompagne également en général d'une diminution des volumes de rétention des boues par rapport aux procédés biologiques et chimiques, entraînant ainsi une réduction des coûts de traitement [Shu et al, 2006].

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'analyse et de modélisation en vue de la compréhension des phénomènes physico-chimiques impliqués lors de la précipitation de la struvite.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse UMR CNRS 5503 en collaboration avec le CIRIMAT UMR CNRS 5085. Il a bénéficié du support financier d'un projet « BQR » (« Bonus Qualité Recherche ») de l'INPT.

Il a regroupé les compétences transversales de trois équipes de recherche de ces deux Laboratoires.

- l'équipe « **Conception, Optimisation et Ordonnancement des Procédés** » du **département PSI (Procédés et Systèmes Industriels)** du LGC qui a pour thème général de recherche l'optimisation et la conception de procédés ;
- L'équipe « **Procédés d'élaboration de suspensions à propriétés contrôlées (cristallisation, précipitation, agglomération)** » du **département GIMD (Génie des Interfaces et des Milieux Divisés)** du LGC qui mène des recherches sur les relations entre les conditions d'élaboration des particules solides et leurs propriétés.
- L'équipe « **Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux** » du laboratoire CIRIMAT dont les axes de recherche concernent notamment les domaines de la précipitation, de la cristallisation, des diverses substitutions dans les phosphates de calcium.

Ce travail fait suite à des études menées sur le procédé de récupération des phosphates à partir de la précipitation d'un phosphate de calcium en lit fluidisé [thèse de L. Montastruc, 2003 et thèse de F. Cabanes, 2006] qui ont permis aux équipes de recherche du LGC et du CIRIMAT concernées d'acquérir une certaine maîtrise du vis-à-vis de l'aspect expérimental et de la modélisation du procédé ainsi que sur la valorisation des précipités obtenus.

L'idée directrice de cette étude consiste exclusivement en l'étude et l'analyse de la formation maîtrisée de struvite comme voie originale d'élimination physico-chimique du phosphore et, par voie de conséquence, de l'ammonium et de valorisation du précipité en tant que fertilisant.

La méthodologie sera basée sur une approche multi-échelles, chimie/matériaux/procédés, impliquant un couplage fort entre la chimie de précipitation des phosphates, le choix du procédé et des conditions opératoires en combinant des aspects expérimentaux et de modélisation et, enfin la nature des matériaux élaborés.

Ce mémoire est constitué de 6 chapitres dont les objectifs se situent tant sur le plan pratique que théorique.

- Ce premier chapitre positionne ce travail de doctorat dans le contexte des études menées par les équipes de recherche impliquées.
- Le deuxième chapitre détaille les motivations particulières de cette recherche, propose une analyse bibliographique qui présente et discute les travaux antérieurs à notre contribution.
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation du dispositif expérimental, des méthodes d'analyse utilisées et des indicateurs du procédé de récupération de phosphate sous forme de struvite.
- Le quatrième chapitre présente les hypothèses, les équations et la méthode numérique d'un modèle d'équilibre chimique du système (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}). Ce modèle a pour objectif de prédire la composition de l'effluent liquide à l'équilibre et le taux de conversion du phosphore.
- Le cinquième chapitre développe un modèle de cinétique et de croissance des cristaux de struvite.
- Enfin, dans un sixième chapitre, nous concluons ce mémoire et détaillons les perspectives qui en découlent.

CHAPITRE 2

Motivation de l'Etude

Analyse Bibliographique et Position du Problème

Introduction

Depuis toujours, l'eau est indissociable de l'activité humaine et joue un rôle majeur dans les industries de procédés. Ainsi, l'eau qui entre dans l'usine, appelée eau de procédé, doit avoir une certaine qualité suivant le procédé dans lequel elle sera utilisée. Celle qui en sort doit aussi disposer de certaines qualités dans le respect des réglementations environnementales de plus en plus strictes. On constate que les phénomènes qui contribuent à la dégradation de la qualité de l'eau et, par suite, à la perturbation de tout l'écosystème se multiplient et s'intensifient. Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes dans le milieu récepteur est ainsi un motif de préoccupation croissant, compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et la santé.

L'industrie est responsable globalement de la moitié des rejets ponctuels de polluants organiques dans le milieu naturel, l'autre moitié provenant des collectivités locales, ainsi que des rejets toxiques dans l'eau (métaux lourds, produits chimiques cancérigènes et/ou mutagènes).

Les caractéristiques des eaux usées industrielles subissent de grandes variations et dépendent de nombreux facteurs : production, nettoyage, étapes du procédé industriel, état des appareils,... Par ailleurs, il existe des caractéristiques communes entre les effluents d'une même industrie.

En termes de volume et de types de polluants, les effluents industriels produisent le plus souvent une charge importante et peuvent conduire à un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées. Ces risques sont d'autant plus grands que les industries sont localisées en amont du réseau d'assainissement.

La nature des polluants et le débit d'eau à traiter déterminent les opérations unitaires de traitement à mettre en œuvre en filière pour atteindre les objectifs de traitement réglementaires (cas de l'eau de consommation, de certaines eaux de procédés industriels, de l'eau restituée au

milieu naturel) ou fixés par cahier des charges (cas de l'eau de procédé, de l'eau recyclée ou réutilisée dans l'industrie).

Ce travail est exclusivement consacré à la problématique de la déphosphatation d'effluents industriels. Le phosphore présent dans les eaux de surface provient essentiellement de l'activité humaine (métabolisme, détergents), de l'activité industrielle, des sources naturelles (érosion des sols, décomposition des feuilles et retombées de poussières).

La présence excessive de phosphates, en particulier, favorise le phénomène d'eutrophisation conduisant à un développement à outrance d'algues et de zones lésées en oxygène avec des conséquences néfastes pour les poissons et la qualité de l'eau.

L'eutrophisation est régie par des conditions physiques particulières (température élevée, éclairage important, écoulement lent) associées à la présence en excès de nutriments.

Comme il n'est pas possible de modifier les conditions de température, d'éclairage et d'écoulement en milieu naturel, le seul moyen pour lutter contre l'eutrophisation est d'éliminer au moins l'un des nutriments indispensables à leur développement pour en faire le facteur limitant. Dans ce contexte, la réduction des flux de phosphore apportés aux milieux aquatiques par les rejets de stations d'épuration apparaît comme un point clef de la lutte contre l'eutrophisation [le Core, 2006 ; Caban, 2006 ; Montastruc, 2003].

Ce chapitre présente, dans une première partie, la problématique de la déphosphatation des eaux usées. Il explique le rôle de l'azote et du phosphore dans les phénomènes d'eutrophisation. Il situe le cadre réglementaire et environnemental en terme de déphosphatation et présente les limites des ressources naturelles en phosphates et les scénarios d'utilisation. La deuxième partie décrit les deux procédés de déphosphatation couramment utilisés, à savoir biologique et chimique. La troisième partie est dédiée au procédé de précipitation des phosphates, sous forme de phosphates de calcium en présence de calcium, ou de struvite en présence de magnésium et d'ammonium, lequel a retenu tout particulièrement notre attention. La quatrième partie s'intéresse au contexte particulier de la précipitation de la struvite et aux procédés mis en œuvre. La dernière partie présente l'orientation des travaux développés dans le cadre de ce travail de doctorat.

1 Problématique de la déphosphatation des eaux usées

1.1. Rôle de l'azote et du phosphore dans les phénomènes d'eutrophisation

L'azote est l'élément majoritaire de l'atmosphère, mais il est également présent dans les autres parties de la biosphère (eau, sol, être vivants) où il est impliqué dans des composés chimiques minéraux et organiques. Les composés contenant de l'azote peuvent se présenter sous différentes formes dans le milieu aqueux, sous forme oxydée (azote nitreux- NO_2 – ou nitrique- NO_3) ou sous forme réduite (ammoniac NH_4). L'azote provient principalement, pour l'industrie, des domaines de la chimie, et pour l'activité agricole, du lessivage des terres (engrais).

Pour sa part, le phosphore contenu dans les eaux industrielles apparaît sous forme d'orthophosphates solubles, de poly-phosphates ainsi que sous forme de phosphore lié à l'utilisation de molécules organiques ou contenu dans les matières en suspension. Il provient en majorité de la dégradation de la matière organique ou de l'hydrolyse des poly-phosphates (utilisés dans le traitement des eaux ou comme adjuvants actifs dans les détergents). Sa présence dans l'eau peut également être liée à l'utilisation d'engrais.

Les phosphates et les nitrates sont des substances nutritives pour les végétaux, directement assimilables. Ils sont en partie responsables du phénomène d'eutrophisation des rivières. Leur prolifération conduit à l'anoxie du milieu, et par voie de conséquence, à la mortalité de la faune et de la flore.

L'eutrophisation a été définie [Durrant et al, 1999] comme un enrichissement de l'eau en nutriments (azote, carbone, et phosphore notamment) qui a pour conséquences l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, une détérioration de la qualité de l'eau et d'autres symptômes de changement tout autant indésirables (mauvaises odeurs, eau trouble, dérèglement des concentrations en oxygène dissous avec asphyxie et mortalité spectaculaires poissons ...) et qui interfèrent dans l'utilisation de l'eau.

Un apport excédentaire et massif de nutriments tels que le phosphore accélère le processus d'eutrophisation. On parle alors d'eutrophisation accélérée ou dystrophisation. Le phénomène d'eutrophisation commence dans une eau lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0.1 mg/L. La concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0.01 mg/L (Durrant et al, 1999).

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

1.2. Aspect législatifs et Directive Européenne

L'élimination du phosphore bénéficie d'un cadre légal à l'échelle Européenne. Le phosphore est naturellement présent dans les eaux et a principalement trois origines (Etude Inter Agences N°27, Agence de l'eau 1994) :

- les apports d'origine agricole dus aux élevages intensifs, à la fertilisation agricole et aux pratiques culturales
- les apports industriels: les plus impliqués sont les usines de fabrication d'engrais, les industries agro-alimentaires et de pâte à papier mais aussi les usines de traitement chimique de surface, de produit de lessivies ou de métallurgie...
- les apports domestiques : un habitant rejette environ 4 g de phosphore par jour (phosphore métabolique et phosphore dû aux formulations détergentes).

Les concentrations de phosphore maximales admissibles dans les rejets des stations d'épuration urbaines sont réglementées par l'arrêté du 22 décembre 1994 dans le cas de capacités supérieures à 10 000 E.H (Equivalent Habitant). La directive européenne impose que dans les zones sensibles après épuration, les eaux rejetées contiennent des concentrations en phosphore total inférieures à 2 mg.L⁻¹ pour les agglomérations de 10000 à 100000 E.H. et à 1 mg.L⁻¹ pour les agglomérations de plus de 100.000 EH avec un rendement d'élimination de plus de 80 %. Parfois, lorsque les zones sont très sensibles, comme par exemple les zones littorales, les contraintes peuvent être encore plus strictes avec une concentration maximale admissible de 0,5 mg.L⁻¹.

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

La recherche sur des nouvelles technologies de traitement des phosphates, plus efficaces, moins chères et produisant un minimum de boues résiduelles constitue un enjeu important pour les années à venir.

1.3. Limites des ressources naturelles en phosphates et scénario d'utilisation

Le phosphore, qui est un des éléments fertilisants indispensables à la nutrition des plantes cultivées, pourrait commencer à manquer d'ici la fin de ce siècle. En effet, le « pic de Hubbert », qui correspond au moment où la demande vient à excéder la production serait en passe d'être atteint pour le phosphore.

Les réserves mondiales économiquement exploitables de cet élément chimique s'épuisent à raison de l'extraction annuelle de 170 millions de tonnes de roches phosphatées (International Fertilizer Industry Association), soit environ 22 millions de tonnes de phosphore.

Ces nutriments sont en grande partie perdus pour l'agriculture et l'élevage, entraînés par ruissellement vers les cours d'eau, les mers et les océans. Selon [Rockstrom et al, 2009], cette perte représente 9 millions de tonnes de phosphore par an.

Les minerais riches en phosphore pouvant être extraits seront épuisés d'ici d'environ 90 ans, en considérant une augmentation de 1,5% par an de la demande du minerai de phosphore. La situation est donc critique, puisque le phosphore est essentiel pour des activités humaines telles que l'agriculture, et il n'y a actuellement aucun produit de remplacement connu [Sharpley, 2001].

Les activités agricoles perturbent le cycle biogéochimique. Les déversements en excès dans les milieux aquatiques peuvent induire des phénomènes d'eutrophisation.

Les relations entre la disponibilité en phosphore et la sécurité alimentaire pour assurer l'approvisionnement d'une population et subvenir à ses besoins nutritionnels ont été étudiées par [Cordell, 2010].

Différents scénarios basés sur le rythme d'épuisement des ressources ont été proposés par des chercheurs néerlandais [Van Vuuren et al, 2010]. Un rapport de l'Institut international pour le développement durable (2009) décrit les implications de cette pénurie annoncée et de cette surexploitation sur la sécurité alimentaire et la qualité des eaux, en prenant pour exemple le Canada.

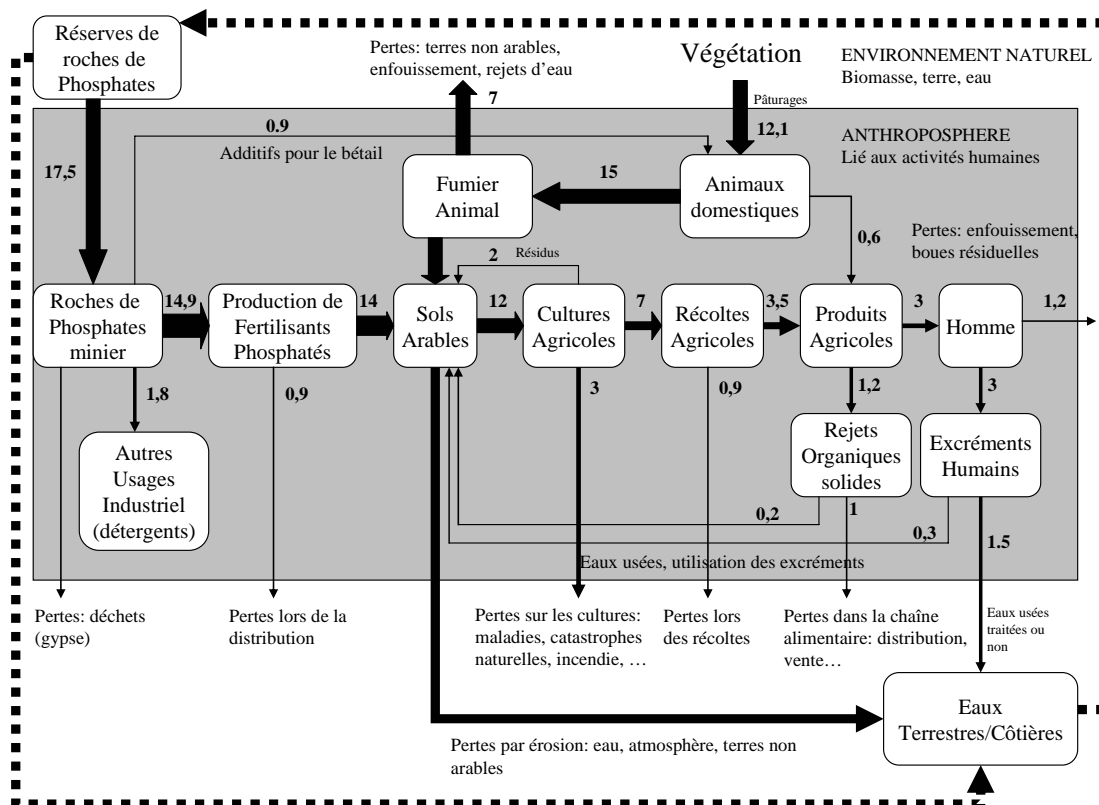


Figure 1 : Flux de phosphore (millions de tonnes/an) : production, consommation et pertes
 Source : [Cordell et al, 2009]

La population mondiale atteint environ 6,7 milliards d'habitants. Si on suppose que (1) 50% de la population globale est connectée à des stations de traitement des eaux ; (2) que chaque personne produit 2,5 g de phosphore sous la forme PO_4^{3-} /jour [Metcalf et Eddy, 2003] ; et (3) que le taux de récupération du phosphore des stations de traitement est de 55%, 0,63 millions de tonnes de phosphore peuvent être récupérées annuellement sous forme de P_2O_5 . Actuellement, 40 millions de tonnes de phosphates, sous forme P_2O_5 sont extraits annuellement, dont 80% employés comme engrais.

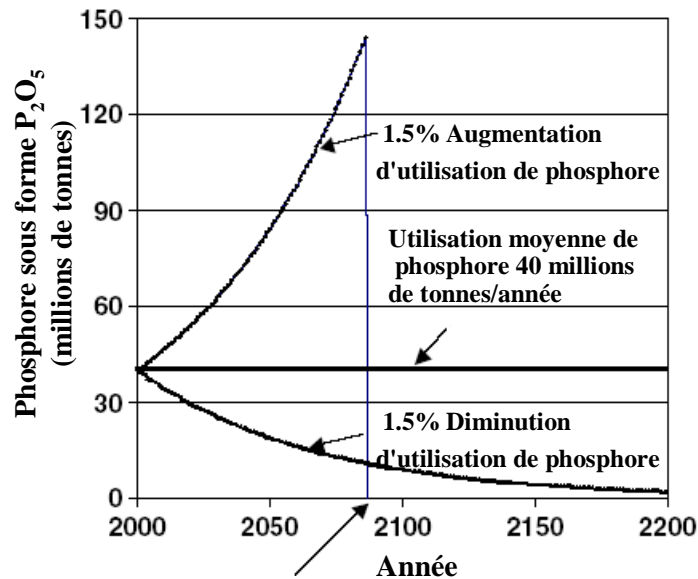
La moyenne de l'utilisation mondiale de phosphore est de 21,62 kg/habitant/an sous forme P_2O_5 sur les terres arables de 1,48 milliards d'habitants [Wild, 1993]. Ceci indique déjà un manque dans l'offre de phosphore comme engrais (en considérant le taux d'utilisation nécessaire de 40 kg/habitant/an). Une fois que les ressources de phosphore seront épuisées, les taux d'application devraient être réduits à environ 1 kg/habitant/an en fonction de la population. Ceci prouve que

l'industrie du phosphore jouera un rôle clé dans l'offre d'engrais à base de phosphore pendant des décennies afin d'alimenter la croissance de la population dans le monde.

Diverses solutions sont envisagées pour pallier une insuffisance des apports :

- sélection de variétés moins exigeantes en phosphore ;
- emploi de microorganismes solubilisant le phosphore et favorisant son assimilation ; (bactéries ou champignons mycorhiziens) ;
- usage plus raisonné des engrais phosphatés minéraux et organiques
- méthodes de culture plus économes en phosphore (non-labour) ;
- recyclage des phosphates des eaux usées, des déjections et des déchets organiques.

La récupération du phosphore en provenance des eaux usées qui constitue la finalité de ce travail, s'inscrit dans cet effort de recyclage du phosphore pour permettre de prolonger la durée de vie des réserves (Figure 2).



Point pour lequel toutes les roches de phosphores seront épuisées

Figure 2: Scénario d'utilisation du phosphore dans le monde [Shu et al, 2006].

Le développement de procédés de récupération des phosphates présente ainsi un grand intérêt pour la préservation et la gestion durable des ressources en phosphates.

Le paragraphe suivant décrit les procédés industriels de traitement existant à l'heure actuelle dans le domaine de la déphosphatation.

2 Procédés classiques d'élimination du phosphore des effluents

Pour éviter le phénomène d'eutrophisation, les méthodes d'élimination du phosphore peuvent être classées en deux groupes : celles qui agissent dans les sites aquatiques (la lutte en aval), et celles qui agissent hors des sites aquatiques, en prévention (la lutte en amont). C'est ce second groupe qui nous intéresse le plus. Les actions préventives mises en place dans la lutte en amont des cours d'eau sont variées : prévention locale par l'assainissement péri-lacustre (les effluents sont récupérés puis évacués en aval du lac), déphosphatation des effluents urbains et industriels sur tout le bassin versant (méthode choisie dans le travail présenté), lutte contre les apports agricoles dans les bâtiments d'élevage, et dans les champs (lutte contre l'érosion des terres), limitation des utilisations de phosphore, en particulier dans les lessives.

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

- procédés biologiques mettant en œuvre des micro-organismes assurant l'élimination du phosphore,
- procédés chimiques mettant en œuvre la précipitation d'un sel de phosphore très insoluble.

2.1. Déphosphatation biologique

L'élimination de phosphore par voie biologique est, en fait, un transfert du phosphore de la phase liquide (eau brute) vers une phase solide (boues activées) par stockage intracellulaire. Cette accumulation, réalisée par des micro-organismes particuliers, conduit à la formation de granules de polyphosphates ou grains de volutine. Ainsi, la boue activée s'enrichit progressivement en phosphore jusqu'à des teneurs très importantes (10% en conditions de laboratoire). Il est alors facile d'éliminer le phosphore par simple soutirage des boues en excès.

Un des principaux avantages du procédé par traitement biologique est qu'aucune demande en réactif n'est nécessaire, et que les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel.

L'efficacité des procédés de déphosphatation biologique peut atteindre 80 à 85% d'élimination du phosphore dans de bonnes conditions de fonctionnement mais les rendements sont très dépendants du réglage particulièrement délicat de la station d'épuration. La déphosphatation

biologique, très sensible aux variations de charges et de débit, nécessite une gestion très rigoureuse.

2.2. Déphosphatation chimique industrielle

Le procédé par traitement chimique consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation. Les principaux réactifs utilisés en France sont des sels métalliques, plus précisément, des sels d'ions trivalents tels que le fer et l'aluminium. Lors de l'ajout d'ions métalliques, il peut se former d'autres composés si les ions métalliques s'associent avec d'autres liants [Durrant et al, 1999]. Le dosage des réactifs dépend donc énormément des caractéristiques de l'effluent à traiter (pH, concentration en phosphore, dureté de l'eau...), de la dose à injecter, de la fréquence d'ajout, etc.

Le fer se trouve en solution sous forme di- ou trivalente selon le pH. La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène, les ions ferreux et ferriques assurent une bonne efficacité d'élimination à différents pH (ferriques plutôt à pH acide, et ferreux plutôt à pH alcalin). Dans tous les cas, une bonne efficacité d'élimination est obtenue à un pH de 7 (qui est le pH des eaux usées). Les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} sont ajoutés en excès en solution à cause des réactions compétitives en fonction de la composition de l'eau.

L'aluminium est ajouté dans la solution la plupart du temps sous forme de sulfate d'aluminium. Dans les conditions de stoechiométrie, l'ion aluminium (Al^{3+}) réagit avec un ion phosphate (PO_4^{3-}). En réalité, le dosage à appliquer est un dosage en excès d'aluminium pour les mêmes raisons que le fer. Le pH de l'effluent à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH 5,5 - 6,5. Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium. Le sel $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ est parfois utilisé avec des effluents acides : sa réaction avec le phosphore libère des OH^- qui tamponnent le milieu. Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est d'autant plus élevé (entre 75 et 95%) que les eaux usées sont chargées en phosphore. Les atouts majeurs de la déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en oeuvre aisée [CEEP Phosphate2, 1998]. Cependant, elle se caractérise par un coût de fonctionnement non négligeable (les réactifs

employés sont introduits en excès) et une production importante de boues qui doivent ensuite être stockées dans des centres d'enfouissement (CET) Classe I.

2.3. Conclusions sur les procédés classiques de déphosphatation

Le traitement chimique pour la déphosphatation est très efficace mais n'est pas un mode de gestion durable de la ressource en phosphate. En effet, de grandes quantités de boues inutilisables pour un emploi agricole direct sont produites et il est nécessaire de les stocker dans des sites d'enfouissement.

La déphosphatation biologique n'est efficace que pour des conditions de fonctionnement très contrôlées. En effet, les boues activées s'adaptent mal aux variations de composition et de débit des effluents à traiter. Il faut donc trouver un procédé qui a l'efficacité d'un traitement chimique tout en produisant un précipité exploitable facilement dans le domaine agricole notamment.

Dans le contexte économique actuel, les procédés de déphosphatation présentent un intérêt économique certain. Pour une récupération durable des phosphates, il est intéressant de s'intéresser à la chimie « naturelle » de précipitation des phosphates, sous forme de phosphates de calcium en présence de calcium, ou de struvite en présence de magnésium et d'ammonium.

3 Procédés par précipitation des phosphates.

3.1. Phosphates de calcium

La précipitation des phosphates de calcium a intéressé de nombreux chercheurs depuis les années 70 et dépend de la concentration en calcium et en phosphates, mais dépend également du temps.

La précipitation du phosphate de calcium a été étudiée et modélisée par [Montastruc, 2003] dans un lit fluidisé au sein du Laboratoire de Génie Chimique et [Cabanes, 2006], dans une cuve agitée et un lit fluidisé au sein du CIRIMAT.

Différentes formes d'orthophosphates de calcium peuvent être observées selon les conditions opératoires : elles sont présentées dans le tableau 1

Tableau 1: Différentes formes de phosphates de calcium

Nom	Formule chimique	pKs
Phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)	CaHPO ₄ .2H ₂ O	6,69 à 25°C [Freche, 1989] 6,6 à 25°C
Phosphate dicalcique anhydre (DCPA)	CaHPO ₄	6,9 à 25°C [Freche, 1989]
Phosphate octocalcique (OCP)	Ca ₈ H(PO ₄) ₃ .2,5H ₂ O	49,6 à 25°C [Freche, 1989]
Phosphate tricalcique (TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₃	26 [Ringbom, 1967]
Phosphate de calcium amorphe (ACP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	26,52 à 25°C [Seckler et al, 1996] 25,2 [Meyer et al, 1978]
Hydroxyapatite calcique (HAP)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	58,33 à 25°C [Frèche, 1989]

Les apatites sont connues pour être les formes les plus stables, dont les plus connues sont l'hydroxyapatite et la fluoroapatite. L'hydroxyapatite (HAP) est la forme majoritaire dans les effluents de type surnageant de digesteur anaérobie du fait de sa composition, le fluor n'étant pas présent en grande quantité dans ces milieux.

La formation de l'hydroxyapatite est régie par la réaction chimique suivante :



Afin d'atteindre un état de sursaturation, il est envisageable d'ajouter un élément comme par exemple le calcium. Deux sources en calcium soluble peuvent être envisagées, soit Ca(OH)₂, soit CaCl₂. L'avantage de la chaux est qu'elle se comporte à la fois comme source de calcium et base. Toutefois, son utilisation ne permet pas d'envisager un contrôle simultané en pH et en rapport Ca/P dans l'effluent lors des essais. C'est pourquoi [Montastruc, 2003] a choisi d'utiliser CaCl₂ et KOH comme bases. A des pH supérieurs, compris entre 9 et 10,5, il peut se former également d'autres précipités tels que les carbonates, en particulier, la calcite [Pambrun, 2005].

Il est intéressant de noter que le précipité initial, en général amorphe, évolue vers un précipité cristallin qui peut accélérer le processus de précipitation et de cristallisation.

De plus, la formation d'un sel cristallisé permet d'obtenir un produit fini plus facilement déshydratable et valorisable qui peut être réutilisé de différentes manières, par exemple dans l'industrie des fertilisants.

La phase amorphe du phosphate de calcium (ACP) a été observée pour la première fois par [Eanes et al, 1965] lors de la précipitation de l'hydroxyapatite. La règle des phases d'[Ostwald, 1891] prévoit que la phase la moins stable thermodynamiquement se forme en premier. Certains auteurs en ont étudié la validité sur les phosphates de calcium. Les expériences réalisées à une

température de 26°C et un pH compris entre 6 et 7.4 montrent qu'en fonction du pH, on observe les séquences du tableau 2.

Tableau 2: Séquence de formation des différentes formes de phosphates de calcium

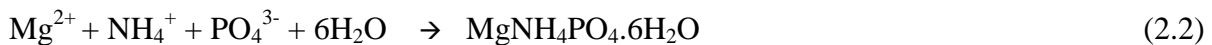
pH = 6	OCP → DCPD (→) HAP
pH = 6.7	DCDP → OCP → HAP
pH = 7.4	ACP → OCP → HAP

Une autre étude [Feenstra et al. 1979], réalisée à forte saturation, indique que la formation de HAP est précédée par la précipitation d'ACP. A faible sursaturation, par contre, aucune phase amorphe n'apparaît lors de la cristallisation d'HAP [Boskey et al, 1973]. Bien que la nature des précipités de phosphate de calcium soit fonction des conditions de sursaturation des différentes espèces, la phase DCPD est peu observée malgré un pKs relativement faible. L'étude de la précipitation des phosphates de calcium montre l'importance des constantes d'équilibre obtenues.

3.2. Struvite

La struvite est une substance cristalline blanche, composée de magnésium, ammonium et phosphate dans des concentrations molaires égales ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

La réaction globale de formation est indiquée ci-dessous [Bouropoulos et Koutsoukos, 2000]:



La struvite possède un rapport molaire de $Mg^{2+} / PO_4^{3-} / NH_4^+ = 1 / 1 / 1$.

Pour qu'une précipitation spontanée de la struvite ait lieu, les différents constituants doivent être présents en solution avec un rapport convenable. Très souvent, la struvite précipite spontanément dans les canalisations entraînant l'obturation et posant un problème dans les stations d'épuration. La précipitation de la struvite permet d'éliminer à la fois le phosphore, une partie de l'azote (sous forme ammoniacale) et le magnésium. L'apparition et le développement des cristaux de struvite suivent deux étapes chimiques : nucléation et croissance [Jones, 2002].

L'étude de ces mécanismes est complexe car ils mettent en jeu une combinaison des facteurs suivants :

- thermodynamique de l'équilibre liquide-solide ;

- phénomènes de transfert de matière entre les phases solides et liquides [Jones, 2002 ; Mullin, 1992] ;
- cinétique de la réaction [Ohlinger et al, 1999] ;
- influence de plusieurs paramètres physico-chimiques comme le pH de la solution dans laquelle la struvite peut précipiter [Bouropoulos et Koutsoukos, 2000], la sursaturation [Doyle et al, 2002], l'énergie de mélange [Ohlinger et al, 1999], la température [Aage et al, 1997] et la présence des ions « étrangers » [Le Corre et al, 2005].

D'autres type de struvites existent où le (NH_4^+) est substitué par du potassium (K^+) ou du nickel (Ni^{2+}). Ces types de cristaux sont plus rares dans les stations de traitement des eaux usées.

La quasi-totalité des études de la littérature s'accorde sur le fait que le pH est un facteur très important pour la solubilité de la struvite. On peut cependant noter des écarts importants selon les sources bibliographiques sur la valeur de la constante d'équilibre en phase solide. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4.

L'accumulation de struvite sur les parois des tuyaux peut être très importante avec des réductions de diamètre allant jusqu'à 60 % [Doyle et al, 2000]. Plusieurs méthodes pour contrôler la formation de struvite ont été étudiées. On peut citer la dilution des cristaux de struvite avec des effluents de l'eau [Borgerding, 1972] ou l'addition d'inhibiteurs chimiques [Pastor et al, 2004]. Cependant, ces méthodes sont coûteuses pour des compagnies de traitement d'eaux usées. A titre d'illustration, [Neethling et Benisch, 2004] indiquent que les coûts annuels dus aux dépôts de struvite peuvent représenter 2000 \$ à 10000 \$ selon la taille de l'installation de traitement.

L'analyse de la bibliographie met en évidence que la récupération sous forme de struvite permettra de réduire également les coûts associés aux usines de traitement des eaux, car elle limitera la production de boues lors de la précipitation chimique du phosphore et diminuera ainsi la taille des unités de stockage des boues.

Les recherches montrent que plus de 90% du phosphore dissous peut être récupéré du surnageant anaérobie du digesteur, et que la précipitation de struvite permet de récupérer entre 50 et 80% de du phosphore total [Battistoni et al, 1997 ; Munch et Barr ; 2001 ; Ueno et Fujii, 2001 ; Wu et Bishop, 2004 ; Yoshino et al, 2003]. En raison de sa basse solubilité dans les solutions de pH neutre, la struvite est un excellent engrais à émission lente et ne provoque pas la brûlure des racines, comme les engrais traditionnels à base de phosphate d'ammonium [Hu et al, 1996].

3.3. Conclusion sur la précipitation de la struvite et des phosphates de calcium

[Momberg et al, 1992] concluent que les techniques de précipitation du phosphate de calcium et de struvite sont très semblables, mais avec quelques légères différences dans le contrôle des paramètres opératoires (concentration, rapports molaires, pH, ...). Selon ces auteurs, la différence majeure consiste à ajouter le calcium pour former du phosphate de calcium, alors qu'il est nécessaire d'ajouter du magnésium pour former la struvite. Dans le cas où le calcium et le magnésium sont présents ensemble dans la solution, le rapport Ca/Mg influence le type de précipité : on a une formation de phosphate de calcium en cas d'excès de Ca, et précipitation de phosphate de magnésium en cas d'excès de Mg. Pour un rapport molaire Ca/Mg de 0.1 (respectivement 0,6 ; 1 ; 1,8), le pourcentage de phosphore précipité sous forme de struvite est 93% (respectivement 63%, 39% et 12%).

Un excès d'ions NH_4^+ (généralement présents dans les effluents) est très favorable à la précipitation de struvite et à l'élimination du phosphore. Selon [Stratful et al, 2001], plus la concentration en NH_4^+ est importante, plus le cristal est pure.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont focalisés sur la formation maîtrisée de struvite ou Magnésium Ammonium Phosphate (MAP) qui représente une voie originale d'élimination physico-chimique du phosphore et par la même occasion de l'ammonium. Ce précipité pourrait ensuite être revalorisé en tant que fertilisant.

4 Procédés de précipitation de la struvite

4.1. Conditions de précipitation

Selon [Lee et al, 2003] la précipitation de la struvite a lieu pour un pH supérieur à 7. La plupart des auteurs conseillent d'utiliser une base forte pour atteindre ces conditions. [Lee et al, 2003] indiquent que la gamme de précipitation de la struvite se situe entre pour une gamme pH variant entre 7,5 et 10. Le phosphate de magnésium précipite dans une gamme de pH allant de 8,5 à 11, comme le montre la Figure 3

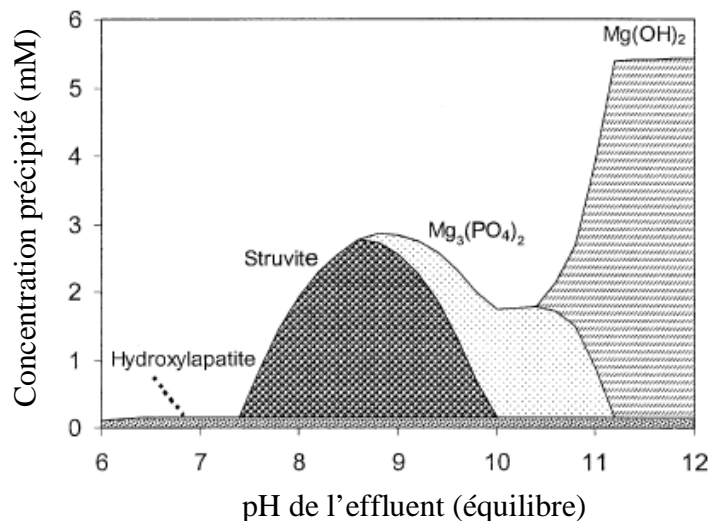


Figure 3 : Modélisation de la précipitation de la struvite en fonction du pH.[Lee et al, 2003]

Différents réactifs ont été employés comme source de magnésium (Tableau 3). En effet, dans les stations de traitement locales, l'élément limitant la formation de struvite est le magnésium. Le phosphore et l'azote sont habituellement présents dans l'eau des stations d'épuration. C'est la raison pour laquelle, dans une majorité d'expériences, les auteurs expliquent qu'il est nécessaire d'ajouter le magnésium pour obtenir la formation de la struvite.

L'addition de $MgCl_2$ conduit à une meilleure efficacité selon les auteurs [Jaffer et al, 2002]. La solution est cependant plus onéreuse qu'avec $Mg(OH)_2$: la dissolution de $MgCl_2$ est plus importante que celle de $Mg(OH)_2$, ainsi la plus grande partie du magnésium apporté par ce réactif est disponible pour la formation de struvite. Toutefois, il est important de noter que le prix des réactifs change beaucoup selon les pays, ce qui représente un paramètre important sur le coût de récupération de la struvite. Dans certains cas, des sources à prix réduit de magnésium peuvent être disponibles, comme l'eau de mer utilisée au Japon, ou des sous-produits d'industrie de magnésium de qualité inférieure.

Tableau 3: Sources de magnésium utilisées dans différentes expériences de la littérature dédiée

Expérience	Addition de magnésium	Base supplémentaire	Valeur de pH
Thames Water (UK) Slough's WWTP [Jaffer et al, 2002]	MgCl ₂ Mg(OH) ₂	hydroxyde de sodium (NaOH) hydroxyde magnésium (Mg(OH) ₂)	pH ≥ 8,5
Unitika Ltd (Japan) [Ueno, 2001]	Mg(OH) ₂	hydroxyde de magnésium (NaOH)	8,2 < pH < 8,8
Département de génie de l'environnement (Turkey) [Celen et al, 2001]	MgO MgCl ₂	Hydroxyde de magnésium (NaOH)	8,5 < pH < 9
Université de Alabama (USA) [Ohlinger et al, 2000]	non précisé	stripping du CO ₂ avec de l'air et ajout de NaOH	PH = 8,3 ± 0,03
JIWET (Japan) [Kumashiro et al, 2001]	eau de mer	Hydroxyde de sodium (NaOH)	PH ~7,7
Treviso WWTP (Italy) [Batistoni et al, 1997]		stripping du CO ₂ si l'alcalinité est basse (<1000mgCaCO ₃ /l)	8,2 < pH < 8,8

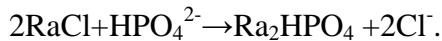
4.2. Procédés de déphosphatation par précipitation de la struvite

Les technologies de récupération actuellement à l'étude sont basées sur la précipitation du phosphate sous de forme d'hydroxyapatite (HAP) ou de struvite (MAP) à partir d'effluents produits par des digesteurs anaérobies. Les technologies peuvent être classées en trois catégories principales : échange d'ion sélectif (par exemple RIM-NUT process, [Liberti et al, 1986], précipitation en réacteur agité [Laridi et al, 2005 ; Strateful et al, 2004 ; Mangin et Klein, 2004 ; Seco et al, 2004], précipitation dans un réacteur à lit fluidisé, ou dans un réacteur agité par bullage d'air, [Von Munch et Barr, 2001, Ueno et Fujii, 2001, Battistoni et al, 2005 a/b].

Les Réacteurs à Lit Fluidisé (RLF) sont les procédés les plus étudiés pour la précipitation de struvite. Selon [Mangin et Klein, 2004], les réacteurs à lit fluidisé sont principalement choisis parce que les temps de séjour des solides et des liquides sont différents. Ces procédés peuvent être intégrés comme étape supplémentaire dans le traitement des eaux résiduaires, et peuvent être alimentés en permanence en liquide à traiter, alors que le solide produit (struvite) peut être séquentiellement récupéré.

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

Ce procédé se compose de trois étapes combinant échange d'ions et précipitation. Les 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 4). Les colonnes cationiques (Rc), remplies avec un zéolite naturel, capturent les ions ammonium d'après l'équation générale : $RcNa + NH_4^+ \rightarrow RcNH_4 + Na^+$ tandis que les colonnes anioniques (Ra), remplies d'une résine basique, capturent les ions du PO_4^{3-} selon l'équation générale :



Les effluents enrichis en phosphate et en ammonium sont mélangés et entrent dans un réacteur où le struvite précipite par addition de NaOH, $MgCl_2$, HPO_3 pour atteindre le rapport molaire nécessaire de Mg:P:N de 1:1:1, [Liberti et al, 1986].

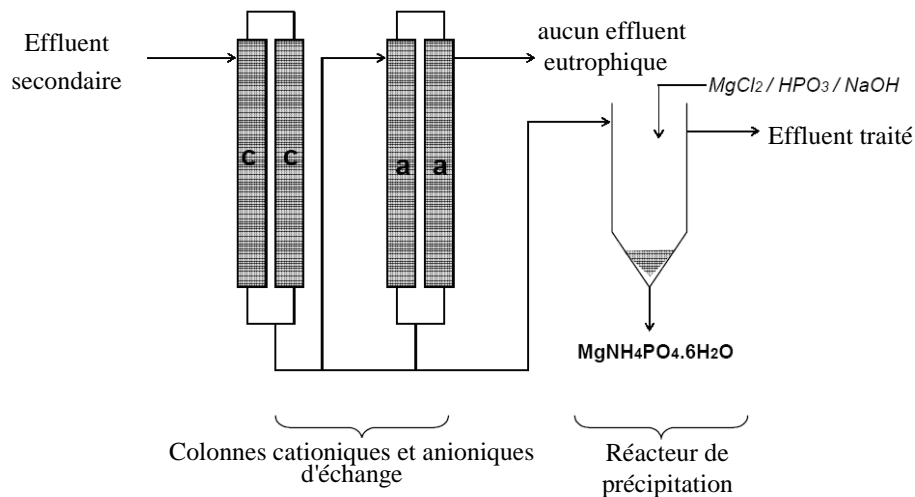


Figure 4 : Procédé RIM-NUT [Liberti et al, 1995]

Le procédé RIM-NUT a pour atout de ne générer aucune boue additionnelle et de pouvoir récupérer jusqu'à 90 % du P. L'inconvénient du procédé est la compétition entre les ions NO_3^- , HCO_3^- et SO_4^{2-} . En effet, selon [Petruzzelli et al, 2004], l'efficacité du procédé de [Liberti et al, 2001] 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) [Brett et al, 1997], 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 [Petruzzelli et al, 2004].

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.

4.2.2. Réacteurs agités

Dans ce type de procédé, la struvite précipite dans le réacteur par l'addition de produits chimiques, habituellement $MgCl_2$, pour atteindre le rapport molaire minimum de Mg :P égal 1 :1. Le pH nécessaire pour atteindre la nucléation est ajusté par addition de NaOH, et un agitateur hélicoïdal est utilisé pour mélanger la solution et pour favoriser l'apparition des cristaux de struvite. Une zone de dépôt est intégrée dans le réacteur pour récupérer les particules (Mangin et Klein, 2004). Jusqu'à présent, seules quelques études ont porté sur l'efficacité des réacteurs mécaniquement agités pour la cristallisation de struvite [Reggy et al, 2002 ; Yoshino et al, 2003 ; Stratful et al, 2004]. Deux procédés à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote ont été développés (cf Figure 5).

Le réacteur agité de [Regy et al, 2002] a été conçu et développé à l'échelle pilote au «Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés» à Lyon. Sa capacité en récupération du phosphore a été évaluée à partir d'effluents synthétiques en présence ou non de solides (grains de sable ou de struvite). [Seco et al, 2004] ont utilisé un réacteur semblable pour évaluer les effets du pH et du rapport molaire Mg :N :P sur la précipitation de struvite dans le surnageant provenant de boues de digesteurs. Dans ce type de réacteur, la cristallisation a lieu dans la partie inférieure du réacteur. Les réactifs sont obtenus par dilution soit de $NH_4Cl, NH_4H_2PO_4$ et NaOH dans de l'eau potable ou de $MgCl_2$ et NaOH pour les expériences sur des effluents synthétiques [Regy et al, 2002], ou d'un surnageant provenant de boues de digesteur [Seco et al, 2004]. Le réacteur est agité mécaniquement et le pH ajusté autour de 9 avec une solution de NaOH. La partie supérieure du réacteur, a été agrandie pour maintenir les particules dans le réacteur.

Le deuxième réacteur, est un Réacteur Agité Continu (RAC) (Figure 5), il a été testé à l'échelle du laboratoire par [Stratful et al, 2004] en combinant un RAC à un deuxième réservoir utilisé

pour la récupération des fines. La struvite précipite à partir d'une solution de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, NH_4Cl et de NH_2HPO_4 . Le pH est ajusté dans le RAC entre 8 et 9 par ajout de $NaOH$. Le deuxième réacteur est utilisé pour étudier l'influence du recyclage des fines, dans le réacteur principal, sur la croissance des cristaux.

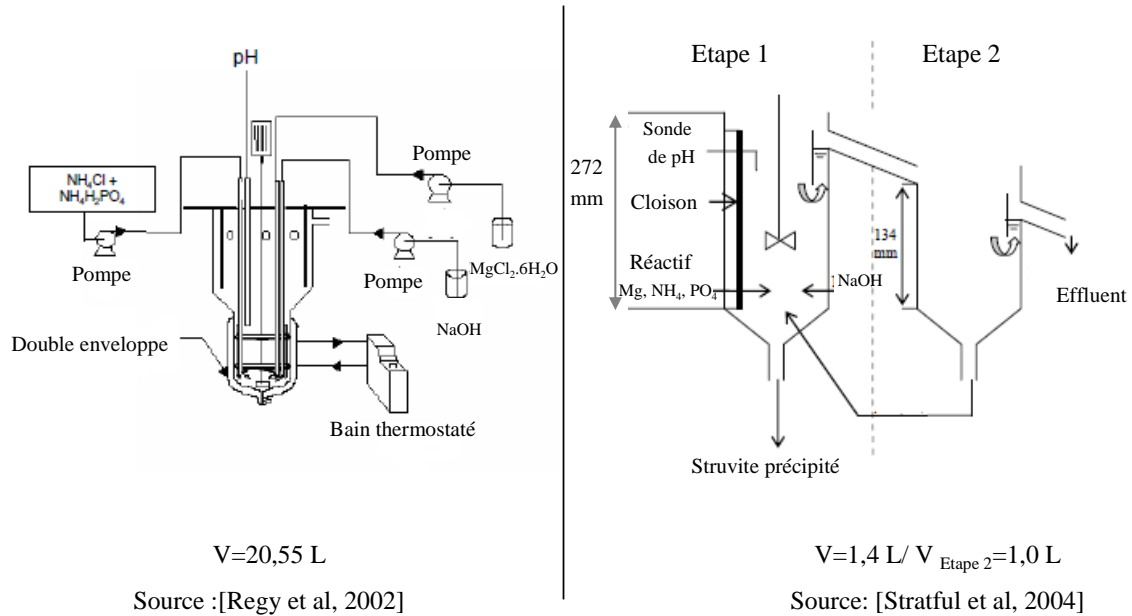


Figure 5: Réacteurs agité pilotes de cristallisation de struvite

La conception de réacteurs mécaniquement agités est simple et les efficacités de récupération de P sont relativement élevées. [Regy et al, 2002] ont obtenu des taux de récupération de P jusqu'à 60 % sur les effluents synthétiques, alors que [Seco et al, 2004] atteignent 90% dans du surnageant provenant d'un digesteur anaérobie. Cependant, dans l'exemple de [Seco et al, 2004] le taux de récupération est plus important en raison de la présence de calcium dans le milieu ce qui provoque une précipitation de phosphore en struvite (76,9%) et en phosphate de calcium (23,1%). Le RAC de [Stratful et al, 2004] a réalisé des taux de récupération de magnésium s'étendant de 76 % à 88 % selon la vitesse d'agitation et le pH utilisés lors de la précipitation. Les deux procédés ont permis d'atteindre des tailles de cristaux de 300 μm et 425 μm respectivement pour [Regy et al, 2002] et [Stratful et al, 2004].

L'amélioration de la cristallisation par l'ensemencement avec le sable ou la struvite dans ce type de réacteur est difficile car la vitesse de mélange n'est pas assez élevée pour fluidiser les grains

[Regy et al, 2002]. Le principal avantage de ce type de procédé est sa simplicité de fonctionnement comparativement à d'autres procédés tels que les réacteurs RIM-NUT et les lits fluidisés [Stratful et al, 2004].

Les réacteurs agités sont simples à construire et à utiliser et permettent de maintenir facilement la température et le pH de la solution. Ces conditions sont idéales pour réaliser des études thermodynamiques et déterminer notamment la solubilité des précipités formés.

A ce stade de la présentation, ce type de réacteur semble adapté pour la compréhension de l'équilibre thermodynamique de précipitation et a donc été retenu dans le cadre de ce travail.

Toutefois, on peut garder à l'esprit qu'un des principaux problèmes par rapport à son application est l'encrassement de l'agitateur en fonctionnement continu. En outre, la limitation de croissance et la production de grandes quantités de fines peuvent être observées avec des vitesses de mélange élevées nécessaire pour homogénéiser la solution et pour garder des particules en suspension [Regy et al, 2002].

4.2.3. Réacteur à lit fluidisé et agité par air

Le procédé le plus utilisé généralement pour faire précipiter la struvite, à partir d'eaux usées, est le Réacteur à Lit Fluidisé ou le réacteur agité par air. Dans ces procédés, les particules de struvite peuvent précipiter spontanément dans le surnageant en ajoutant des produits chimiques pour atteindre le rapport molaire $Mg : P : N = 1 : 1 : 1$. Lorsque la nucléation de la première particule commence, la croissance a lieu par l'interaction de petites particules de struvite entre elles, c'est-à-dire par agglomération (réacteurs agités par air), ou par contact sur des matériaux solides (par exemple du sable ou simplement de la struvite) qui constituent un lit initial de particules pour les lits fluidisés. La suspension des particules est contrôlée par les débits liquides (Cecchi et al, 2003) ou par circulation grâce à un flux ascendant d'air [Suzuki et al, 2002 ; Jaffer, 2000], ce qui permet aux particules dans le réacteur d'être en mouvement continu.

Ces méthodes de récupération du phosphore sous forme de cristaux de struvite, utilisant un réacteur agité ou un lit fluidisé d'air, ont été largement étudiées. L'alimentation en solution à traiter, comme par exemple les boues de digesteur anaérobie, s'effectue dans la zone de réactionnelle au fond du réacteur. Selon la configuration des réacteurs, les débits d'effluents peuvent varier de 0,004 à 0,3 $m^3 \cdot h^{-1}$. Les réacteurs à flux d'air ascendants permettent une fluidisation uniforme des particules et évitent que les particules de struvite en croissance ne se

déposent au fond du réacteur. Les flux d'air ascendants peuvent également permettre d'atteindre des valeurs de pH entre 8 et 9, nécessaires pour la cristallisation de struvite [Battistoni et al, 2004 et 2005a]. Cependant, le pH est le plus souvent ajusté par ajout de NaOH (Tableaux 4a et 4b). La vitesse de l'écoulement (ainsi que la pression dans le réacteur) diminue dans la section supérieure de la colonne, ce qui permet l'évacuation de l'effluent traité au dessus du réacteur, alors que les particules de struvite (et les solides) sont fluidisées et se développent dans la section de la colonne. Les taux de récupération du phosphore obtenus grâce à ces procédés peuvent varier de 60 % jusqu'à 94 %. La phase solide est récupérée en partie ou totalement dans le réacteur quand les particules ont atteint une taille suffisante pour leur récupération, ce qui signifie que ces réacteurs fonctionnent en mode discontinu pour la phase de solide, et en mode continu pour la phase liquide [Mangin et Klein, 2004]. Le temps de séjour du solide est habituellement de l'ordre de plusieurs jours : 3 à 14 jours pour [Shimamura et al, 2003] pour produire des particules entre 0,41 à 1,43 mm, ou 6 à 17 jours pour [Adnan et al, 2003a/b] pour atteindre une taille des cristaux de struvite jusqu'à 3,5 mm. Dans ce dernier cas, la taille des particules a été augmentée grâce au phénomène d'agglomération. Mais la taille des particules de struvite dépend également fortement de l'utilisation des matériaux solides pour ensemercer les réacteurs. [Von Münch et Barr, 2001] ont utilisé 500 g de cristal broyé de struvite pour ensemercer leur réacteur agité, ce qui a permis de réaliser des particules de 110 μm . De même, [Battistoni, 2004] a observé une augmentation des grains de sable de 0,9 millimètre à 1,4 millimètres par croissance de struvite (et hydroxyapatite).

Ces études mettent cependant systématiquement en évidence un problème de formation de fines lors de la précipitation de la struvite. Les temps de séjour sont également très importants, de l'ordre de plusieurs jours, ce qui nécessite des tailles d'équipement très importantes, donc un investissement financier lourd. Les lits fluidisés permettent d'obtenir des cristaux d'une taille de l'ordre du millimètre. Les recherches sur l'agglomération sont donc très actives pour l'obtention de cristaux de grande taille.

Tableau 4a: Cristallisation dans un lit fluidisé ou un réacteur agité par air

Référence	Procédé	Méthode	Effluent	Matériau d'ensemencement	pH requis	Taille (mm) du produit	Présence de fines	Temps de séjour (jours)
[Battistoni et al,1997]	Réacteur à lit fluidisé expérimental Régénérateur	Batch	Surnageant anaérobie	Quartz	Aération par air 8.3 – 8.6	-	Oui Entre 8.7 et 24.5%	-
[Battistoni et al, 2000]	Réacteur à lit fluidisé Régénérateur	Batch	Surnageant anaérobie	Sels de quartz (0.21 to 0.35 mm)	Aération par air 8.1 – 8.9	0.4	Oui	-
[Ohlinger et al, 2000]	Pilote Réservoir de régénération +système de régénération et bac d'ajustement du pH	Batch et continu	Surnageant de bassin de traitement	Struvite	Aération Par bullage	1.7		-
[Ueno et Fujii, 2001]	Réacteur à lit fluidisé (taille industrielle)	continu	Filtrat de boue de digesteurs anaérobique	Grains de struvite	Mg(OH) ₂ 8.2 – 8.8	0.5 à 1	oui	10
[Von Münch et Barr ,2001]	Réacteur agité par air	continu	Liqueur de digesteur anaérobique	Struvite broyé	0.5 – 9 Avec des alcalins	0.025 – 0.215 D _{0,5} =0.11	Pertes de fines	5
[Shimamura et al,2003]	Réacteur agité par air couplé avec recyclage de fines	continu	Eau usée anaérobie	Fines de struvite	NaOH	0.41 – 1.43	oui	3-14

Tableau 4b: Cristallisation dans un lit fluidisé ou un réacteur agité par air

Référence	Procédé	Méthode	Effluent	Matériau d'ensemencement	pH requis	Taille (mm) du produit	Présence de fines	Temps de séjour (jours)
[Adnan et al, 2003]	Réacteur à lit fluidisé (pilote)	continu	Eau usée synthétique $MgCl_2 \cdot 6H_2O + (NH_4)H_2PO_4 + NH_4Cl$	-	NaOH	3.5		6 à 17
[Ishikawa et al, 2004]	2 réacteurs à lit fluidisé	continu	Concentrat de systèmes de déshydratation	Fines de struvite (0.3 mm)	8	0.4	Oui $D_{0.5}=0.1mM$	3 – 4
	Réacteur secondaire		Concentrat de systèmes de déshydratation	Fines de struvite (0.1 mm)				
[Cecchi et al, 2003]	Réacteur à lit fluidisé	continu	Surnageant anaérobique	Billes de silice	Régénération à l'air 8.3 ou plus	>0.1 à 0.5	-	-
[Jaffer et Pierce, 2004]	Réacteur aéré	continu	Liqueur concentrat	Struvite recyclée	7.5 – 9 avec de l'air et NaOH	0.3 minimum	Pas d'information	Pas d'information
[Battistoni et al, 2004]	Réacteur à lit fluidisé taille réelle	continu	Surnageant anaérobique	Ensemencement avec du sable (0.09 mm)	Régénération par air	1.4	Oui	-
[Battistoni et al, 2005a]	Bac tampon et unité de régénération	continu	Ou auto nucléation					
[Suzuki et al, 2005]	Réacteur aéré	continu	Eau usée d'élevage de porcs	Aucun, ou bien surface métallique	Régénération par air	-	Pas d'information	30

4.3. Récupération de struvite par précipitation, coagulation et floculation : travaux de [Le Corre, 2006]

Un certain nombre de travaux portent sur la limitation ou la récupération des fines. Ainsi, l'objectif des travaux de [Le Corre, 2006] consiste à récupérer les fines qui se trouvent dans les effluents sortant d'un cristalliseur et à créer une zone de croissance. La production des fines dans le réacteur est en effet problématique. [Shimamura et al, 2003] ont utilisé un réservoir de réaction secondaire dans lequel des fines ont subi une croissance jusqu'à 300 micromètres avant d'être réinjectées dans le réservoir principal de réaction pour permettre l'ensemencement.

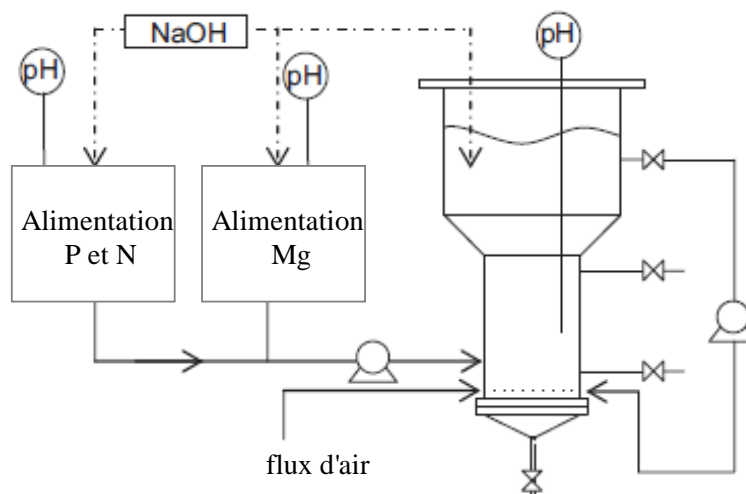


Figure 6: Schéma du réacteur de précipitation des struvite (Université de Cranfield).

Un cristalliseur à l'échelle pilote (Figure 6) a été conçu et développé à l'université de Cranfield pour étudier la nucléation et la croissance de struvite dans une solution synthétique et réelle (liqueur).

Des fines de struvite sont souvent produites dans les procédés de cristallisation de struvite. En raison d'une vitesse de mélange élevée, ces fines peuvent s'échapper du réacteur, ce qui provoque une perte de phosphate au niveau des effluents traités. Une série d'expériences a été alors effectuée pour évaluer la possibilité de récupérer ces particules fines par coagulation.

Les tests préliminaires ont montré que la struvite a un potentiel zeta très négatif dans la gamme de pH 8,5-10,5, indiquant une forte charge négative extérieure. C'est pourquoi la croissance des

cristaux de struvite est limitée, les cristaux ne pouvant s'agglomérer. Cela justifie l'utilisation d'un modèle de nucléation et de croissance qui fera l'objet du chapitre 5.

L'agglomération des particules de struvite, à l'aide de sels métalliques d'hydrolyse (ferriques et aluminium) ou de polymères cationiques (polyDADMAC) sont très efficaces pour permettre l'augmentation de la taille de la struvite.

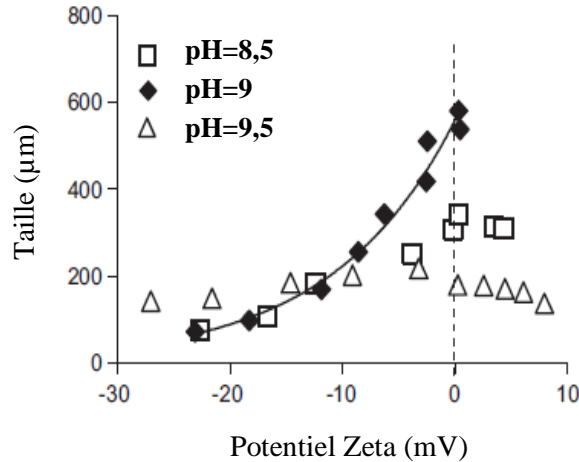


Figure 7: Taille des particules en fonction du potentiel Zeta pour des doses croissantes de polyDADMAC pour des pH 8,5, 9 et 9,5.

L'addition de produits chimiques (comme le polyDADMAC) pour éviter les fines est une méthode très sensible au pH. La formation optimale de flocons se produit pour un pH de 9, avec une dimension des particules de 80 à 850 µm (Figure 7).

4.4. Conclusions sur les procédés de précipitation de struvite

Cette étude bibliographique montre que pour une récupération efficace et continue de phosphore sous forme de struvite, les caractéristiques des eaux à traiter doivent être contrôlées et ajustées si nécessaire. D'une part, la sélectivité du procédé par rapport à la struvite dépend des concentrations initiales des composés pouvant interférer sur la nucléation et la croissance des cristaux de struvite, ainsi que sur la quantité de produits chimiques requis pour atteindre le rapport molaire minimum Mg : N : P= 1 :1 :1 nécessaire pour que la struvite se forme. D'autre part, la formation de fines lors de la précipitation constitue un problème pour un procédé industriel car elles sont difficilement récupérables une fois formées. Une solution consiste donc à augmenter la taille des cristaux en recherchant les conditions de croissance optimales.

5 Conclusion et orientation de travaux

L'efficacité de la récupération des phosphates par cristallisation de la struvite ainsi que les phénomènes de nucléation et la croissance de struvite ont été étudiés dans la littérature, souvent d'un point de vue expérimental [Bouropoulos et Koutsoukos, 2000 ; Doyle et Pasteur 2004 ; Le Corre et al, 2005 ; Von Münch et Barr, 2001 ; Stratful et al, 2004 ; Battistoni et al, 2005].

L'application des procédés de précipitation de struvite à l'échelle industrielle demeure limitée : le Japon est le seul pays où un procédé de récupération du phosphore, sous forme de struvite à partir des effluents liquides des boues des digesteurs anaérobies, permet de produire des engrais commercialisables [Gaterell et al, 2000; Ueno et Fujii, 2001]. Plusieurs facteurs peuvent expliquer la faible diffusion du procédé : coût du procédé et valeur économique du produit mal maîtrisés, nécessaire contrôle du pH et formation de fines [Adnan et al, 2003].

Pour optimiser la taille des cristaux de struvite récupérés, les chercheurs ont souvent étudié la précipitation sur des matériaux support tels que le sable [Battistoni et al, 2002] ou des cristaux de struvite préformés [Shimamura et al, 2003]. L'impact de l'ensemencement peut être observé sur la distribution de taille finale. A titre d'illustration, [Shimamura et al, 2003] ont utilisé des fines de struvite comme support dans un réacteur pilote et observé une croissance des particules de 0,79 mm à 1,18 mm en 12 jours. Cependant, si l'utilisation de l'ensemencement est efficace, de tels procédés exigent une énergie de mélange élevée pour la mise en œuvre du lit fluidisé. A l'heure actuelle, les procédés ont pour principal objectif (qu'il s'agisse d'un réacteur agité ou d'un lit fluidisé) de conduire à des cristaux de struvite les plus gros possibles afin d'augmenter l'efficacité du procédé de récupération. Une solution proposée par [Le Corre et al, 2006] consiste ainsi à augmenter la taille des cristaux en ajoutant des produits chimiques pour favoriser l'agglomération.

Parallèlement à ces études expérimentales de développement de procédé, l'analyse des travaux de la littérature [Ohlinger et al, 1998 ; Wang et al, 2006] montre qu'un modèle thermodynamique du système (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}) suffisamment général pour s'adapter à des variations de composition, de pH et de température n'est pas clairement établi. Par ailleurs, l'étude de la cinétique de croissance des cristaux de struvite constitue un point essentiel pour dimensionner le procédé de récupération de ces cristaux.

Les lois de nucléation et de croissance des cristaux sont, théoriquement, liés à la sursaturation des solutions : ceci implique que les différents équilibres chimiques qui ont lieu en solution doivent être au préalable bien identifiés et représentés à travers une approche thermodynamique des équilibres mis en jeu.

L'objectif de cette thèse s'inscrit donc dans le développement d'une démarche d'analyse et de modélisation en vue de la compréhension des phénomènes physico-chimiques impliqués lors de la précipitation de la struvite. Cette approche doit permettre de déterminer les conditions de pH et de température favorisant l'efficacité de la récupération de la struvite. Elle comporte deux voies d'approche complémentaires. Il s'agit dans un premier temps de déterminer les conditions d'obtention du taux de conversion maximal de phosphate à récupérer lors de la précipitation à l'aide d'un modèle thermodynamique, et dans un second temps d'étudier les paramètres influant sur la taille des cristaux de struvite à l'aide d'un modèle de croissance.

Ce mémoire de thèse s'articule autour des chapitres suivants :

- **Le chapitre 3** décrit le dispositif expérimental mis au point pour réaliser la précipitation de la struvite à partir d'une solution synthétique, pour des concentrations de phosphate, de pH et de températures différentes. Ce chapitre s'intéresse également aux méthodes d'analyse en phosphore et azote dans les phases liquide et solide. Les méthodes de caractérisation de la taille des cristaux obtenus sont également étudiées.
- **Le chapitre 4** concerne la modélisation thermodynamique des équilibres mis en jeu lors de la précipitation de la struvite. Ce chapitre permet de prédire le taux de récupération de phosphate sous la forme de struvite. Ce modèle se base sur les expériences réalisées dans le chapitre 3 et permet de déterminer la constante de solubilité de la struvite pour différentes températures.
- **Le chapitre 5** traite de la détermination de la vitesse de croissance des cristaux de la struvite, qui permet d'aboutir à la représentation de la distribution de taille des cristaux obtenus à partir de la solution synthétique. Cette vitesse dépend de la sursaturation de la solution. A l'aide d'une approche croisant des expériences menées pour obtenir la distribution de taille pour différentes conditions et du modèle thermodynamique pour calculer la sursaturation de la solution, une loi de nucléation et de croissance de la struvite a été développée.
- **Le chapitre 6** conclut et dresse les perspectives de ce travail.

CHAPITRE 3

Matériel, méthodes d'analyse et indicateurs du procédé

Introduction

L'analyse et la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du procédé de précipitation de phosphore et d'azote contenus dans les eaux usées, sous forme de struvite, nécessitent le développement d'une méthodologie croisant démarche expérimentale et modélisation afin de déterminer les conditions opératoires optimales, en termes de taux de conversion. L'analyse de la bibliographie a mis en évidence que les équilibres thermodynamiques impliqués sont complexes [Lee et al, 2003] et qu'il est nécessaire de réaliser des expériences préliminaires pour déterminer l'influence du pH sur le taux de conversion et la pureté.

Ce chapitre présente, dans une première partie, le dispositif expérimental basé sur une cuve agitée mis au point pour l'étude de la précipitation de la struvite. Les diverses méthodes d'analyse des phases solides et liquides sont également décrites.

La deuxième partie a pour objectif de déterminer le domaine de pH dans lequel la struvite précipite. Pour ces expériences, le dosage du magnésium par absorption atomique, d'une part, ainsi que celui d'ammonium et du phosphore par spectrophotométrie, d'autre part, permettent de déterminer le taux de conversion de ces composés et d'étudier une éventuelle formation d'un sous-produit. Une analyse de la struvite précipitée est aussi réalisée par diffraction des rayons X (DRX).

Enfin, la dernière partie traite de la caractérisation de la taille et de la morphologie des cristaux obtenus.

1 Mise en œuvre de la réaction de précipitation de la struvite

1.1. Objectifs généraux

L'analyse bibliographique du chapitre précédent et les travaux antérieurs ont orienté notre choix vers un réacteur agité. En effet, d'un point de vue expérimental, la précipitation en cuve agitée est

une méthode facile à mettre en œuvre qui nécessite un appareillage peu encombrant à prix raisonnable; elle permet une économie de consommables et un gain de temps sur la préparation et le déroulement des manipulations. L'objectif majeur suivi dans le cadre de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués. Deux réacteurs agités de volumes différents ont été utilisés :

- un réacteur de 1L pour l'étude de la précipitation et la détermination du modèle thermodynamique. Un volume réduit permet de se placer dans les conditions d'un milieu parfaitement agité
- un réacteur de 3L pour l'étude de la cinétique de croissance des cristaux de struvite. En effet, il est nécessaire de prélever un volume de 400 mL pour réaliser les mesures de granulométrie.

Le protocole expérimental est identique pour les réacteurs de 1L et 3L. Seules, les analyses de granulométrie et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées pour le réacteur de 3L.

La mise au point du dispositif expérimental a été précédée d'un ensemble d'essais préliminaires qui ne seront pas détaillés. Ils ont été réalisés de façon à déterminer les conditions expérimentales de précipitation de $\text{MgPO}_4\text{NH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental schématisé sur la Figure 1 est constitué d'un réacteur cylindrique en PVC à double enveloppe d'un volume de 1 litre. La solution réactive est agitée au moyen d'un agitateur type hélice (500 tours par minute) dont le diamètre est égal à $2/3$ du diamètre du cylindre, excentré par rapport à l'axe vertical et positionné à la même hauteur que le lieu d'injection des réactifs.

Les solutions de phosphate d'ammonium et de chlorure de magnésium ont été préparées à partir des solides cristallins correspondants, soit respectivement $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissous dans de l'eau distillée pour préparer la solution synthétique d'eau usée. Le rapport molaire en $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ est égal à 1 : 1 : 1.

Lors des essais réalisés, le phénomène de précipitation intervient lors du mélange de deux solutions, l'une simulant l'effluent qui contient le phosphore, l'ammonium et une solution basique de soude, l'autre contenant le magnésium. En effet, pour les conditions expérimentales retenues, la solution est largement sursaturée et la précipitation est alors spontanée dans le réacteur.

La température est régulée par une double enveloppe où circule de l'huile de silicone à température contrôlée par un bain thermostatique. La sonde de pH connectée à un pH mètre est immergée pour suivre l'évolution de pH en fonction de temps.

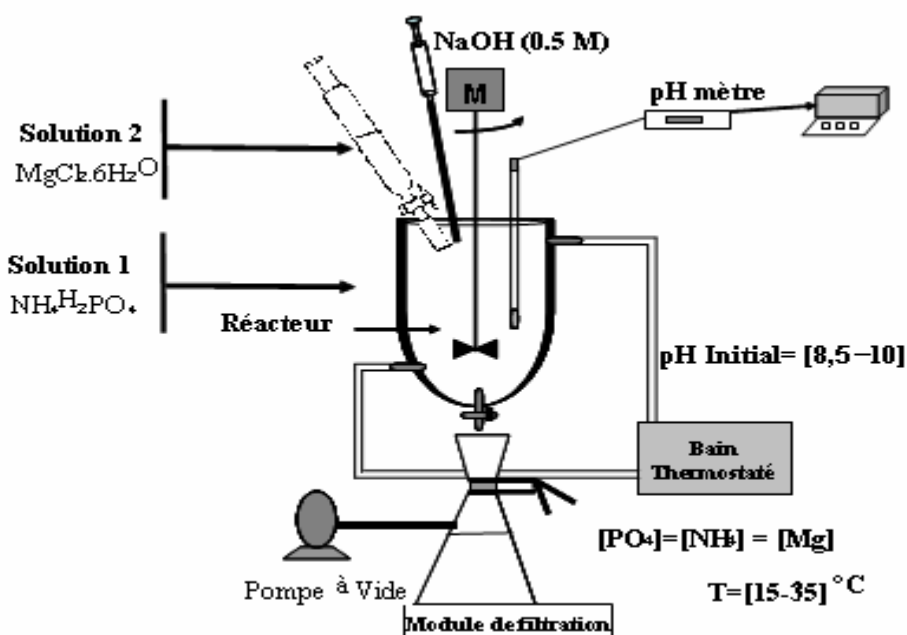


Figure 1 : Dispositif expérimental pour les réacteurs de 1 L et de 3L

Chaque expérience dure une heure et à la fin de celle-ci, le contenu du réacteur est filtré à l'aide d'un Büchner équipé d'un filtre à $0,2\ \mu\text{m}$. Des prélèvements sont effectués pendant toute la durée de l'expérience. Les solides récupérés après filtration sont lavés à l'alcool puis séchés à la température ambiante et analysés par DRX pour déterminer la composition et la cristallinité du précipité produit. Les concentrations résiduelles des ions en solution après filtration sont déterminées par les méthodes présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Méthodes d'analyse pour les ions en solution

Concentrations résiduelles des ions en solution	Méthode d'analyse
Mg ²⁺	Absorption atomique (AA)
PO ₄ ³⁻	Spectrophotométrie
NH ₄ ⁺	Spectrophotométrie (Test N-Tube Hach Ringe)

Les échantillons de précipité sont dissous dans l'acide perchlorique, leurs teneurs en phosphore, ammonium et magnésium sont déterminées par les méthodes présentées dans le tableau 1.

Des expériences ont été effectuées à des températures variables [15, 20, 25, 30, 35] °C dans le réacteur de 1L. Pour chaque température, des expériences sont réalisées pour plusieurs valeurs de pH initial soit [8,5-9-9,5-10]. Précisons que l'étude de la croissance de la struvite est étudiée dans le réacteur de 3L à la température de 25°C pour des pH variables.

Le déroulement de chaque expérience s'effectue selon le protocole général décrit sur la Figure 2. Les concentrations initiales seront précisées dans le chapitre 4, pour le réacteur de 1L, et dans le chapitre 5 pour le réacteur de 3L.

Préparation des solutions de réactifs dans de l'eau distillée

- Remplir le réacteur avec l'eau distillée
- Insérer la poudre de NH₄H₂PO₄ dans le réacteur
- Insérer MgCl₂.6H₂O dans une ampoule de coulée
- Insérer NaOH dans une ampoule de coulée

- Agitation de la solution dans le réacteur (500 t/min)
- Temps d'agitation jusqu'à dissolution de la poudre de phosphate ammonium
- Mesure du pH dans le réacteur
- Démarrage du groupe chauffage/refroidissement. [Fluide : huile de silicone]
- Ajout de NaOH pour atteindre la consigne du pH de départ.
- Début du temps de l'expérience dès l'ouverture de l'ampoule de coulée contenant MgCl₂.6H₂O

Démarrage de l'installation

- Mesure du pH en fonction du temps lors de la réaction avec une sonde pH-métrique reliée à un ordinateur
- Mesure du pH par le logiciel de traitement toutes les 2 secondes
- Prélèvement de la suspension dans le réacteur avec une seringue équipée d'un filtre
- Analyse des solutions après filtration du solide
- Temps de manipulation jusqu'à non évolution du pH (environ une heure)
- Filtration de la solution par une pompe à vide
- Récupération du solide pour analyse, lavage à l'alcool puis séchage

Arrêt de l'expérience

- Retrait du pH mètre, nettoyage de l'électrode et mise en zone tampon
- Ouverture du réacteur
- Nettoyage à l'eau distillée du réacteur.

Analyses du filtrat et du solide précipité

- Analyse du magnésium, phosphore et ammonium dans le filtrat
- Analyse du magnésium, phosphore et ammonium dans le solide précipité
- Analyse DRX du solide récupéré
- Analyse MEB, granulométrie et morphologie G3

Figure 2 : Protocole opératoire

La Figure 3 présente les évolutions typiques du pH observées lors des expériences pour différentes valeurs initiales du pH (pH_{init}) de la solution. Par exemple, pour une valeur pH_{init} de 10, on constate que la solution devient trouble après 20 secondes, tandis que les premières particules ne sont observées que 6 minutes après le début de l'expérience pour un pH_{init} de 9. Ces premières observations montrent que le pH est un indicateur clé pour suivre l'évolution de la précipitation, notamment le temps d'apparition des premiers nuclei. Nous reviendrons sur ces aspects et la notion de temps d'induction dans le chapitre 5.

En fonction de ces observations, la fin de l'opération est fixée à 1 heure, durée pour laquelle on constate que le pH n'évolue plus en fonction du temps.

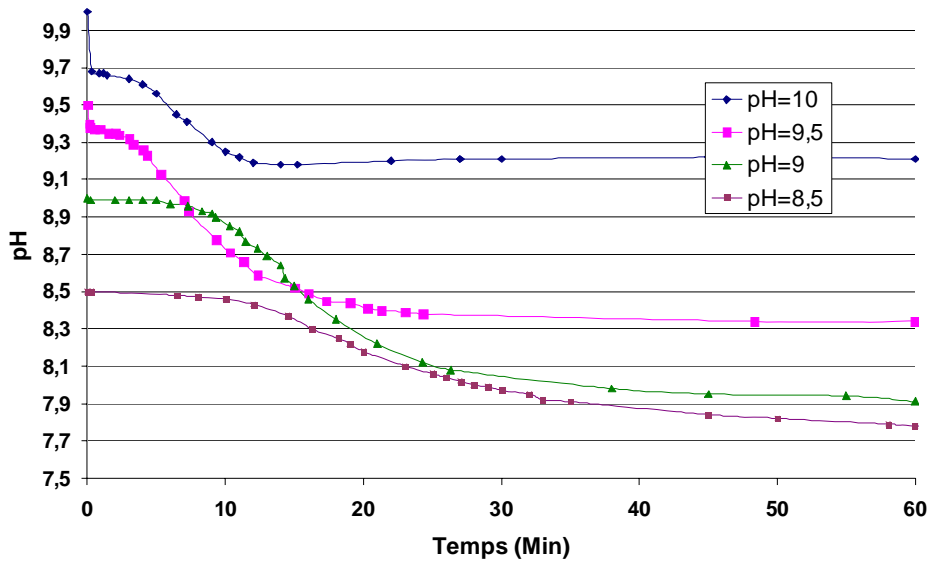


Figure 3: Evolution du pH en fonction du temps

2 Méthodes d'analyse des phases liquide et solide

Cette partie présente les méthodes de dosage chimique utilisées pour les phases liquide et solide.

2.1. Analyse des cristaux de précipité par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de connaître la composition et la structure cristalline de matériaux. L'appareil utilisé est un diffractomètre CPS 120 INEL. Il est

constitué d'un générateur de rayons X, d'une anticathode cuivre, d'un monochromateur et d'un compteur courbe. La préparation de l'échantillon est une opération importante de laquelle dépend en grande partie la qualité des résultats obtenus. L'échantillon est constitué du produit finement broyé et déposé sur un support métallique. Pour faire une identification, on utilise le produit seul, c'est-à-dire sans étalon interne. La plupart des produits connus à ce jour sont répertoriés sous forme de fiches « Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) » ou « American Society for Testing and Materials (ASTM) » fournissant leurs caractéristiques cristallographiques. L'échantillon est déposé sur un support mis en rotation pour éliminer les orientations préférentielles.

2.2. Dosage du magnésium par spectrophotométrie d'absorption atomique

Le dosage du magnésium est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique. C'est une méthode de dosage en solution, et par conséquent, les échantillons solides, comme la struvite, sont préalablement dissous. L'analyse étant basée sur l'absorption de photons par les atomes à l'état fondamental, il en résulte que, l'échantillon à analyser doit être « atomisé » c'est à dire porté à une température telle que les liaisons chimiques soient détruites.

Les atomes obtenus se trouvent en grande majorité à l'état fondamental (ni excités, ni ionisés). Ils peuvent alors absorber des photons, apportés par des lampes à cathode creuse constituées de l'élément à doser et bombardées par des atomes d'un gaz rare.

La mesure de l'absorption permet d'obtenir la concentration des éléments qui sont dosés. L'analyse quantitative relie l'énergie émise au nombre d'atomes contenus dans l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage qui relie l'intensité émise pour une raie et la concentration de l'élément associé.

Dans ce travail, cette méthode de caractérisation a été utilisée pour mesurer la quantité de magnésium présente dans le filtrat et dans le solide après précipitation. Des solutions étalons ont été préparées à l'aide d'une solution titrisol de magnésium à 1000 ppm. Les étalons ainsi que les solutions à étudier sont analysées par l'appareil Perkin Elmer AA300. La courbe étalon est tracée dans le domaine de concentration en magnésium où elle est linéaire de 0 à 0,5 mg/L. Par la suite, les solutions à doser sont analysées et la quantité de magnésium, en mg/L, est donnée directement par l'appareil.

2.3. Dosage des ions phosphates par spectrophotométrie

Les ions phosphates sont dosés par spectrophotométrie/colorimétrie. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la densité optique (absorbance) de la coloration jaune du complexe phosphovanadomolybdique en milieu acide illuminé à une longueur d'onde de 460 nm. Le réactif colorimétrique est préparé en mélangeant dans les proportions 50/50 % en volume, une solution de molybdate d'ammonium (80 g.L^{-1}) et une solution de monovanadate d'ammonium (4 g.L^{-1}). Les absorbances des différentes solutions sont mesurées, dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Hitachi U-1100 à simple faisceau. L'erreur relative du dosage du phosphore est de l'ordre de 0.5%.

2.4. Dosage des ions ammonium par spectrophotométrie (Test N-Tube Hach Ringe)

Cette méthode est utilisée pour la détermination de l'ammonium dans les échantillons liquides ou solides. La détermination de l'ammonium s'effectue en deux étapes. Pour les échantillons liquides, la première étape consiste à ajouter le premier réactif (salicylate d'ammonium) à 2 ml d'échantillon à doser et à 2 ml d'échantillon blanc qui contient l'eau distillée. La seconde étape consiste à ajouter le cyanurate d'ammonium. Après agitation, on laisse réagir pendant 20 minutes. Les résultats sont obtenus par simple lecture sur un spectrophotomètre (Odyssey DR/2500) à 655 nm. Le domaine d'application se situe entre 0,05 mg/l N et 2,5 mg/l N pour l'azote ammoniacal.

3 Expériences préliminaires de détermination de la gamme de pH pour la précipitation de la struvite

L'objectif de cette partie est de maîtriser le mécanisme de précipitation de la struvite sans obtention d'un co-précipité. La solution synthétique est préparée à température ambiante pour un rapport molaire en $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ égal à 1:1:1, dans des conditions de forte sursaturation initiale à 20 mM pour Mg^{2+} , PO_4^{3-} et NH_4^+ . Le pH de la solution est ajusté par l'addition de la quantité appropriée d'une solution de soude, suivi de l'addition du volume approprié de la

solution de chlorure de magnésium. Des expériences ont été réalisées à différentes valeurs de pH comprises entre 7 et 11. Le pH a été maintenu constant pendant toute la durée des expériences.

3.1. Analyse des solides par diffraction des rayons DRX

La Figure 4 illustre les résultats typiques des analyses par diffraction des rayons X pour les précipités formés à différents pH. La struvite est identifiée par comparaison avec la fiche de données du fichier JCPDS (voir Figure 4).

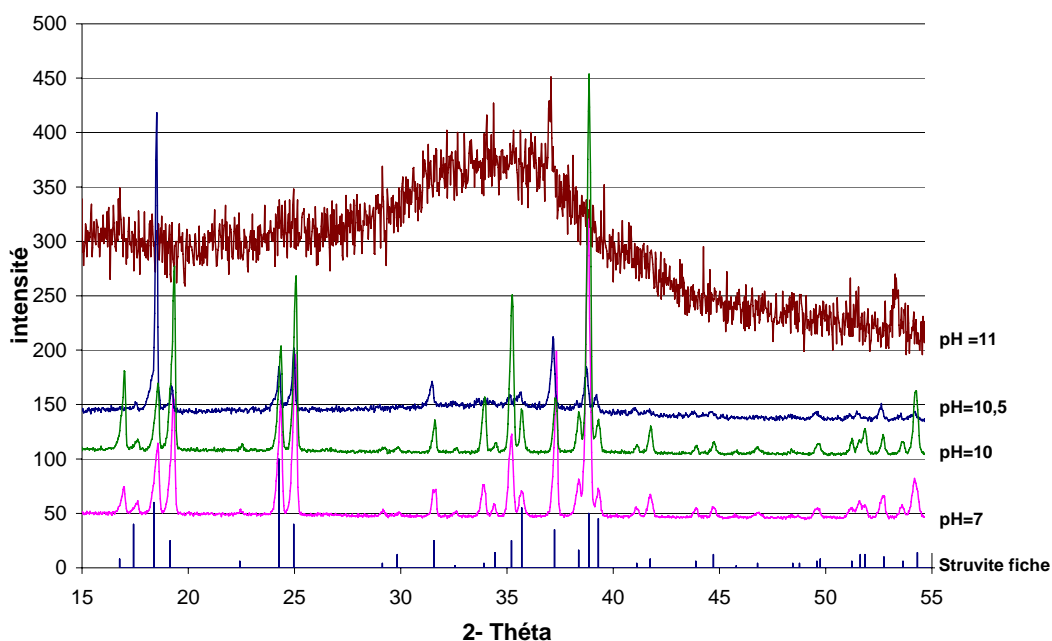


Figure 4: Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités formés à partir des solutions synthétiques pour différentes valeurs du pH Comparaison avec les valeurs de la base de données pour la struvite

Les résultats montrent que seules les raies correspondant à la struvite sont identifiées dans la gamme de pH [7-10,5]. Cependant on peut remarquer que les intensités de raies sont différentes de celles de la référence, voire différentes selon les échantillons, ce qui peut-être corrélé à la forme aciculaire des cristaux et à des orientations préférentielles. En revanche, on note la présence d'une substance amorphe pour un pH de 11. La littérature indique que d'autres précipités peuvent se former comme cela est rapporté par Bouropoulos et Koutsoukos (2000) pour des valeurs de pH supérieures à 10,5 : une floculation des cristaux est observée avec la

précipitation de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$. Des phénomènes identiques ont été confirmés dans la même gamme de pH dans d'autres études [Lee et al, 2003 ; Le Corre et al, 2007].

Par la suite, dans le cas d'un pH supérieur à 10, la formation de co-précipités sera confirmée par dosage du magnésium et du phosphate dans le filtrat

3.2. Dosages du phosphore, de l'ammonium et du magnésium dans le filtrat et dans le solide

3.2.1. Dosage de la phase liquide

Le rapport molaire $Mg/PO_4/NH_4$ permet de mettre en évidence la formation de précipités susceptibles d'entrer en concurrence lors de la formation de la struvite. Les concentrations en Mg, P et NH_4 dans le filtrat sont reportées dans le Tableau 2 et sur le Figure 5. Pour des pH compris entre 7 et 10 les concentrations des ions Mg, P et NH_4 diminuent simultanément conformément à ce que l'on peut attendre lors de la formation de struvite. Au-delà d'un pH 10, on observe une baisse de concentration de Mg alors que les concentrations en P et surtout en NH_4 augmentent. On peut donc en conclure qu'un (ou plusieurs) composés riches en Mg sont formés.

Tableau 2: Dosage du Mg, P, et NH_4 dans le filtrat pour des concentrations initiales de Mg, PO_4 , NH_4 égales à 20 mM pour différents pH.

pH	Concentrations finales			Taux de conversion %					
	[Mg] mM	[P] mM	NH_4 mM	Mg	P	NH_4	Mg/P	P/ NH_4	Mg/ NH_4
7	4,10	4,46	4,62	79,50	77,70	76,90	0,92	0,97	0,89
7,50	3,51	3,80	3,60	82,45	81,00	82,00	0,92	1,06	0,98
8	2,58	2,30	2,54	87,10	88,50	87,30	1,12	0,91	1,02
8,50	1,55	1,65	1,53	92,25	91,75	92,35	0,94	1,08	1,01
9	1,10	1,19	1,03	94,50	94,05	94,85	0,92	1,16	1,07
9,50	0,53	0,46	0,50	97,35	97,70	97,50	1,15	0,92	1,06
9,80	0,28	0,21	0,23	98,60	98,95	98,86	1,33	0,92	1,22
10	0,24	0,25	0,28	98,80	98,75	98,59	0,96	0,88	0,85
10,50	0,12	0,70	1,28	99,41	96,50	93,60	0,17	0,55	0,09
11	0,17	0,99	4,19	99,17	95,05	79,05	0,17	0,24	0,04

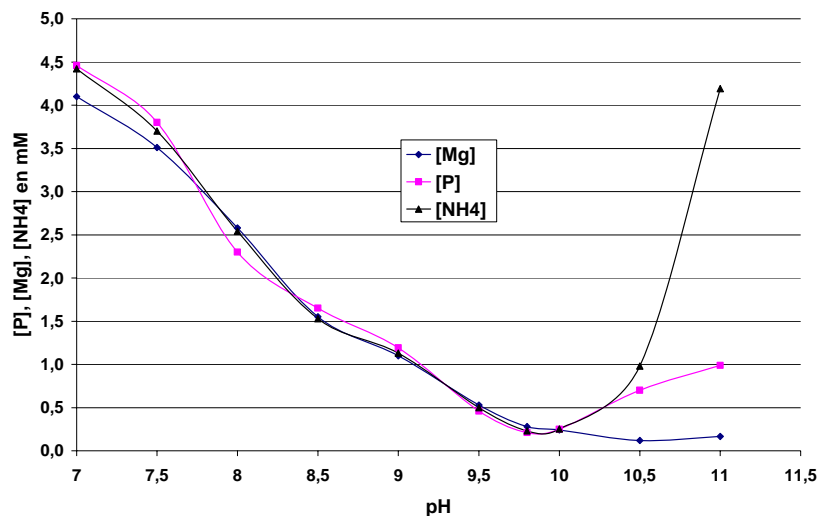


Figure 5: Concentrations de Mg, P et NH₄ dans le filtrat en fonction du pH.

3.2.2. Dosage de la phase solide

Pour identifier les composés formés, un dosage du solide est effectué (voir Tableau 3). Le solide précipité est séché à température ambiante et utilisé par la suite pour préparer une solution mère pour le dosage du magnésium, phosphore, et ammonium de la façon suivante : on ajoute 2 ml d'une solution d'acide perchlorique (6 mol/L) à 100 mg de solide précipité. Après dissolution complète, le volume est ajusté à 100 ml avec de l'eau désionisée. Théoriquement, dans 100 mg de struvite pure, il y a 9,91 mg de Mg, 12,8 mg de P, et 7,3mg de NH₄. On remarque que pour un pH de 10,5 (respectivement 11) la masse de Mg précipité est de 14,63 mg (respectivement 16,63 mg) au lieu de 9,91 mg si la struvite avait été formée exclusivement. On constate aussi un écart sur le phosphore et l'ammonium. Ces écarts indiquent une probable formation de Mg(OH)₂ ou de Mg₃(PO₄)₂·22H₂O pour un pH supérieur à 10. Notons toutefois que ces composés n'ont pas été identifiés à pH 10,5 par diffraction des rayons X et qu'à pH 11, seule une phase très mal cristallisée a été mise en évidence.

Ces résultats sont en accord avec ceux de l'analyse de la phase liquide présentée dans le paragraphe précédent au cours.

Cette première étape a permis de déterminer le domaine de pH pour lequel la précipitation exclusive de la struvite a lieu, soit pour un intervalle de pH [7-10]. Ces résultats sont en accord avec les travaux précédemment cités de [Lee et al, 2003].

Tableau 3: Masses de Mg, P et NH₄ obtenues expérimentalement dans le solide précipité pour différents pH

pH	Masse P (mg)	Masse de Mg (mg)	Masse de NH ₄ (mg)	quantité de P (mol)	quantité de Mg (mol)	quantité de NH ₄ (mol)	Mg/P	P/NH ₄
7	12,58	10,7	7,34	0,405	0,44	0,41	1,09	0,99
9,5	12,65	10,2	7,65	0,408	0,425	0,425	1,04	0,96
10	12,22	10,8	7,45	0,394	0,45	0,41	1,14	0,96
10,5	12,43	14,63	5,43	0,40	0,6	0,3	1,50	1,33
11	8,50	16,63	3,50	0,27	0,68	0,19	2,52	1,42

4 Indicateurs du procédé

Deux indicateurs sont utilisés dans le procédé étudié, à savoir le taux de conversion et la sursaturation. Les paragraphes suivants présentent la définition de ces indicateurs retenus pour évaluer l'efficacité du procédé vis-à-vis de la récupération du phosphate et de la cinétique de croissance de la struvite.

4.1. Taux de conversion

Le taux de conversion (X) quantifie la transformation du phosphate de la phase liquide vers la phase solide. Dans le cas du phosphate, le taux de conversion, noté X (en %), est égal au rapport entre la quantité totale de phosphore qui a précipité et la quantité de phosphore initialement présente dans la solution (exprimée en pourcentage). Il est mesuré après filtration de la solution (filtre 0.2 µm) directement en sortie de réacteur,

$$X = \frac{P_{tot} - P_{sol}}{P_{tot}} \quad (3.1)$$

Pour étudier l'efficacité du procédé de précipitation, on a déterminé l'évolution du taux de conversion en fonction du pH de sortie, qui s'est avéré être un paramètre clé du suivi de l'opération. Les éléments du tableau 2 permettent de calculer les valeurs des taux de conversion à partir des résultats expérimentaux.

La Figure 6 présente l'évolution du taux de conversion du Mg, du P et du NH₄ en fonction du pH en fin d'expérience. On note une augmentation du taux de conversion jusqu'à un pH égal à 9.8, pour lequel le taux de conversion maximum est de 98%. Au-delà d'une valeur de pH égale à 10,

on note un écart entre le taux de conversion du Mg, du P et du NH₄, ce qui confirme que la struvite n'est plus alors le seul précipité

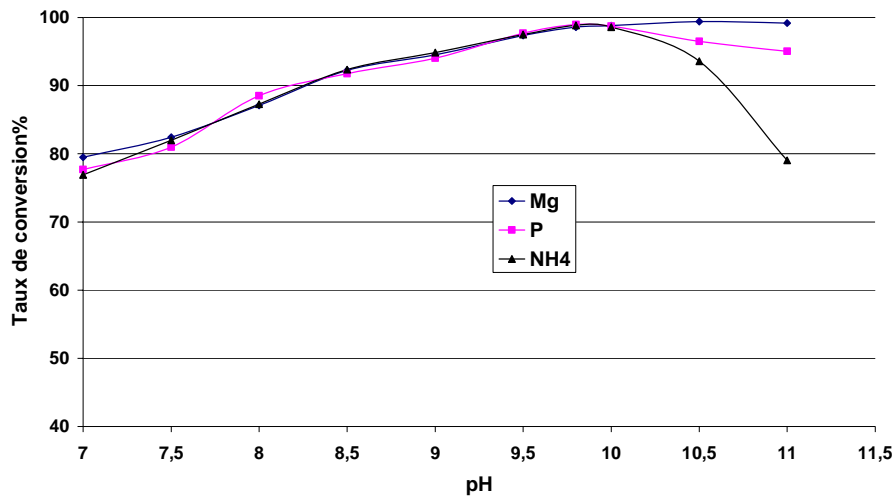


Figure 6: Evolution du taux de conversion du Mg, du NH₄ et du P dans le surnageant en fonction du pH.

4.2. Sursaturation

Rappelons qu'une solution saturée est à l'équilibre thermodynamique avec la phase solide à une température donnée. Quand une solution contient davantage d'ions que ce qui correspond à l'équilibre, on dit alors que la solution est sursaturée. L'état de sursaturation est une condition nécessaire à toutes les opérations de précipitation.

L'analyse de la littérature montre que les auteurs utilisent différents indices pour quantifier la sursaturation. Il est important de préciser ici les concepts qui vont être retenus dans tout le manuscrit.

Pour décrire la sursaturation, les chercheurs font intervenir les grandeurs suivantes :

Pour le cas de la struvite :

- le rapport de sursaturation Ω

$$\Omega = \left(\frac{a_{Mg^{+2}} \cdot a_{NH_4^+} \cdot a_{PO_4^{3-}}}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

Quand Ω est égal à 1, la solution a atteint l'équilibre. Au-dessus de cette valeur, la solution est sursaturée, et la struvite précipite jusqu'à l'équilibre. En dessous de 1, la solution est en sous-saturation, la dissolution peut se produire.

- L'indice de la sursaturation (SI) et la sursaturation relative S_r :

$$SI = \log_{10} \left(\frac{a_{Mg^{+2}} \cdot a_{NH_4^+} \cdot a_{PO_4^{3-}}}{K_{sp}} \right) \quad (3.3)$$

$$S_r = \left(\frac{a_{Mg^{+2}} \cdot a_{NH_4^+} \cdot a_{PO_4^{3-}}}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \quad (3.4)$$

- La sursaturation absolue s :

$$s = \left(a_{Mg} \cdot a_{PO_4} \cdot a_{NH_4} \right)^{\frac{1}{3}} - K_{sp}^{\frac{1}{3}} \quad (3.5)$$

On note $Ce = K_{sp}^{\frac{1}{3}}$ la solubilité en mol/m³

Alors, la sursaturation relative peut s'exprimer de la façon suivante. $Sr = \frac{s}{Ce}$

Dans ces expressions, a_i représente l'activité des espèces ioniques constituant la struvite en solution et K_{sp} désigne le produit de solubilité de la struvite.

Les activités des espèces ioniques et le produit de solubilité de la struvite K_{sp} sont déterminés en prenant en considération une série d'équilibres chimiques caractéristiques du système étudié qui seront présentés dans le chapitre 4. La détermination des activités des espèces constitue une phase délicate du point de vue de la résolution du système associé et un point clé de l'étude.

Ces indicateurs font tous intervenir le concept de sursaturation. Nous utilisons préférentiellement une forme par rapport à une autre pour des raisons purement numériques. Ces choix seront spécifiés explicitement dans les chapitres dédiés.

5 Caractérisation de la taille et de la morphologie des particules

La connaissance de la forme et de la taille des particules sont essentielles dans le développement et le contrôle de nombreux procédés industriels. Les paragraphes suivants présentent les moyens d'analyse disponibles pour l'étude de la taille et de la morphologie des particules : la granulométrie laser, la morphométrie et le microscope électronique à balayage (MEB)

5.1. Granulométrie Laser

L'appareil utilisé est un granulomètre laser de la marque Malvern modèle Master Sizer 2000. La granulométrie laser est une méthode d'analyse des poudres en suspension ou en voie sèche qui donne le pourcentage en volume de particules ayant une certaine taille. Cette technique d'analyse peut être utilisée pour des particules de taille comprise entre 0,1 μm et 2 mm suivant les caractéristiques de l'appareil. Le résultat de cette analyse est un histogramme qui donne la fraction volumique de particules pour différentes classes de taille.

Cette méthode utilise comme source de lumière un laser avec deux faisceaux monochromatiques, l'un à une longueur d'onde λ égale à 600 nm et un autre à λ égale à 400 nm qui traverse l'échantillon.

L'échantillon circule dans l'échantillonneur de l'appareil équipé d'un agitateur. La vitesse d'agitation utilisée a été fixée après plusieurs essais à 1400 tr/min. La lumière diffusée dispersée par l'échantillon est interprétée grâce à la théorie de Mie, en représentant les particules par des sphères. Cette méthode nécessite de connaître l'indice de réfraction du solide et celui du milieu. L'indice de réfraction de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est égal à 1,5 et la solution mère utilisée est une solution saturée, avec un indice égal à 1. Les analyses ont été réalisées sur les solides en suspension par prélèvement d'un échantillon avec une pipette directement dans la cuve de précipitation et après dispersion dans l'échantillonneur de l'appareil. La comparaison des tailles obtenues à partir de la poudre séchée et remise en suspension et à partir de la suspension prélevée directement du réacteur, nous conduit à travailler directement avec la suspension de solution mère saturée (solution récupérée après filtration) afin de ne pas modifier la structure (et donc la taille) des agglomérats formés.

Chaque échantillon a été mesuré trois fois avec un intervalle de temps de 10 s et un temps de mesure de 5 s. Un exemple de distribution granulométrique est reporté sur la Figure 7. La reproductibilité de la mesure est tout à fait satisfaisante.

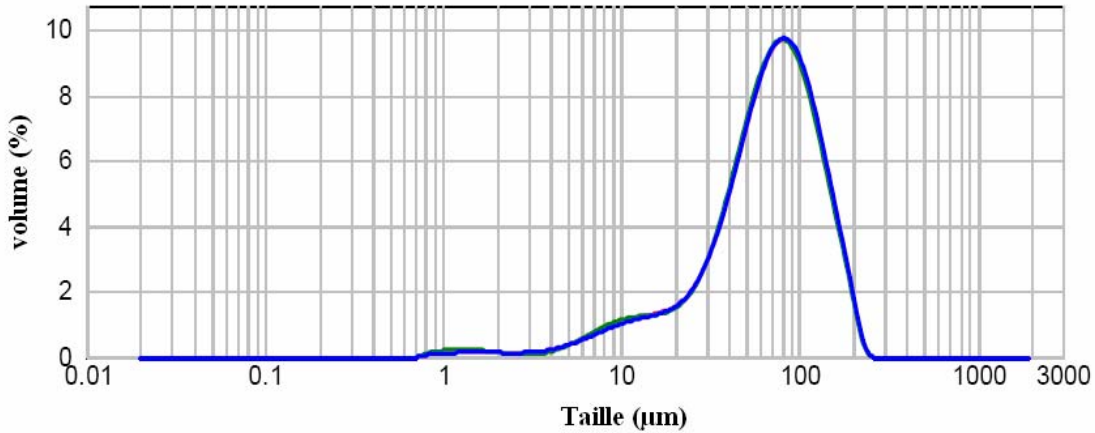


Figure 7: Exemple d'une distribution granulométrique pour les trois mesures effectuées.

5.2. Analyse morphologique

La morphométrie est un microscope automatisé piloté par un logiciel de contrôle. C'est un système de caractérisation des particules qui fournit des images de grande qualité, très précis d'un point de vue statistique sur la taille et la forme des particules. L'analyse d'image est une technologie idéale pour détecter la présence d'un très petit nombre de particules ou de corps étrangers ou pour confirmer des phénomènes tels que l'agglomération. Les tailles des particules qui peuvent être mesurées s'échelonnent de 0.5 µm jusqu'à 3000 µm.

La puissance de l'appareil réside dans le nombre de particules analysées : par défaut un minimum de 10000 particules peuvent être enregistrées.

L'échantillon est placé dans une chambre de dispersion et dispersé avec une impulsion instantanée d'air comprimé. Un contrôle précis des conditions expérimentales assure des mesures hautement reproductibles pour une large gamme d'échantillons.

La Figure 8 est une sélection de quelques cristaux de la struvite obtenus, en forme de paillettes. Ils peuvent également se coller ou former des étoiles.

L'analyse morphologique permet la mesure directe de longueurs caractéristiques des cristaux.

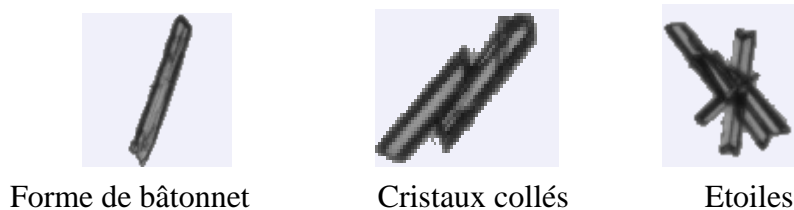


Figure 8 : Exemple de cristaux obtenus par analyse morphologique

5.3. Microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type LEO 435 VP. Il permet d'obtenir des images électroniques de particules que l'on étudie en envoyant un faisceau d'électrons sur un volume faible de particules. Le faisceau d'électron, finement focalisé et dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon. L'interaction faisceau électronique – échantillon donne naissance à différents types d'émissions. Chaque type d'électron est recueilli sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un ordinateur.

Le MEB se compose d'un système optique comprenant :

- une source d'électrons composée d'un filament de tungstène,
- un système de lentilles pour focaliser le faisceau,
- un déflecteur (Wobble) pour déplacer le faisceau afin de faciliter l'alignement ou d'élaborer l'image,
- un système de balayage pour contrôler le grandissement ;
- un support pour déposer les échantillons ;
- un système de visualisation et d'enregistrement des images produites comportant :
- un système permettant d'obtenir un vide poussé muni d'un capteur de contrôle.
- un système informatique

Les échantillons sont dispersés manuellement sur des pastilles de carbone double face. Les plots sont ensuite disposés sur le support d'un métalliseur. La chambre du métalliseur est fermée et placée sous vide. Un balayage d'Argon Nertal permet d'éliminer toute trace d'oxygène dans la chambre. Le métalliseur est mis en fonctionnement, une très forte tension (15 kV) de faible intensité traverse une feuille d'or. Les atomes s'ionisent et se déposent à la surface de l'échantillon. L'épaisseur de la couche d'or déposée dépend du temps du dépôt mais n'excède pas

10 Å. La chambre du métalliseur est ensuite remplacée à pression atmosphérique puis les échantillons sont introduits dans la chambre du microscope.

Des grossissements de 150, 450, 1000, 1500 sont réalisés en fonction de la taille des particules observées. Les images obtenues au MEB mettent en évidence la forme des cristaux récupérés, leur taille globale ainsi que leur agglomération éventuelle. Tous ces éléments peuvent être observés sur la Figure 9 représentant l'image MEB de la poudre de struvite prise d'une expérience.

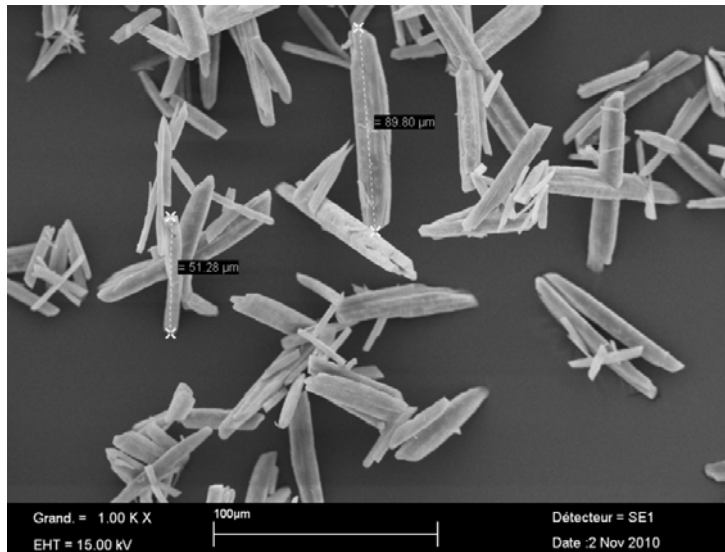


Figure 9: Exemple de cristaux de struvite observés par MEB

Les photos des cristaux de struvite obtenues par MEB ont été utilisées pour calculer le facteur de forme.

Les cristaux sont de forme allongée, certains sont de grande taille (90 μm), d'autres, beaucoup plus petits (15 μm). En outre, plusieurs entités peuvent s'agréger.

Pour déterminer le facteur de forme volumique, les cristaux sont supposés de forme bâtonnets comme le montre la Figure 10.

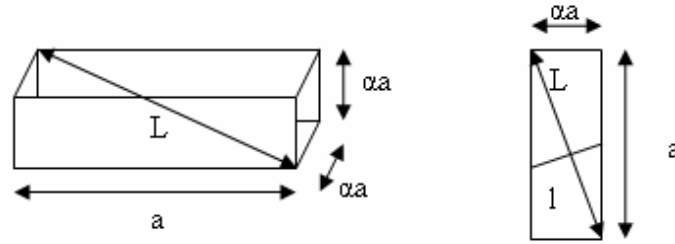


Figure 10: Schéma des dimensions principales d'un cristal

L est la longueur maximale, dimension déterminée à partir des photos MEB. Un paramètre α , caractéristique de la forme bâtonnets, peut donc être défini comme le rapport $\frac{\alpha a}{a}$. Pour une telle configuration, le facteur de forme volumique est déterminé par la relation suivante [Salvatori et al, 2003] :

$$\phi_v = \frac{\alpha^2}{(1 + 2.\alpha^2)^{3/2}} \quad (3.6)$$

L'observation de plusieurs cristaux montre qu'en moyenne $\alpha=0,11$ donc $\phi_v = 0,013$. Cette valeur sera utilisée dans le chapitre 4 pour déterminer la cinétique de croissance et la distribution de taille pour la struvite.

6 Conclusions

Ce chapitre a présenté les dispositifs expérimentaux et les techniques d'analyse qui servent de support à cette étude. Un réacteur de 1 L est destiné à réaliser les expériences permettant de déterminer un modèle thermodynamique. Un réacteur de 3 L permet d'étudier et comprendre la cinétique de croissance de la struvite

Les expériences préliminaires réalisées pour déterminer la gamme de pH permettant la précipitation de la struvite ont été également exposées.

Les faits marquants expérimentaux observés d'ores et déjà sont les suivants :

- la struvite précipite dans la gamme de pH [7-10] avec un taux de conversion maximal de 98% pour un pH de 9,8. Nous reviendrons sur l'obtention de ce maximum dans le chapitre 3. Un état de quasi-équilibre en phase liquide, caractérisé par une valeur stable du pH en fonction du temps est atteint au bout d'1 heure pour tous les essais réalisés ;

- les cristaux obtenus se présentent majoritairement sous la forme de bâtonnets.

Le chapitre suivant est dédié à la modélisation des équilibres chimiques pour calculer, d'une part, le taux de conversion du phosphate en fonction de pH à l'équilibre pour plusieurs températures et, d'autre part, évaluer l'impact de la température sur la constante de solubilité de la struvite.

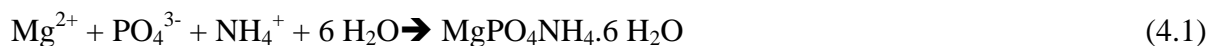
CHAPITRE 4

Analyse et modélisation thermodynamique du système (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-})

Introduction

Les rejets en eaux usées chargées en phosphore et en azote dans les milieux aquatiques accroissent le degré de pollution en accélérant l'eutrophisation, ce qui a des conséquences nuisibles tant pour la vie aquatique que pour l'approvisionnement en eau à des fins industrielles et domestiques. Une solution proposée pour résorber ce problème est d'éliminer ces substances par précipitation. Deux types de précipitation ont été développés pour récupérer le phosphore des eaux usées : l'une impliquant les phosphates de calcium, l'autre le phosphate d'ammonium et de magnésium ou, struvite. Les travaux de [Montastruc, 2003 ; Cabanes, 2006] ont été dédiés à la voie impliquant les phosphates de calcium. L'objectif de cette étude est d'explorer la précipitation sous forme de struvite et vise à développer un modèle thermodynamique du système (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}). Il doit permettre de prédire le taux de conversion de la struvite et de contribuer à évaluer la croissance des cristaux de struvite formés, aspect qui sera abordé spécifiquement dans le chapitre 5.

Rappelons que la struvite se forme selon la réaction suivante [Bouropoulos et Koutsoukos, 2000]:



La prédiction du rendement de précipitation de la struvite a un rôle important dans la conception du réacteur d'épuration. La sursaturation est obtenue en augmentant les concentrations en ammonium, magnésium ou phosphate. Par ailleurs, l'analyse de la bibliographie a montré que le pH est un paramètre sensible vis-à-vis de la précipitation de la struvite [Stratful et al, 2000; Le Corre et al, 2006a ; Lee et al, 2007]. Selon ces auteurs, un pH supérieur à 10,5 favorise la précipitation de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$. Comme la concentration de H^+ n'intervient pas directement dans l'équation d'équilibre de formation de la struvite, il est nécessaire de tenir compte des autres réactions équilibrées mises en jeu lors de la formation de la struvite qui sont dépendantes du pH.

.Plusieurs modèles mettant en jeu les équilibres chimiques ont été développés et permettent de prédire la précipitation de struvite [Loewenthal et al, 1994 ; Harada et al, 2006 ; Musvoto et al, 2000 ; Wrigley et al, 1991 ; Ohlinger et al, 1998 ; Wang et al, 2006]. Ils sont basés sur l'équilibre physico-chimique des divers ions en solution et des espèces solides. Un modèle de précipitation de la struvite exige au moins la prise en compte des concentrations des espèces ioniques NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{+2} , NH_3 et H_3PO_4 dissous et de l'espèce solide $MgNH_4PO_4$. Cependant, un certain nombre d'autres espèces, soit ioniques (par exemple, HPO_4^{-2} , $H_2PO_4^{-2}$, $MgOH^+$, $MgPO_4^-$, $MgH_2PO_4^+$), soit dissoutes (par exemple, H_3PO_4 , $MgHPO_4$ (dissous)), et ou solides (par exemple, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, $Mg(OH)_2$, $MgHPO_4$ (solide)) existent à l'équilibre. En conclusion, la complexité des modèles dépend du nombre d'espèces solubles et solides considérées.

[Loewenthal et al, 1994] ont considéré la struvite comme la seule espèce solide précipitée à partir de solutions synthétiques : les espèces ioniques sont constituées de Mg^{+2} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{-2} , $H_2PO_4^{-2}$, et les espèces dissoutes sont NH_3 et H_3PO_4 . En plus du H_2CO_3 , CH_3COO^- et CH_3COOH , ont été également considérés. [Harada et al, 2006] ont développé un modèle pour prévoir la formation de struvite dans les urines. Les espèces solides sont des précipités du calcium : $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ et $CaMg(CO_3)_2$ et également ceux du magnésium, à savoir, la struvite, $Mg(OH)_2$, et $MgCO_3$. À mesure que le nombre d'espèces solides et solubles considérées augmente, la complexité du modèle augmente également, ce qui nécessite une méthode de résolution numérique robuste. [Ohlinger et al, 1998] ont inclus l'effet de la force ionique et ont également considéré la struvite comme la seule espèce solide dans leur modèle (MINTEQA2, EPA, 1991). Les concentrations $MgH_2PO_4^+$ et $MgPO_4^-$ sont aussi prises en compte. Les autres concentrations sont calculées à partir des équations d'équilibre. [Wang et al, 2006] ont inclu la formation du solide du $Mg(OH)_2$ en plus de la struvite et ont également considéré $MgHPO_4$ comme une espèce dissoute. [Buchanan et al, 1994] ont utilisé un modèle d'équilibre chimique en phase aqueuse des différents ions (MINTEQA2 ; EPA, 1991) pour modéliser la formation de struvite.

Il faut cependant souligner que la littérature fait état de valeurs différentes pour le produit de solubilité (K_{sp}) pour la struvite. Le tableau 1 illustre le domaine de variation des valeurs de K_{sp} proposées par plusieurs auteurs. Les valeurs de pK_s à $25^\circ C$ vont de 9,41 à 13,27.

Tableau 1 : Valeurs de Ksp pour la struvite dans la littérature (25 °C)

pKsp	Ksp	Référence
13,15	$7,08 \times 10^{-14}$	[Taylor et al, 1963]
9,41	$3,89 \times 10^{-10}$	[Borgerding et al, 1972]
12,60	$2,51 \times 10^{-13}$	[Snoeyink et Jenkins, 1980]
13,12	$7,59 \times 10^{-14}$	[Burns et Finlayson, 1982]
9,94	$1,15 \times 10^{-10}$	[Abbona et al, 1982]
13,26	$5,37 \times 10^{-14}$	[Ohlinger 1998]

Les valeurs numériques du jeu de constantes d'équilibre relatives à la précipitation de la struvite diffèrent selon les méthodes utilisées. Il est important de remarquer que les valeurs finales de Ksp présentées dans la littérature consacrée sont nettement affectées par les conditions et les hypothèses liées aux données thermodynamiques. Les différences dans les valeurs peuvent provenir d'une représentation approximative des équilibres dans la solution ; l'effet de la force ionique est souvent négligé ; les équations de bilan et d'électroneutralité de matière ne sont pas toujours considérées ; les espèces chimiques prises en compte ne sont pas toujours les mêmes. Par ailleurs, l'incertitude sur le pKsp influence le taux de conversion de phosphate comme il a été démontré par [Montastruc et al, 2004] sur le phosphate de calcium.

Les méthodes standard pour la détermination expérimentale de Ksp d'un sel nécessitent la formation d'un précipité ou la dissolution du même sel précédemment formé dans l'eau distillée [Bhuian et al, 2007]. La détermination de Ksp a été également effectuée en considérant l'équilibre par précipitation [Burns et Finlayson, 1982]. [Aege et al, 1997] a employé le radio-isotope P^{32} comme traceur pour déterminer la valeur de Ksp à différentes températures. Dans cette étude, nous avons choisi de déterminer le Ksp en reproduisant les conditions du procédé de précipitation de la struvite et les échelles de temps associées.

La littérature montre que la température a un impact plus faible sur la précipitation de struvite que d'autres paramètres tels que le pH et la sursaturation [Nelson et al, 2003], mais peut influencer sensiblement la solubilité de la struvite. Seuls quelques travaux ont été consacrés à l'influence de la température sur la précipitation de struvite. [Aage et al, 1997] ont déterminé le Ksp de struvite avec une méthode radiochimique pour plusieurs températures. [Burns et Finlayson, 1982] mesurent le pH et la concentration en Mg, PO_4 et NH_4 pour étudier l'influence

de la température sur le K_{sp} de la struvite. Les coefficients d'activité et les concentrations ioniques des espèces ont été calculés par EQUIL (programme Fortran utilisé pour le calcul des équilibres chimiques). On observe une augmentation régulière de la solubilité avec une augmentation de la température.

Finalement, la valeur de K_{sp} dépend, d'une part, de la précision expérimentale, et d'autre part du modèle thermodynamique employé pour calculer les valeurs de constantes d'équilibre à différentes températures, et ce, pour toutes les relations d'équilibre impliquées pendant la précipitation de la struvite.

Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est de proposer le développement d'un modèle thermodynamique rigoureux basé sur une base de données connue et claire, et un cadre unifié pour la détermination du K_{sp} de la struvite qui sera valable dans la plage de température explorée expérimentalement.

Le chapitre est organisé comme suit :

- La première partie de ce chapitre présente le développement d'un modèle thermodynamique, représentatif de la précipitation de struvite aux diverses températures, basé sur un modèle de coefficient d'activité de Davies [Hanhoun et al, 2009]. Le problème mathématique est représenté par un ensemble d'équations non linéaires.
- Dans la deuxième partie, une stratégie de résolution en deux étapes est proposée, combinant un algorithme génétique pour initialiser une méthode de Newton-Raphson dans l'environnement MATLAB [Hanhoun et al, 2011] : l'objectif est de déterminer la valeur de la constante de solubilité K_{sp} de la struvite pour plusieurs températures. Cette méthode donne une initialisation robuste pour traiter ce genre de problème quelles que soient les conditions initiales. Précisons qu'un algorithme génétique a été précédemment utilisé avec succès sur un problème semblable relatif à la résolution d'un modèle d'équilibre thermodynamique impliqué dans la précipitation de phosphates de calcium par minimisation de l'énergie de Gibbs [Montastruc et al, 2004]. Les algorithmes génétiques, particulièrement adaptés pour l'optimisation de problèmes multicritères, permet de traiter ici un problème monocritère.
- La dernière partie présente l'étude de détermination de l'incertitude de la constante de solubilité K_{sp} pour les différentes températures testée. Ces valeurs sont ensuite comparées à la littérature.

1 Modélisation thermodynamique de la précipitation de struvite à partir d'une solution synthétique

L'objectif est de proposer un modèle mathématique pour le calcul du taux de conversion pour le système Mg-NH₄-PO₄-6H₂O en fonction du pH.

Des expériences ont été effectuées à plusieurs températures [15, 20, 25, 30, 35 °C] dans le réacteur de 1L présenté dans le chapitre 3. Pour chaque température, des expériences sont réalisées à différentes valeurs de pH [8,5 ; 9 ; 9,5 ; 10]. Chaque expérience est répétée trois fois pour garantir sa reproductibilité : au total, 60 expériences ont été effectuées pour calculer le produit de solubilité à différentes températures et pour étudier les effets du pH et de la température sur la précipitation de la struvite. Le protocole expérimental a été exposé dans le chapitre 3.

1.1. Constantes d'équilibres

La constante d'équilibre K_{sp} est liée aux activités des réactifs selon l'équation suivante :

$$a_{Mg^{2+}} \cdot a_{NH_4^+} \cdot a_{PO_4^{3-}} = K_{sp} \quad (4.2)$$

Des ions et des complexes sont également formés lors des différentes réactions équilibrées : NH_4^+ , Mg^{2+} , $MgH_2PO_4^+$, $MgHPO_4(aq)$, $MgPO_4^-$, $MgOH^+$, $H_3PO_4(aq)$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , Na^+ , Cl^- , H^+ et $NH_3(aq)$. Vu la faible concentration de $NH_3(aq)$, le transfert de NH_3 vers la phase gazeuse est négligeable. Ces ions se forment au sein de 9 réactions équilibrées (détaillées dans le

Tableau 3). De même que pour la réaction de formation de struvite (équation 4.1), des constantes d'équilibre sont disponibles dans la littérature pour une température de 25 °C comme indiqué par [Hanhoun et al, 2011].

Plusieurs modèles basés sur l'équilibre chimique ont été développés et permettent une bonne prédiction de la précipitation de struvite. On doit cependant souligner que la majorité des travaux présentés dans la littérature n'a pas considéré l'influence de la température sur le K_{sp} de la struvite et sur les constantes d'équilibre. L'objectif présent est de déterminer l'influence de la température sur la précipitation de struvite. Une première étape consiste à calculer les constantes d'équilibre, pour différentes températures, en utilisant l'enthalpie libre :

$$\ln(K_i) = -\frac{\Delta G_R(T)}{RT} \quad (4.3)$$

Dans cette expression, $\Delta G_R(T)$ est l'enthalpie libre d'une réaction impliquée.

Les réactions liées à un équilibre peuvent être exprimées de façon générale par : $A + B \leftrightarrow C$

Le bilan de l'énergie libre pour une réaction est donné par l'équation (4.4).

$$\Delta G_R(T) = \Delta G_f^C(T) - [\Delta G_f^A(T) + \Delta G_f^B(T)] \quad (4.4)$$

Où $\Delta G_f^A(T)$ et $\Delta G_f^B(T)$ sont les enthalpies libres de la formation de réactifs A et B, et $\Delta G_f^C(T)$ l'enthalpie libre de la formation du produit C.

Le calcul de l'enthalpie libre de formation (eq. 4.5) implique l'enthalpie et l'entropie de formation ($\Delta H_f(T)$ et $\Delta S_f(T)$), ce qui nécessite de connaître les valeurs correspondant à chaque élément considéré.

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f(T) - T \times \Delta S_f(T) \quad (4.5)$$

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p(T) dT \quad (4.6)$$

$$\Delta S_f(T) = \Delta S_f(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (4.7)$$

Dans ces expressions, T_{ref} est la température de référence du système, soit 25°C. Le Tableau 2 donne les valeurs de ΔH_f et ΔS_f à 25°C : leur calcul utilise la capacité calorifique C_p fournie dans ce Tableau en utilisant les relations classiques de thermodynamique (4.6 et 4.7).

Les constantes utilisées aux températures respectives de 15, 20, 25, 30 et de 35°C sont celles présentées dans le Tableau 3. Elles sont calculées en utilisant les données dans le Tableau 2 et les relations thermodynamique (équations 4.4 à 4.7).

Le Tableau 2 présente les données thermochimiques qui ont été utilisées pour le calcul des constantes d'équilibre des réactions en fonction de la température ($K_{H_3PO_4}$, Eq. 4.8 [Wagman et al, 1968], $K_{H_2PO_4^-}$, Eq. 4.9 [Wagman et al, 1969], $K_{HPO_4^{2-}}$, Eq. 4.10 [Wagman et al, 1970] et K_w , Eq. 4.16 [Barner et al, 1978], en utilisant les équations (4.4 à 4.7). L'ensemble des données thermodynamiques présentées dans le Tableau 2 n'est pas encore suffisante pour représenter tous les équilibres chimiques impliqués pendant la formation de struvite. Pour cette raison, une

corrélation pour les équations 4.11 à 4.15 a été établie utilisant les valeurs de constante d'équilibre (K_i) déterminées par [Fritz, 1981] : la méthode de calcul est disponible en annexe 0.

Le produit de solubilité de l'ammonium est connu entre 25 et 45°C [Burns et Finlayson, 1982].

Tableau 2 : Données Thermodynamiques pour le calcul des constantes d'équilibres (température entre 25°C et 45°C)

				C_p (kJ/mol) = a + b T + c T ²			
				T (K)			
	$\Delta H_f(25^\circ C)$ (kJ/mol)	$\Delta S_f(25^\circ C)$ (kJ/mol/K)	Référence	$\Delta G_R(25^\circ C)$ (kJ/mol)	a	b	c
H ⁺	0	-0,020	[Barner et al, 1978]	0			
H ₃ PO ₄	-1288,34	0,1580	[Wagman et al, 1968]	-1142,65	0	-0,00077	0
H ₂ PO ₄ ⁻	-1296,3	0,1113	[Wagman et al, 1969]	-1130,4	0	-0,00015	0
HPO ₄ ²⁻	-1292,14	0,0084	[Wagman et al, 1970]	-1089,26	0	-0,0008912	0
PO ₄ ⁻³	-1277,38	-0,159	[Wagman et al, 1971]	-1018,8	0	-0,0011213	0
OH ⁻	-230	0,01014	[Barner et al, 1978]	-157,29	0	-4,98 x 10 ⁻⁴	0
H ₂ O	-285,83	0,06991	[Barner et al, 1978]	-237,18			

Tableau 3 : Valeurs des constantes d'équilibre à 15, 20, 25, 30, 35°C

Eq.N	Equilibre	Constante d'équilibre (K _i)	15 °C	20 °C	25°C	30°C	35°C	Références
(4.8)	H ₂ PO ₄ ⁻ +H ⁺ ↔H ₃ PO ₄	$K_{H_3PO_4} = \frac{a_{H_3PO_4}}{a_{H_2PO_4^-} \cdot a_{H^+}}$	8,40 x10 ⁻³	7,86 x10 ⁻³	7,42 x10 ⁻³	7,06 x10 ⁻³	6,78 x10 ⁻³	[Wagman et al., 1968]
(4.9)	HPO ₄ ²⁻ +H ⁺ ↔H ₂ PO ₄ ⁻	$K_{H_2PO_4^-} = \frac{a_{H_2PO_4^-}}{a_{HPO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}}$	5,92 x10 ⁻⁸	6,17 x10 ⁻⁸	6,37 x10 ⁻⁸	6,52 x10 ⁻⁸	6,63 x10 ⁻⁸	[Wagman et al., 1969]
(4.10)	PO ₄ ³⁻ +H ⁺ ↔HPO ₄ ²⁻	$K_{HPO_4^{2-}} = \frac{a_{HPO_4^{2-}}}{a_{PO_4^{3-}} \cdot a_{H^+}}$	3,08 x10 ⁻¹³	3,43 x10 ⁻¹³	3,80 x10 ⁻¹³	4,1 x10 ⁻¹³	4,59 x10 ⁻¹³	[Wagman et al., 1970]
(4.11)	H ₂ PO ₄ ⁻ +Mg ²⁺ ↔MgH ₂ PO ₄ ⁺	$K_{MgH_2O^+} = \frac{a_{MgH_2O^+}}{a_{Mg^{2+}} \cdot a_{H_2PO_4^-}}$	4,90 x10 ⁻²	4,53 x10 ⁻²	4,15 x10 ⁻²	3,78 x10 ⁻²	3,42 x10 ⁻²	[Fritz, 1981]
(4.12)	HPO ₄ ²⁻ +Mg ²⁺ ↔MgHPO ₄	$K_{MgHPO_4} = \frac{a_{MgHPO_4}}{a_{HPO_4^{2-}} \cdot a_{Mg^{2+}}}$	9,83 x10 ⁻⁴	9,02 x10 ⁻⁴	8,21 x10 ⁻⁴	7,42 x10 ⁻⁴	6,68 x10 ⁻⁴	[Fritz, 1981]
(4.13)	PO ₄ ³⁻ +Mg ²⁺ ↔MgPO ₄ ⁻	$K_{MgPO_4^-} = \frac{a_{MgPO_4^-}}{a_{PO_4^{3-}} \cdot a_{Mg^{2+}}}$	4,35 x10 ⁻⁷	4,07 x10 ⁻⁷	3,74 x10 ⁻⁷	3,39 x10 ⁻⁷	3,04 x10 ⁻⁷	[Fritz, 1981]
(4.14)	OH ⁻ +Mg ²⁺ ↔MgOH ⁺	$K_{MgOH^+} = \frac{a_{MgOH^+}}{a_{OH^-} \cdot a_{Mg^{2+}}}$	2,98 x10 ⁻³	2,74 x10 ⁻³	2,58 x10 ⁻³	2,42 x10 ⁻³	2,25 x10 ⁻³	[Fritz, 1981]
(4.15)	H ⁺ +NH ₃ ↔NH ₄ ⁺	$K_{NH_4^+} = \frac{a_{NH_4^+}}{a_{H^+} \cdot a_{NH_3}}$	7,23 x10 ⁻²²	1,17 x10 ⁻²¹	1,79 x10 ⁻²¹	2,64 x10 ⁻²¹	3,79 x10 ⁻²¹	[Burns et Finlayson, 1982]
(4.16)	H ₂ O↔H ⁺ +OH ⁻	$K_W = a_{OH^-} \cdot a_{H^+}$	4,53 x10 ⁻¹⁵	6,8 x10 ⁻¹⁵	1,00 x10 ⁻¹⁴	1,45 x10 ⁻¹⁴	2,06 x10 ⁻¹⁴	[Barner et al,1978]

1.2. Modèle de coefficient d'activité

Dans le Tableau 3, a_i représente l'activité de chaque ion et complexe :

$$a_i = \lambda_i \times C_i \quad (4.17)$$

Dans cette expression, λ_i est le coefficient d'activité, tandis que C_i est la concentration de l'ion correspondant en mole/L.

Les coefficients d'activité sont calculés à partir de la forme modifiée de l'équation de Debye-Hückel proposée par Davies (Eq. 4.18a).

$$\log(\lambda_i) = -A_{DH} z_i^2 \left[\left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right) - 0.3\mu \right] \quad (4.18a)$$

$$A_{DH} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon k_B T}} \right)^3 \sqrt{\frac{\rho_0 N_A}{2}}$$

Avec :

μ : force ionique de la solution (mol/L)

z_i : charge de l'ion

e : charge d'un électron ($1,602177 \times 10^{-19}$ C)

ϵ : constante diélectrique du solvant ($\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$)

ϵ_r : constante diélectrique relative du solvant

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,854187 \times 10^{-12}$ F/m)

k_B : constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23}$ J/K)

T : température (K)

ρ_0 : densité du solvant (kg/m^3)

N_A : nombre d'Avogadro ($6,022136 \times 10^{23}$ mol⁻¹)

Dans cette expression, A_{DH} est la constante de Debye-Hückel, Elle prend une valeur de 0,493 (respectivement 0,499, 0,509 et 0,519) à 5, à 15, à 25 et à 35°C, respectivement [Mullin, 1993].

Le modèle de Davies ne s'applique que pour une force ionique de solution inférieure à 0,1 M [Barner et Schueerman, 1978], et ne tient pas compte des interactions à courte distance. Pour justifier sa validité dans le cadre de cette étude, nous avons procédé à deux calculs de la force ionique correspondant aux états initial et final. La force ionique est calculée comme suit :

$$\mu=0,5 ([Mg^{2+}] Z_i^2 + [PO_4^{3-}] Z_i^2 + [NH_4^+] Z_i^2 + [H_2PO_4^-] Z_i^2 + [HPO_4^{2-}] Z_i^2 + [MgOH^+] Z_i^2 + [MgOH^+] Z_i^2 + [MgH_2PO_4^+] Z_i^2 + [Cl^-] Z_i^2 + [Na^+] Z_i^2) \quad (4.18b)$$

Dans les conditions initiales pour une concentration :

$$[Mg^{2+}] = [PO_4^{3-}] = [NH_4^+] = 4 \text{ mM},$$

L'équation (4.18b) conduit à une valeur de la force ionique à 0,0159 M. En fin de la précipitation, la force ionique ne peut être qu'inférieure car du magnésium, du phosphate et de l'ammonium ont en partie précipité et ne sont plus présents en phase aqueuse. En conclusion, le modèle Debye-Hückel proposé par Davies est valable pour la gamme expérimentale explorée dans le cadre de ce travail.

1.3. Equations de bilans

Les différents bilans de matière dans la phase liquide incluent :

- un bilan matière pour le magnésium :

$$[Mg^{2+}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] + [MgOH^+] = Mg_{tot} - P_{tot} X \quad (4.19)$$

Dans cette expression, X est le taux de conversion molaire, défini par la relation décrite dans le chapitre 3 :

$$X = \frac{P_{tot} - P_{sol}}{P_{tot}} \quad (4.20)$$

Mg_{tot} , P_{tot} et P_{sol} correspondent respectivement à la quantité totale de magnésium, de phosphore et à la quantité de phosphore demeurant en solution.

- un bilan matière pour le phosphate :

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] = P_{tot}(1-X) \quad (4.21)$$

- un bilan matière pour l'ammonium :

$$[NH_3] + [NH_4^+] = NH_4^+_{Tot} - P_{Tot} X \quad (4.22)$$

- L'équation d'électroneutralité s'écrit:

$$[H^+] + [NH_4^+] + [MgH_2PO_4^+] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [MgOH^+] = [OH^-] + [Cl^-] + 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [MgPO_4^-], \quad (4.23)$$

Le modèle thermodynamique prend en compte 10 réactions équilibrées principales (équations 4.1, 4.8, à 4.16), trois équations de bilan matière pour le magnésium (équation 4.19), et l'ammonium (équation 4.22) et le phosphate (équation 4.21), et l'équation d'électroneutralité (équation 4.23). Le système d'équations obtenu est fortement non linéaire: sa résolution exige ainsi une bonne initialisation pour les concentrations des espèces aqueuses et pour le taux de conversion à l'équilibre quelle que soit la concentration initiale dans l'eau usée synthétique.

Le système d'équations comporte 13 inconnues (pour une concentration en sodium $[Na^+]$ et un K_{sp} connu) :

- Concentrations des ions à l'équilibre : $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[MgH_2PO_4^+]$, $[MgHPO_4]$, $[MgPO_4^-]$, $[MgOH^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[NH_3]$
- X à l'équilibre et pH final

Un objectif de l'étude consiste également à prendre en compte l'impact de la température sur les constantes d'équilibre pour toutes les réactions impliquées.

2 Stratégies de résolution numérique du modèle thermodynamique pour la struvite

L'initialisation du système constitue le verrou de la résolution numérique du modèle, Ce problème avait déjà été identifié lors des travaux menés précédemment sur la précipitation des phosphates de calcium, [Montastruc et al, 2004]. Ces difficultés proviennent de la grande disparité entre les valeurs numériques des constantes d'équilibre impliquées menant à un problème « mal conditionné ». Cette difficulté est accentuée par les ordres de grandeur faibles des concentrations et des constantes d'équilibre. Nous avons donc été conduits à tester différentes stratégies d'initialisation pour rendre la résolution faisable et robuste.

Les solutions envisagées pourront ainsi être transposées pour le traitement de problèmes similaires. Dans ces essais préliminaires, les calculs ont été effectués pour une température de 25°C pour laquelle les valeurs des constantes d'équilibre sont connues.

2.1. Résolution par une méthode de Newton-Raphson

Une manière classique de résoudre le système d'équations non linéaires est d'utiliser une méthode de Newton-Raphson. Cette approche a été traitée sous l'environnement de MATLAB (fonction `fsolve`). Une étape préliminaire consiste à considérer les concentrations des ions et les coefficients d'activité comme inconnus : on obtient alors un système de 16 équations non linéaires. Les variables ont été initialisées avec quelques valeurs expérimentales, mais cette méthode mène toujours à un échec car les valeurs initiales ne sont probablement pas assez proches de la solution finale.

Une autre possibilité consiste à réduire la taille du problème en substituant quelques variables afin d'identifier des variables d'optimisation avec des variables de processus, de sorte que la concentration ionique et les coefficients d'activité ne soient plus considérés comme variables. A cette fin, il est nécessaire dans un premier temps d'initialiser la force ionique en utilisant la valeur calculée pour les concentrations initiales. La force ionique est une somme pondérée qui reflète l'importance relative des quantités de magnésium, du phosphate, d'ammonium, de chlore et de sodium.

$$\mu_{\text{Init}} = 0,5 (4 [Mg_{\text{Tot}}] + 9 [PO_4_{\text{Tot}}] + [NH_4_{\text{Tot}}] + [Cl^-] + [Na^+]) \quad (4.24)$$

Les coefficients d'activité sont calculés grâce au modèle de Davies. Les inconnues du système sont réduites aux concentrations suivantes $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[NH_4^+]$, $[H^+]$ et au taux de conversion de phosphate, soit 5 inconnues au total et 5 équations. L'initialisation a été effectuée avec les valeurs correspondant aux sources expérimentales. Une fois de plus, la stratégie de solution mène à un échec, avec des concentrations s'échelonnant dans un domaine physique impraticable. Ici, la réduction du nombre d'inconnues induit une forte non linéarité des équations, rendant encore plus difficile leur résolution. Cette voie de résolution n'est donc pas adéquate.

2.2. Formulation par optimisation

Une autre possibilité consiste à résoudre le système d'équations comme un problème d'optimisation. Le critère d'optimisation est basé sur la minimisation d'une fonction multivariable

quadratique (la somme carrée des termes impliqués dans les équations : 4.2, 4.8 à 4.16 et 4.18 à 4.23). Dans ce cas, la fonction `fmincon` de MATLAB est utilisée. La méthode d'optimisation employée (Successive Quadratic Programming) est une méthode numérique déterministe nécessitant également une initialisation de bonne qualité. Cette méthode de résolution ne permet pas de résoudre le système d'équations. Ces expériences numériques ont démontré que le caractère fortement non linéaire du problème ainsi que les faibles valeurs des concentrations impliquées sont principalement responsables de ces échecs successifs. La substitution des inconnues doit être évitée car elle rend la résolution plus complexe. L'initialisation est donc la première difficulté à franchir pour la résolution du système d'équations.

2.3. Initialisation par Algorithme Génétique

Prenant en considération tous ces éléments, nous avons choisi de raisonner sur un ensemble de 13 équations dont le degré de non linéarité est le plus bas possible. Le système d'équations comporte 13 inconnues. On peut alors calculer les conditions qui correspondent à l'équilibre pour une concentration en sodium $[Na^+]$ et un K_{sp} connu, soit :

- Concentrations des ions à l'équilibre : $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[MgH_2PO_4^+]$, $[MgHPO_4]$, $[MgPO_4^-]$, $[MgOH^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[NH_3]$
- X à l'équilibre et un pH final

Ce problème sera référencé dans la suite « Problème 1 » et représente le système d'équations à résoudre pour l'évaluation du taux de conversion de la struvite.

En dépit de la « linéarisation » de la mise en équations, l'étape d'initialisation constitue toujours une difficulté. Pour trouver une solution initiale satisfaisante, nous avons alors choisi d'utiliser un algorithme génétique multicritère inclus dans la bibliothèque de MULTIGEN [Gomez et al, 2010], développée lors de travaux précédents. L'intérêt majeur d'utilisation de cette méthode est d'explorer de façon assez large l'espace de recherche, pour fournir ensuite à la méthode d'optimisation déterministe une solution initiale intéressante, évitant ainsi les échecs successifs: chaque équation du modèle est considérée comme un critère d'optimisation, et chaque inconnue, comme une variable d'optimisation. L'algorithme utilisé est NSGA II. Pour des raisons de simplification, on choisit de minimiser la somme des écarts quadratiques des fonctions du

modèle : il s'agit ici d'un problème d'optimisation monocritère. L'algorithme génétique permet de réduire la valeur du critère à environ 10^{-3} , pour une population de 100 individus sur 100 générations. Les valeurs obtenues grâce à l'algorithme génétique sont ensuite utilisées pour initialiser une méthode numérique de résolution (Newton Raphson) qui permet la résolution finale du système d'équation avec un écart quadratique de l'ordre de 10^{-15} .

2.3.1. Concepts principaux des Algorithmes Génétiques

Les Algorithmes Génétiques (AGs), dérivent de la découverte par les généticiens [Watson et Creek] dès la fin des années 1950, de la dépendance des individus envers la structure de leur code génétique et de l'évolution de ce code au cours des générations. Celle-ci a été formalisée plus tard par de nombreux numériciens, tels que [Holland, 1975 ; Goldberg, 1989].

Les algorithmes génétiques se sont directement inspirés du concept de sélection naturelle publié par Charles Darwin en 1859, à l'issue d'observations des différences morphologiques des cirripèdes (crustacé marin) et des pinsons des îles Galápagos. Il est aisé de constater l'efficacité de la sélection naturelle dans le monde vivant. S'il n'existe pas de preuve générale de leur efficacité, les algorithmes génétiques tirent leur puissance de mécanismes d'évolution naturelle comparables. Le vocabulaire employé, calqué sur celui de la génétique, comporte des termes tels que : individus (solutions potentielles), population, gènes (variables), chromosomes, parents, enfants, sélection, survie, croisement, mutation.

Les principes de critère d'adaptation énoncés par Darwin ont été transposés par [Holland, 1975], puis [Goldberg, 1989] à la résolution de problèmes d'optimisation. La population de solutions est alors soumise à une simulation de l'évolution des espèces : sélection, croisement et mutation.

En favorisant la survie des individus les plus aptes (les solutions les plus correctes), des individus meilleurs que ceux des générations précédentes peuvent apparaître. Le mécanisme d'encouragement des éléments les plus aptes (élitisme) a pour résultat de produire des générations successives de plus en plus adaptées à l'approche d'une solution optimale.

Les solutions-individus sont représentées par un codage numérique, ou génotype de façon univoque. Une fonction de décodage sert à évaluer la (ou les) fonction(s) objectif(s). Le codage représente le point fondamental des algorithmes génétiques, car d'une part, il doit permettre de pouvoir énumérer toutes les solutions comprises dans l'espace délimité par les contraintes inhérentes au problème posé, et d'autre part, tout individu engendré à partir des opérateurs

génétiques doit également respecter ces contraintes. C'est essentiellement le cas de l'opérateur de croisement, qui à partir de parents viables, peut engendrer des enfants monstrueux.

Dans un algorithme génétique on associe à chaque individu une fonction d'adaptation, ou force (fitness), pour chaque critère que la procédure tente d'optimiser. Dans le cas d'un problème de maximisation, cette fonction est tout simplement la fonction objectif considérée, alors que dans le cas d'un problème de minimisation, la fonction d'adaptation peut être définie par $C_{max}-f$, où C_{max} (respectivement f) représente la plus grande valeur de la fonction objectif calculée sur toute la population courante (respectivement la fonction objectif). Il a été montré que lorsque la sélection s'opère à partir de la fonction d'adaptation, alors la population tend à s'améliorer, d'après les travaux de [Bäck, 1997].

L'implémentation d'un algorithme génétique nécessite de fixer un certain nombre de paramètres et de procédures, qui sont déterminants sur leur efficacité.

- (i) Taille de la population,
- (ii) Génération de la population initiale (généralement de façon aléatoire),
- (iii) Taux de survie, i , e , le nombre d'individus survivants d'une génération à la suivante,
- (iv) Choix des individus survivants (on utilise fréquemment la roulette biaisée de Goldberg, 1989, ou la méthode de tournoi),
- (v) Taux et procédure de croisement (généralement, deux parents choisis aléatoirement dans la population courante génèrent deux enfants),
- (vi) Taux et procédure de mutation,
- (vii) Taux d'élitisme (un certain nombre de meilleurs individus de la population parents est intégré d'office dans la population enfants),
- (viii) Le nombre de clones tolérés pour un individu,
- (ix) Arrêt de la recherche : soit sur un nombre maximal de générations, soit lorsque les caractéristiques statistiques (moyenne et écart-type de la population) n'évoluent plus.

Le principe de fonctionnement des Algorithmes Génétiques est particulièrement adapté à l'utilisation de modèles de type « boîte noire », où seules les valeurs des critères et des contraintes sont examinées indépendamment de leur propriétés mathématiques. De plus, les

algorithmes génétiques sont aptes à traiter de façon satisfaisante les problèmes multicritères (adaptation à des contraintes diverses), ce qui renforce l'intérêt de leur utilisation.

Le principal avantage d'un AG par rapport à d'autres méthodes stochastiques est qu'il démarre à partir d'une population initiale aléatoire (solutions) et utilise seulement des valeurs numériques pour les variables et les critères d'optimisation. Cette propriété implique qu'il est possible d'atteindre la solution optimale sans avoir à définir une initialisation précise ou appropriée. En considérant le système d'équations (voir paragraphe 1.3) comme un problème d'optimisation où chaque équation représente un critère d'optimisation, il est nécessaire de le réduire au minimum. Cependant une résolution complète de cet ensemble d'équation avec un AG nécessite un temps de calcul informatique très important. Aussi l'AG est seulement employé ici pour se rapprocher de la solution. Cette approximation représente une initialisation robuste pour qu'une méthode de Newton-Raphson puisse résoudre rapidement le système d'équations.

Les Algorithmes Génétiques connaissent des applications diverses pour résoudre des problèmes d'optimisation complexes, par exemple le transport d'électricité [Abido, 2006] ou la conception de réseaux de chaînes d'approvisionnement [Altiparmak, 2006]. Un ouvrage a été consacré à des applications dans le domaine du Génie des Procédés aux techniques d'optimisation stochastique globale, notamment aux Algorithmes Génétiques [Rangaiah, 2009]. Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu un algorithme génétique multicritère.

2.3.2. Algorithmes Génétiques Multicritères

Les algorithmes génétiques, par leur parallélisme implicite, ont été identifiés comme des méthodes intéressantes d'optimisation multiobjectif pour l'obtention directe de solutions de compromis. Il en existe plusieurs variantes qui ne seront pas rappelées ici [Rangaiah, 2009].

L'algorithme génétique utilisé est une version modifiée de NSGA II (Non Dominated Sorting Genetic Algorithm) [DEB, 2002] inclus dans la bibliothèque de MULTIGEN [Gomez et al. (2008,2010)]. Cet algorithme est identifié dans la littérature dédiée comme un des plus performants. Une population initiale est générée aléatoirement, puis elle subit un tri par non domination. Chaque solution se voit affecter une force, ou rang, égal à son niveau de non domination (1 pour le meilleur niveau, 2 pour le niveau suivant, etc...). L'étape de reproduction (Figure 1) consiste en un tournoi binaire pour la sélection des parents. Deux individus de la

population sont choisis aléatoirement dans la population. Le tournoi est basé sur une comparaison de la domination sous contraintes des deux individus en utilisant les règles ci-après. Un individu A domine B si et seulement si l'une des conditions est vérifiée : 1/ A satisfait les contraintes et B non ; 2/ A et B ne satisfont pas les contraintes mais le degré de violation des contraintes de A est moins fort que celle de B ; 3/ A et B satisfont les contraintes et A domine B. Pour un individu, le degré de violation des contraintes est égal à la somme des valeurs de violation pour des contraintes écrites sous la forme suivante :

$$g(\mathbf{x},\mathbf{y}) \leq C_1 \Leftrightarrow \text{constr}_1(\mathbf{x},\mathbf{y}) = C_1 - g(\mathbf{x},\mathbf{y}) \geq 0$$

$$r(\mathbf{x},\mathbf{y}) < C_2 \Leftrightarrow \text{constr}_2(\mathbf{x},\mathbf{y}) = C_2 - r(\mathbf{x},\mathbf{y}) > 0$$

$$h(\mathbf{x},\mathbf{y}) = C_3 \Leftrightarrow \text{constr}_3(\mathbf{x},\mathbf{y}) = C_3 - h(\mathbf{x},\mathbf{y}) = 0$$

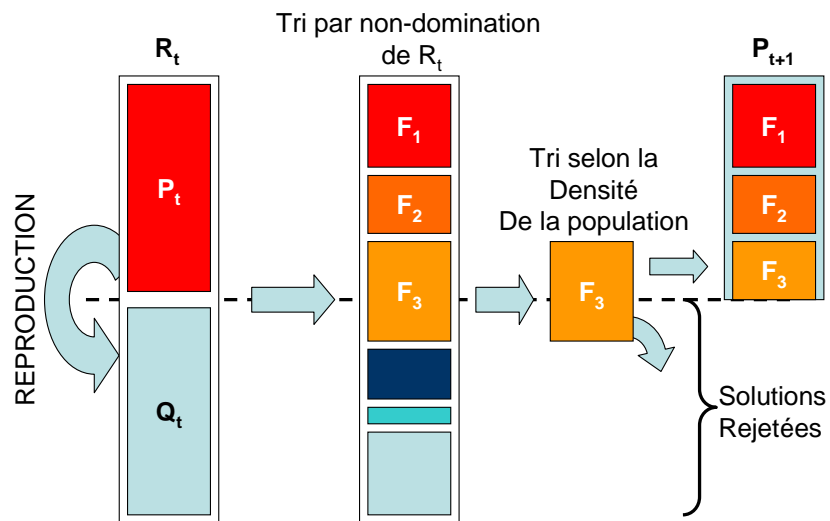


Figure 1: Principe de fonctionnement de l'algorithme NSGA II

Pour une génération t donnée, on crée $R_t = P_t \cup Q_t$, Q_t étant la population enfant de la population précédente P_t : R_t inclut les individus de P_t , ce qui assure le caractère élitiste de NSGA II. La population R_t contient $2N$ individus, R_t subit ensuite un tri par non domination : les individus sont regroupés dans des fronts de non domination tels que F_1 représente les individus de rang 1, F_2 les individus de rang 2, etc...

L'objectif suivant est de réduire le nombre d'individus de $2N$ (dans la population R_t) à une population P_{t+1} de taille N , Si la taille de F_1 est inférieure à N , alors tous les individus de F_1 sont conservés. Il en est de même pour les autres fronts dès lors que le nombre d'individus conservés ne dépasse pas la taille N , Si l'on prend l'exemple de la figure 3, le front F_2 est intégralement conservé mais la conservation du front F_3 va entraîner un dépassement de la taille N de la

population P_{t+1} . Il faut alors procéder à une sélection des individus de F_3 à conserver. NSGA II fait intervenir dans ce cas un mécanisme de préservation de la diversité de la population basé sur l'évaluation de la densité des individus autour de chaque solution, à travers une procédure de calcul de « distance de proximité ». Une faible valeur de la distance de « proximité » pour un individu correspond à un individu « bien entouré ». On procède alors à un tri décroissant (tournoi binaire, en général) selon cette distance de proximité pour retenir les individus du front F_3 et éliminer ainsi les individus des zones les plus denses. On complète de cette façon la population P_{t+1} . Les individus ayant des valeurs extrêmes pour les critères sont également préservés par ce mécanisme, permettant ainsi de conserver les bornes extérieures du front de Pareto.

À la fin de cette phase, la population P_{t+1} est créée. Puis une nouvelle population Q_{t+1} est générée par reproduction à partir de P_{t+1} . On poursuit itérativement la procédure décrite ci-dessus jusqu'au nombre maximal de générations fixé par l'utilisateur.

D'un point de vue général, cet algorithme permet de maintenir l'élitisme et la diversité sans ajouter de paramètres supplémentaires, tout en utilisant un algorithme séduisant par sa simplicité avec un minimum de paramètres de réglage.

L'initialisation ainsi obtenue par le solveur Newton-Raphson qui assure alors la résolution finale du système d'équation avec un écart quadratique d'environ 10^{-15} .

Les algorithmes génétiques sont utilisés pour l'initialisation du calcul du taux de conversion (paragraphe 3) et l'initialisation de la procédure de détermination du K_{sp} de la struvite (voir paragraphe 5).

3 Calcul du taux de conversion

Dans cette partie, l'objectif est de résoudre le système d'équilibre en fonction des concentrations initiales des ions et de la quantité initiale de NaOH. Ainsi, il est possible de calculer le pH et le taux de conversion de struvite pour une valeur de K_{sp} en fonction de la température.

Pour chaque itération de l'algorithme d'optimisation, et pour chaque point expérimental, les étapes suivantes sont effectuées (voir figure 2) :

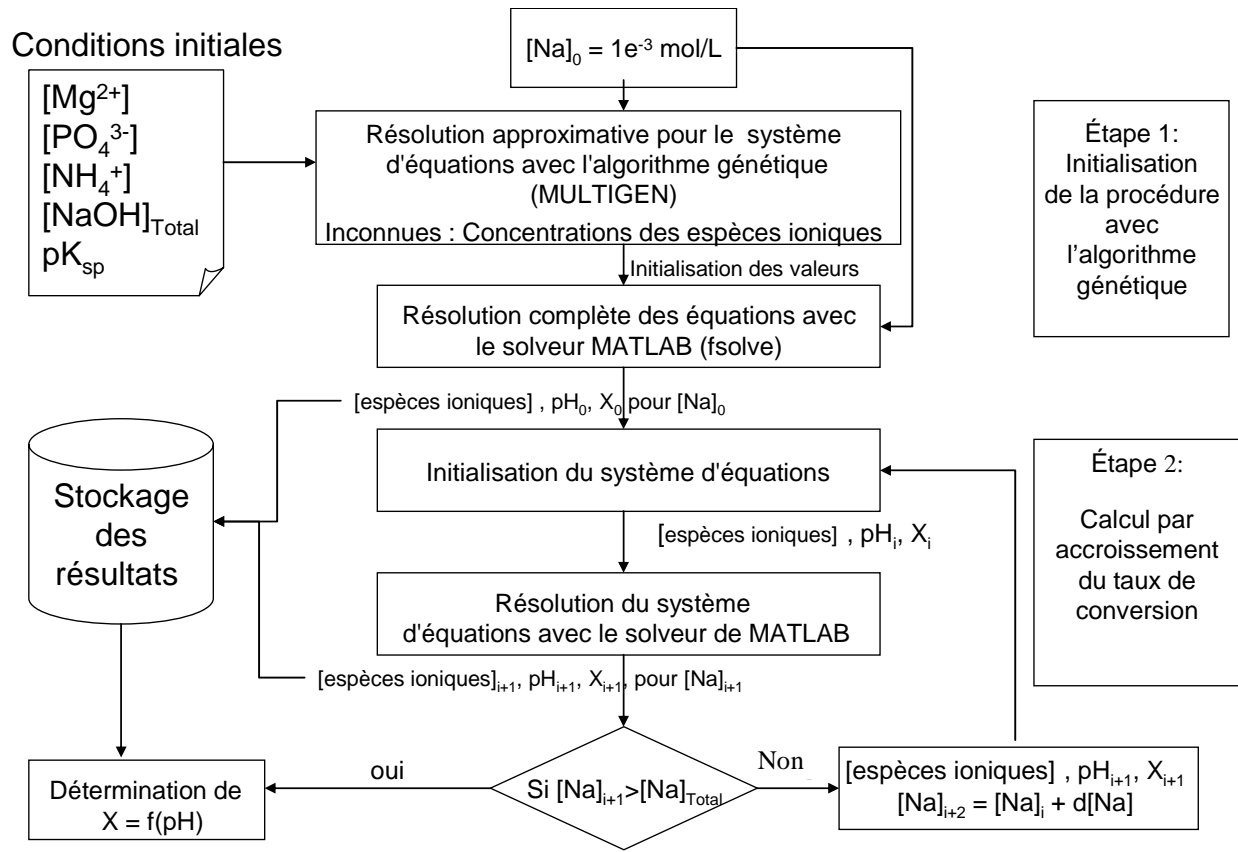


Figure 2 : Détermination de l'évolution du taux de conversion vs, pH pour la précipitation de la struvite

- Étape 1: initialisation des valeurs de $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[MgH_2PO_4^+]$, $[MgHPO_4]$, $[MgPO_4^-]$, $[MgOH^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[NH_3]$, $[Na^+]$, et du taux de conversion expérimental (X_{Exp}) obtenu à l'aide de l'algorithme génétique multiobjectif inclus dans la bibliothèque MULTIGEN. L'initialisation (voir Tableau 4) déterminée avec MULTIGEN pour une température de 15 °C sert à résoudre le système pour les températures de 15 à 35°C. La concentration initiale de Na est de 0,001 mol/L, Cette initialisation permet d'atteindre une valeur de 10^{-3} pour le critère de convergence du modèle.
- Étape 2: résolution du « Problème 1 » en utilisant le solveur numérique *fsolve*, avec le point d'initialisation donné par le l'algorithme génétique multiobjectif. Le taux de conversion calculé « X_{Mod} » est obtenu pour chaque point expérimental.

Tableau 4 : Exemple de valeurs d'initialisation pour le calcul du taux de conversion, concentration en mol/L

$[Mg^{2+}]$	$4,568 \times 10^{-5}$
$[PO_4^{3-}]$	$2,266 \times 10^{-5}$
$[NH_4^+]$	$3,852 \times 10^{-3}$
$[H_2PO_4^-]$	$2,109 \times 10^{-8}$
$[HPO_4^{2-}]$	$2,585 \times 10^{-4}$
$[MgOH^+]$	$9,451 \times 10^{-5}$
$[H_3PO_4]$	$5,983 \times 10^{-8}$
$[NH_3]$	$3,720 \times 10^{-13}$
$[MgPO_4^-]$	$7,078 \times 10^{-4}$
$[MgHPO_4]$	$5,273 \times 10^{-6}$
$[MgH_2PO_4^+]$	$2,858 \times 10^{-3}$
pH	11,12
X	$3,690 \times 10^{-2}$

- Calcul du critère d'optimisation : le problème est formulé comme un problème d'optimisation avec l'Eq. 4.25 comme fonction objectif, pour chaque point expérimental.

$$Min(f): f = \sum_{i=1}^{N_Exp} \frac{X_{Mod}^i - X_{Exp}^i}{X_{Exp}^i} \quad (4.25)$$

Où : N_Exp : nombre d'expériences

X_{Mod}^i : Taux de conversion calculé par le modèle

X_{Exp}^i : Taux de conversion expérimental

Un algorithme SQP classique (Successive Quadratic Programming) de l'environnement MATLAB a été utilisé.

Les données d'entrée nécessaires, pour résoudre le « Problème 1 » sont les suivantes :

- $[Mg]_{Total}$: Concentration en Mg dans la solution traitée (mole/l)
- $[NH_4]_{Total}$: Concentration NH_4 dans la solution traitée (mole/l)
- $[PO_4]_{Total}$: Concentration de PO_4 dans la solution traitée (mole/l)
- $[NaOH]_{Total}$: Concentration initiale en NaOH avant la précipitation (mole/l)

- T : température du milieu (°C)

- Ksp (T) : produit de solubilité de la struvite à une température donnée,

Les concentrations $[Mg]_{Total}$, $[NH_4]_{Total}$, et le $[PO_4]_{Total}$ reflètent différentes valeurs pour la composition de l'effluent. En outre, différents rapports molaires en $[Mg]_{Total} : [NH_4]_{Total} : [PO_4]_{Total}$ peuvent être pris en considération dans ce modèle.

Ce point de départ est utilisé comme initialisation pour calculer un nouvel équilibre correspondant à une concentration $[Na^+]_1 = [Na^+]_0 + d[Na^+]$. Ce calcul ne nécessite aucune initialisation supplémentaire par algorithme génétique : un solveur numérique (SQP) permet de calculer directement un nouvel équilibre pour une concentration $[Na^+]$ légèrement supérieure à la précédente. Le second point devient alors la valeur initiale du point suivant, en utilisant un pas fixe $d[Na^+] = 10^{-5}$ par exemple. Le solveur est utilisé itérativement jusqu'à que la concentration totale en sodium soit atteinte. La courbe $X = f(pH)$ est construite par calcul successif des équilibres (Figure 2) pour aboutir au taux de conversion final pour une concentration en soude initiale donnée. Le modèle permet également de connaître la composition du milieu en fonction du pH (Figure 3).

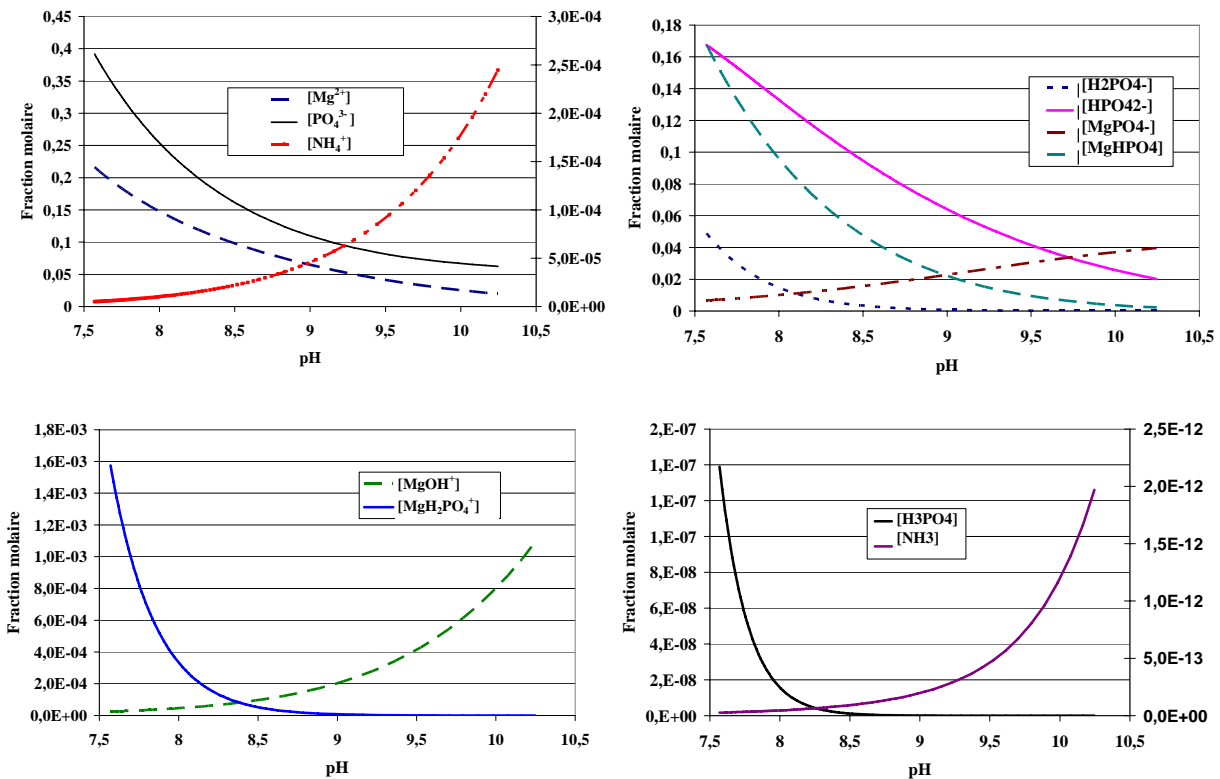


Figure 3 : Fraction molaire des espèces en solution calculées par le modèle en fonction du pH

4 Calcul de la sursaturation lors de la précipitation de la struvite

Le calcul de la sursaturation au cours de la précipitation est nécessaire à la détermination de la vitesse de croissance des cristaux de struvite. Il est nécessaire de déterminer la sursaturation absolue pour déterminer la vitesse de croissance (détaillée dans le chapitre 5) dont la définition est la suivante :

$$s = \left(a_{Mg} \cdot a_{PO_4} \cdot a_{NH_4}\right)^{\frac{1}{3}} - K_{sp}^{\frac{1}{3}} \quad (4.26)$$

La notion de sursaturation définit un écart de l'état du système à un temps t par rapport à l'équilibre thermodynamique. Il est nécessaire de déterminer les concentrations des espèces Mg^{2+} , PO_4^{3-} et NH_4^+ alors que l'équilibre n'est pas encore atteint et que la précipitation de la struvite n'est pas encore terminée. Ainsi, il est nécessaire de modifier le problème en se fixant différentes valeurs de taux de conversion allant d'une valeur nulle à la valeur trouvée préalablement. Cette création d'un état de non équilibre numérique conduit à résoudre un système d'équations similaires à celui du paragraphe 3.

Les équations 4.8 à 4.16 doivent être utilisées car il s'agit des équilibres qui entraînent la disparition des ions Mg^{2+} , PO_4^{3-} et NH_4^+ introduits initialement dans la solution. Les bilans matière pour le magnésium, phosphate et ammonium (équations 4.19, 4.21 et 4.22) doivent être conservées car il faut tenir compte de la quantité de struvite précipité. L'équation d'électroneutralité (4.23) est également conservée car la solution est neutre à tout moment. On obtient ainsi un système de 12 équations.

Le système d'équations comporte 13 inconnues (pour concentration en sodium $[Na^+]$ et un K_{sp} connu) :

- Concentrations des ions à l'équilibre : $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[MgH_2PO_4^+]$, $[MgHPO_4]$, $[MgPO_4^-]$, $[MgOH^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[NH_3]$
- X à l'équilibre et pH final

Ce système d'équations possède une inconnue de trop qu'il faudra fixer. Le taux de conversion de la struvite doit être fixé car l'évolution de la sursaturation dépend directement de la quantité de

struvite formée. Il faut alors fournir le taux de conversion à équilibre correspondant aux conditions opératoires pour lequel on souhaite connaître la sursaturation.

La procédure de résolution du système d'équation (représentée sur la Figure 4) est inspirée de celle qui permet de calculer le taux de conversion en fonction du pH (voir paragraphe 3).

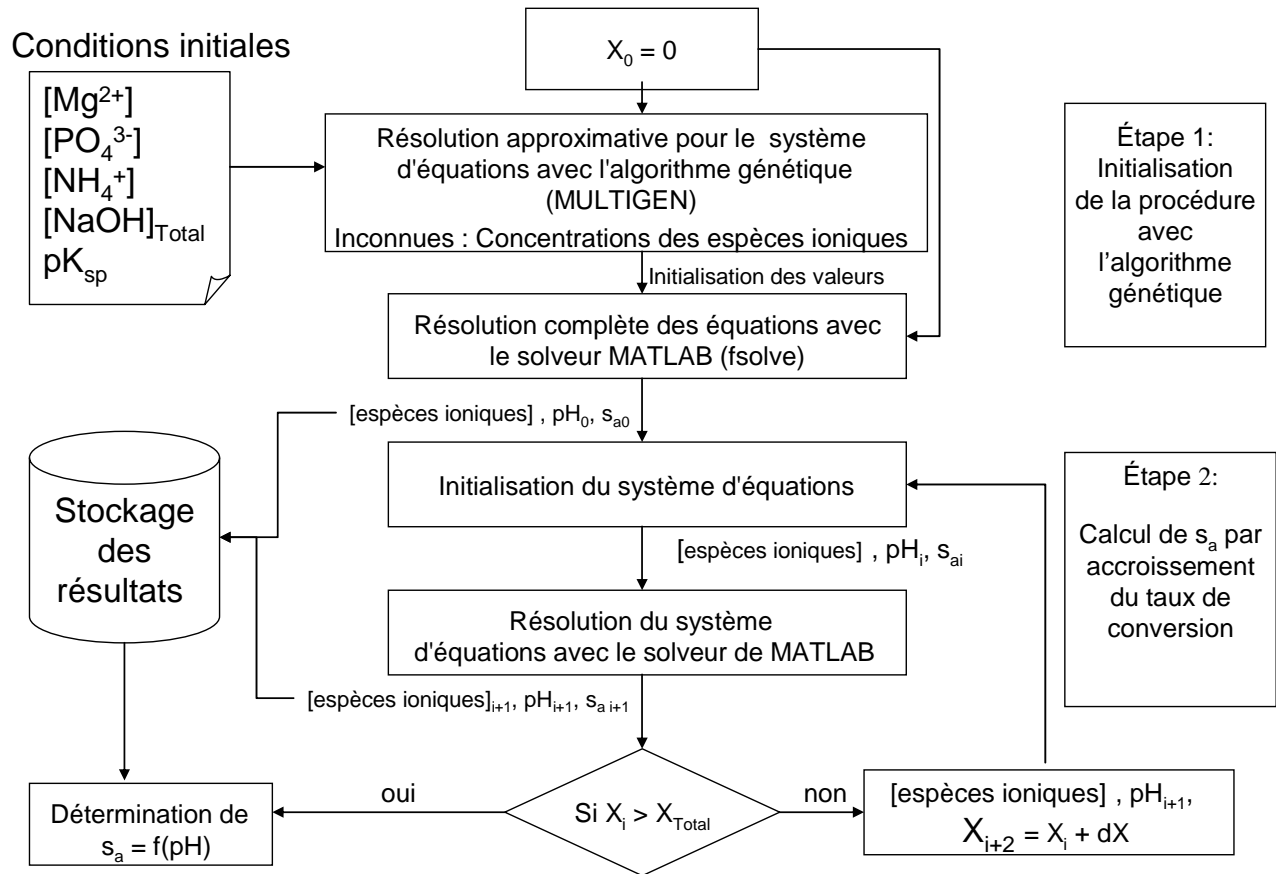


Figure 4: Détermination de l'évolution de la sursaturation absolue en fonction du pH pour la précipitation de la struvite

Les concentrations $[Mg]_{Total}$, $[NH_4]_{Total}$, et $[PO_4]_{Total}$ sont les concentrations initiales de la solution et différents rapports molaires en $[Mg]_{Total} : [NH_4]_{Total} : [PO_4]_{Total}$ peuvent être pris en considération dans ce modèle.

Une première étape d'initialisation du système d'équation grâce à un algorithme génétique, pour un taux de conversion $X_0 = 0$.

Ce point de départ est utilisé comme initialisation pour calculer la sursaturation absolue pour un taux de conversion $X_1 = X_0 + d[X^+]$. Ce calcul ne nécessite aucune initialisation supplémentaire

par algorithme génétique : un solveur numérique *fsolve* permet de résoudre le système d'équations. Le second point devient alors la valeur initiale du point suivant, en utilisant un pas fixe $dX = 10^{-3}$ par exemple. Le solveur est utilisé itérativement jusqu'à que le taux de conversion à l'équilibre soit atteint. La courbe d'évolution de la sursaturation $s = f(pH)$ est construite par calcul successif.

5 Détermination de K_{sp} à différentes températures

La procédure décrite dans le paragraphe 3 est alors incluse dans une seconde boucle d'optimisation permettant de déterminer les valeurs de K_{sp} pour différentes températures, en utilisant une stratégie hybride combinant les résultats expérimentaux avec une approche de modélisation. Cette stratégie générale est proposée sur la Figure 5.

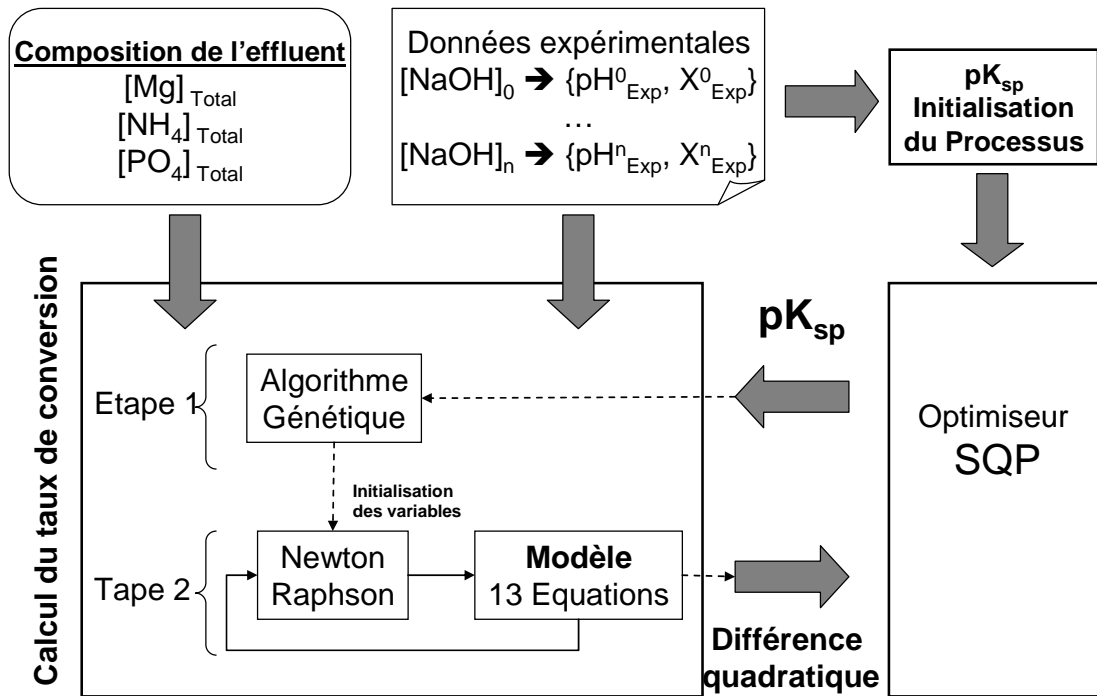


Figure 5 : Procédé de calcul du pK_{sp} pour la struvite combinant approche des résultats expérimentaux avec ceux du modèle

5.1. Initialisation de pKsp et des concentrations des espèces ioniques.

La procédure de calcul de Ksp (voir Figure 5) nécessite une initialisation de la valeur de Ksp. Dans ce paragraphe, le taux de conversion X et le pH final à l'équilibre sont considérés comme des valeurs déterminées expérimentalement (alors que dans le paragraphe précédent, on a supposé que Ksp est connu).

La première étape consiste à initialiser le modèle (Eq, 4.2, 4.7 à 4.15, et 4.18 à 4.22) en utilisant l'algorithme génétique déjà mentionné [Gomez et al, 2010] pour chaque point expérimental.

En utilisant le pH final et le taux de conversion X comme données d'entrée, les 13 inconnues de ce problème sont :

- les concentrations des ions à l'équilibre : $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[MgH_2PO_4^+]$, $[MgHPO_4]$, $[MgPO_4^-]$, $[MgOH^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[NH_3]$
- Ksp et $[Na^+]$
- le critère d'optimisation utilisé est l'équation 4.25.

L'algorithme génétique est employé pour chaque point expérimental pour approcher la solution du modèle. Cette solution approximative permet d'initialiser et résoudre plus rigoureusement le modèle thermochimique avec la méthode de Newton-Raphson appliquée dans l'environnement Matlab (fonction fsolve).

A titre d'exemple, les valeurs d'initialisation pour des points expérimentaux à 25°C sont disponibles dans le Tableau 5, pour les conditions suivantes :

$$[NH_4^+]_{\text{Initiale}} = [Mg^{2+}]_{\text{Initiale}} = i [PO_4^{3-}]_{\text{Initiale}} = 4 \text{ mM},$$

Il est à noter que des valeurs différentes sont obtenues pour le Ksp ceci est dû aux incertitudes expérimentales. La valeur moyenne de Ksp est alors utilisée pour initialiser la boucle d'optimisation de la procédure de détermination de Ksp, (c'est à dire, 13,11 à 25°C).

Ces valeurs d'initialisation, et en particulier, les concentrations des espèces ioniques sont utilisées dans la deuxième étape de la procédure de détermination de Ksp.

Tableau 5 : Exemple de valeurs d'initialisation pour l'étape 1 de la procédure de détermination de Ksp

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
pH (équilibre)	7,77	7,91	8,37	9,25
X (Taux de conversion)	0,16	0,36	0,57	0,73
Concentration (mol/L)				
$[Mg^{2+}]$	$1,874 \times 10^{-3}$	$1,498 \times 10^{-3}$	$1,052 \times 10^{-3}$	$5,722 \times 10^{-4}$
$[PO_4^{3-}]$	$7,289 \times 10^{-8}$	$8,172 \times 10^{-8}$	$1,737 \times 10^{-7}$	$7,203 \times 10^{-7}$
$[NH_4^+]$	$3,349 \times 10^{-3}$	$2,538 \times 10^{-3}$	$1,717 \times 10^{-3}$	$1,066 \times 10^{-3}$
$[H_2PO_4^-]$	$2,936 \times 10^{-4}$	$1,798 \times 10^{-4}$	$4,829 \times 10^{-5}$	$3,691 \times 10^{-6}$
$[HPO_4^{2-}]$	$1,580 \times 10^{-3}$	$1,318 \times 10^{-3}$	$1,004 \times 10^{-3}$	$5,710 \times 10^{-4}$
$[MgOH^+]$	$3,359 \times 10^{-7}$	$3,740 \times 10^{-7}$	$7,661 \times 10^{-7}$	$3,203 \times 10^{-6}$
$[H_3PO_4]$	$5,975 \times 10^{-10}$	$2,662 \times 10^{-10}$	$2,492 \times 10^{-11}$	$2,527 \times 10^{-13}$
$[NH_3]$	$3,538 \times 10^{-16}$	$3,700 \times 10^{-16}$	$7,215 \times 10^{-16}$	$3,398 \times 10^{-15}$
$[MgPO_4^-]$	$8,612 \times 10^{-5}$	$8,144 \times 10^{-5}$	$1,299 \times 10^{-4}$	$3,170 \times 10^{-4}$
$[MgHPO_4]$	$1,381 \times 10^{-3}$	$9,544 \times 10^{-4}$	$5,334 \times 10^{-4}$	$1,738 \times 10^{-4}$
$[MgH_2PO_4^+]$	$8,184 \times 10^{-6}$	$4,080 \times 10^{-6}$	$7,866 \times 10^{-7}$	$3,358 \times 10^{-8}$
$[Na^+]$	$4,436 \times 10^{-3}$	$5,361 \times 10^{-3}$	$6,367 \times 10^{-3}$	$7,269 \times 10^{-3}$
Ksp	$8,475 \times 10^{-14}$	$6,128 \times 10^{-14}$	$6,684 \times 10^{-14}$	$1,026 \times 10^{-13}$
pKsp	13,07	13,21	13,17	12,98
pKsp initialisation (Valeur moyenne)	13,11			

5.2. Résolution rigoureuse du modèle pour la détermination de Ksp

La seconde étape est basée sur une résolution du modèle incluse dans une procédure d'optimisation où Ksp est la variable d'optimisation, et le critère de l'optimisation est celui présenté dans la relation l'Eq. 4.25. Ce critère mesure la différence entre les valeurs expérimentales et le modèle, et sa minimisation permet d'identifier la valeur de Ksp pour laquelle

le modèle est le plus proche de la réalité. Dans la pratique, le taux de conversion obtenu par la résolution de modèle est comparé au taux de conversion expérimental pour une valeur du pH à l'équilibre donné.

Les valeurs d'initialisation, obtenues lors de l'étape 1, sont maintenant employées pour résoudre plus rigoureusement le système d'équations, avec une méthode de Newton-Raphson (fonction *fsolve* dans Matlab).

Pour une température donnée, les données suivantes sont nécessaires pour chaque série de points expérimentaux :

- plusieurs couples du taux de conversion (X) et pH à l'équilibre,
- les concentrations initiales de $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$ et $[PO_4^{3-}]$,

Le modèle (Eq. 4.2, 4.7 à 4.15, et 4.18 à 4.22) permet de représenter l'état à l'équilibre en utilisant le pH final pour chaque expérience et une valeur connue de Ksp comme données d'entrée. Les 13 inconnues de ce système d'équations sont :

- les concentrations des ions à l'équilibre: $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$, $[MgH_2PO_4^+]$, $[MgHPO_4]$, $[MgPO_4^-]$, $[MgOH^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[NH_3]$,
- X à l'équilibre et $[Na^+]$,

Ce type de problème sera appelé « Problème 2 ».

En considérant à présent cet ensemble d'inconnues, les valeurs d'initialisation exigées par la méthode de Newton-Raphson sont, pour chaque expérience, les concentrations ioniques obtenues pendant l'étape 2 (voir par exemple, les valeurs présentées dans le Tableau 6 pour une température de 25°C), la valeur expérimentale du taux de conversion (X) et la concentration initiale de soude $[Na^+]$.

La résolution du modèle fournit une valeur de taux de conversion correspondant à chaque Ksp calculé par la procédure d'optimisation. L'optimiseur SQP minimise (Eq. 4.25) la différence globale entre le taux de conversion calculé par le modèle et les valeurs expérimentales.

Pour l'exemple expérimental proposé dans le paragraphe 5 (voir le Tableau 5), la valeur finale du pKsp à la fin de la procédure d'optimisation est de 13,17 à 25°C.

5.3. Validation de modèle avec les valeurs de pKsp à différentes températures

Dans ce paragraphe, l'effet de la température sur le Ksp de la struvite et sur le taux de conversion du phosphate dans la gamme de température 15°C - 35°C est étudié en utilisant la stratégie déjà présentée. Comme il a été indiqué dans le paragraphe 5, les valeurs expérimentales du taux de conversion (Tableau 6) ont été utilisées pour calculer le pKsp moyen de la struvite pour chaque température. La mesure de l'erreur sur le pKsp de la struvite a été calculée par la méthode de propagation d'erreur [Goodman, 1960]. Cette procédure comporte quatre étapes et prend en considération la propagation d'erreurs provenant du modèle et des expériences.

Tableau 6 : Valeurs expérimentales du taux de conversion pour plusieurs températures (répétées 3 fois)

	Expérience 1			Expérience 2		Expérience 3	
	pH Initial	pH Final	Taux de conversion du phosphate	pH Final	Taux de conversion du phosphate	pH Final	Taux de conversion du phosphate
T=15°C	8,5	7,77	0,11	7,60	0,13	7,62	0,12
	9	7,91	0,32	7,71	0,35	7,71	0,35
	9,5	8,37	0,62	8,06	0,55	8,06	0,55
	10	9,25	0,73	8,98	0,73	9,1	0,72
T=20°C	8,5	7,72	0,18	7,74	0,17	7,77	0,17
	9	7,85	0,37	7,83	0,38	7,88	0,37
	9,5	8,26	0,56	8,26	0,56	8,25	0,57
	10	9,13	0,73	9,15	0,72	9,15	0,74
T=25°C	8,5	7,77	0,15	7,72	0,16	7,71	0,17
	9	7,91	0,36	7,85	0,37	7,81	0,36
	9,5	8,37	0,58	8,32	0,58	8,32	0,56
	10	9,25	0,74	9,29	0,73	9,21	0,73
T=30°C	8,5	7,89	0,15	7,87	0,16	7,84	0,16
	9	8,05	0,34	8,05	0,34	8,01	0,35
	9,5	8,61	0,49	8,55	0,56	8,52	0,55
	10	9,35	0,65	9,35	0,65	9,33	0,66
T=35°C	8,5	7,97	0,31	7,96	0,34	7,92	0,35
	9	8,15	0,47	8,13	0,44	8,11	0,45
	9,5	8,82	0,64	8,89	0,60	8,86	0,60
	10	9,48	0,70	9,47	0,70	9,44	0,71

- À partir d'un pH initial (chaque expérience est répétée trois fois comme cela a été présenté dans le Tableau 6), le pH moyen YI et le taux de conversion moyens XI ont été calculés. La procédure est illustrée sur la Figure 6 : quatre valeurs initiales du pH (8,5, 9, 9,5, 10) sont utilisées (Tableau 6). La valeur moyenne de pKsp (valeur Z sur la Figure 6) est alors calculée en utilisant le modèle thermodynamique.

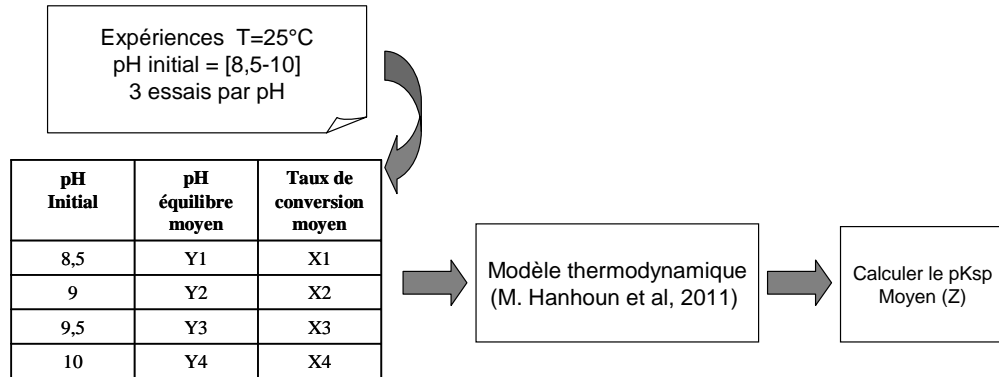
- La 2^{ème} étape consiste à déterminer l'écart type sur le pH (YI) et le taux de conversion (XI) qui représente le degré d'incertitude des expériences.

- La 3^{ème} étape consiste à propager l'incertitude sur le pH et le taux de conversion, en se basant sur les valeurs moyennes du pH et du taux de conversion. L'effet de l'incertitude est reproduit en ajoutant la valeur de l'écart type associé.

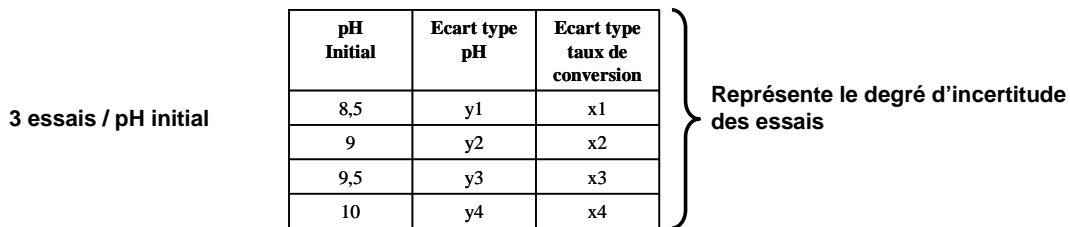
- La 4^{ème} étape consiste à propager l'incertitude sur le pH et le taux de conversion pour chaque valeur du pH et du taux de conversion moyens ; la valeur de l'écart-type associé est alternativement ajoutée et le pKsp moyen (Z_i) est calculé. Par exemple, la première valeur Z_1 est calculée pour la série de données (Y_1+y_1 , X_1 , Y_2 , X_2 , Y_3 , X_3 , Y_4 , X_4), le deuxième Z_2 est calculé pour la série de données (Y_1 , X_1+x_1 , Y_2 , X_2 , Y_3 , X_3 , Y_4 , X_4) et le dernier Z_8 est calculée pour la série de données (Y_1 , X_1 , Y_2 , X_2 , Y_3 , X_3 , Y_4 , X_4+x_4),

- Le pKsp associé est alors calculé, ainsi que l'écart-type.

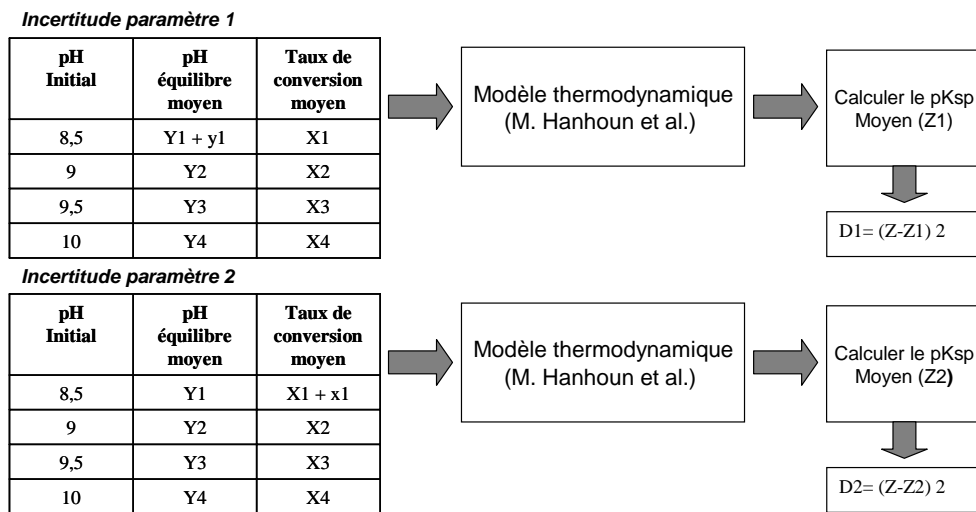
Etape 1: calcul du pksp moyen



Etape 2: calcul de l'écart type de pH et X



Etape 3: propagation de l'incertitude sur le pH et X



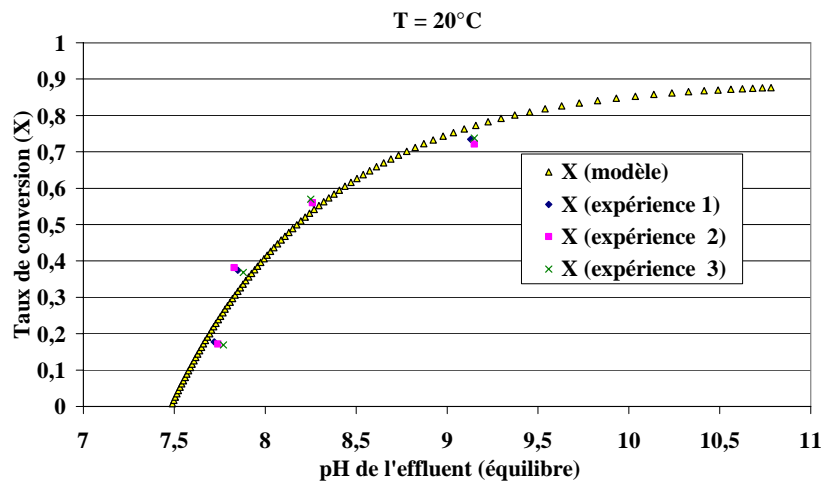
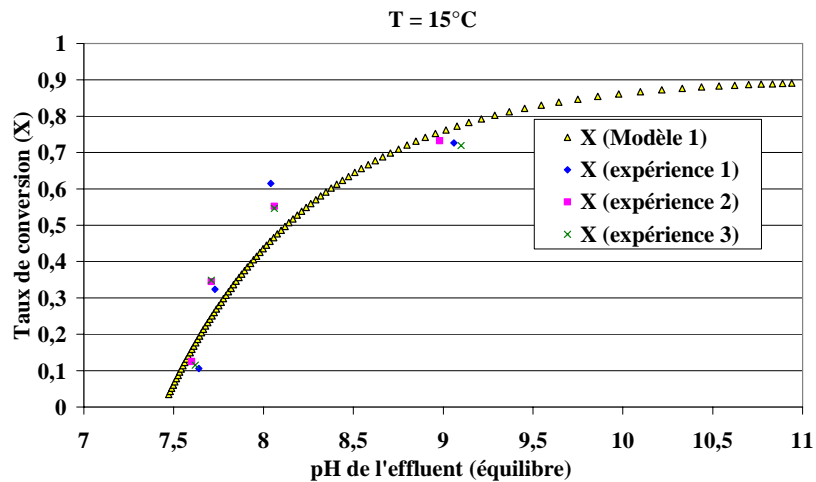
Etape 4: calcul de l'écart type du pKsp

$$\text{Ecart type pKsp } (\sigma_{pKsp}) = \sqrt{(Z-Z1)^2 + (Z-Z2)^2 + \dots + (Z-Z8)^2}$$

$$pKsp = pKsp_{Moyen} \pm \sigma_{pKsp}$$

Figure 6: Procédure de calcul de l'écart type sur le pKsp

Les valeurs calculées de pK_{sp} ont été ensuite utilisées pour prévoir le taux de conversion en fonction du pH à l'équilibre. Les valeurs calculées et expérimentales (Tableau 6) pour chaque température sont reportées sur la Figure 7. Le taux de conversion le plus élevé est obtenu à 15°C, On constate que le taux de conversion diminue lorsque la température augmente, excepté à 35°C où le taux de conversion est plus important qu'à 30°C, phénomène déjà observé par [Bhuiyan et al, 2007]. La valeur du pK_{sp} calculée et les incertitudes sont présentées dans le Tableau 7.



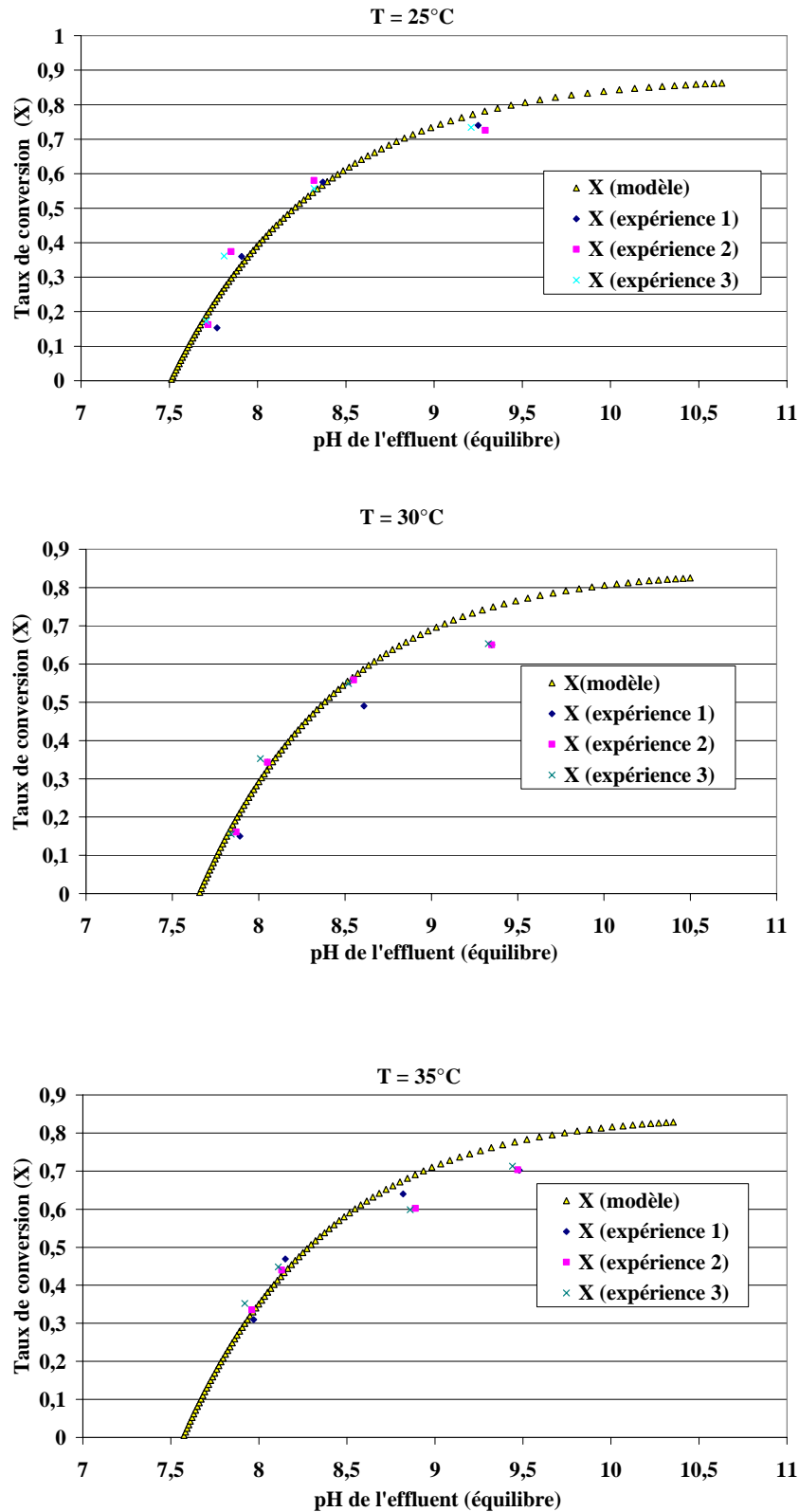


Figure 7 : Comparaison modèle – expérience pour le taux de conversion de la struvite en fonction du pH de l’effluent

Tableau 7 : Comparaison du pK_{sp} expérimental avec la littérature

Température (°C)	pK _{sp}				
	[Hanhoun et al, 2011]	[Bhuiyan et al, 2007]	[Babic-Ivanbic et al, 1998]	[Aage et al, 1997]	[Burn et Finlayson, 1982]
15	13,29 (±0,02)	14,04 (±0,03)		13,27	
20	13,22 (±0,02)	13,69 (±0,02)			
25	13,17 (±0,01)	13,36 (±0,07)	13,36	12,93	13,12 (±0,05)
30	13,00 (±0,04)	13,16 (±0,05)		12,80	
35	13,08 (±0,06)	13,20 (±0,03)			12,97 (±0,03)
37			13,27		
40				12,52	

La Figure 8 compare les valeurs de pK_{sp} déterminées dans ce travail et celles issues de la littérature dédiée. La valeur de pK_{sp} de la struvite diminue avec la température jusqu'à environ 30°C, puis augmente. Ce résultat est en accord avec les travaux de [Bhuiyan et al, 2007] : dans cette étude, des coefficients d'activité ont été calculés en utilisant l'approximation de Guntelburg du modèle de Debye-Hückel). Les constantes d'équilibre utilisées par [Bhuiyan et al, 2007] pour le calcul, sont disponibles à 25°C. Ces valeurs ont été utilisées pour le calcul de pK_{sp} pour les températures de 10 à 60°C.

Le pK_{sp} diminue de 13,27 à 12,52 entre 15 et 40°C [Aage et al, 1997]. Ces auteurs ont employé un modèle simplifié impliquant 4 équilibres seulement (NH_4^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$) en plus de l'équation de l'équilibre de formation de la struvite. Ils considèrent également une formulation simplifiée de Debye-Hückel pour le calcul de coefficient d'activité. Les constantes d'équilibre utilisées dans ces calculs étaient disponibles à 25°C.

[Burn et Finlayson, 1982] ont observé une tendance semblable : le pK_{sp} diminue de 13,12 à 12,97 lorsque la température augmente de 25°C et à 35°C. [Burn et Finlayson, 1982] emploient un code informatique Les coefficients d'activité ont été calculés selon la loi de Debye-Hückel modifiée par Davies. Les constantes d'équilibre utilisées dans ces calculs sont disponibles seulement pour 38°C. Ces valeurs ont été utilisées pour le calcul de pK_{sp} pour chacune des 4 températures (25, 35, 38, 45°C). Les valeurs de solubilité pour chaque température utilisent le

pKsp moyen calculé pour 30 expériences obtenues pour une gamme de pH comprises entre 6,8 et 7,5.

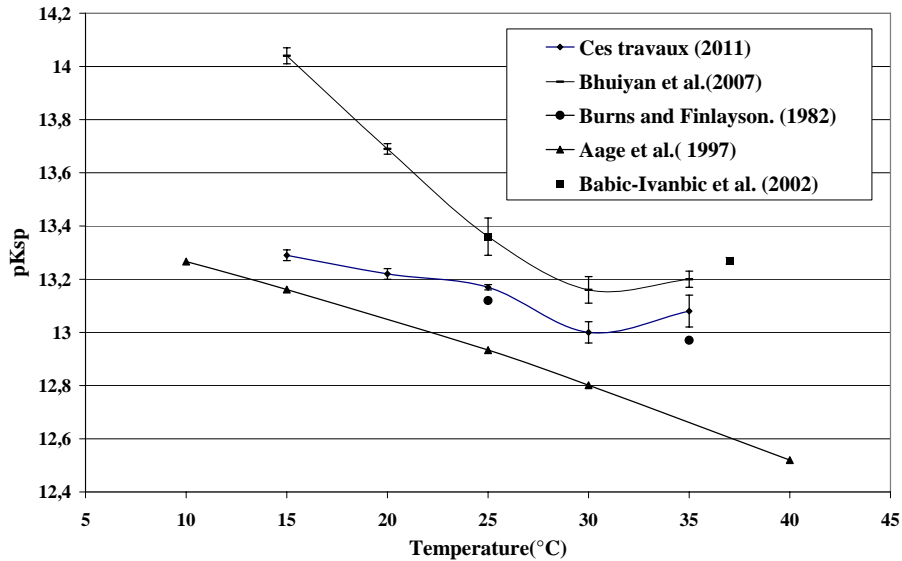


Figure 8 : Comparaison des valeurs de pKsp de nos travaux avec les valeurs de la littérature

Des résultats similaires ont été obtenus dans cette étude : le pKsp varie entre 13,17 ($\pm 0,01$) à 25°C et 13,08 ($\pm 0,06$) à 35°C comme indiqué dans le Tableau 7. La Figure 8 montre une valeur minimum du pKsp à 30°C pour ces travaux : [Bhuiyan et al, 2007 ; Babic-Ivanbic et al, 1998], confirment cette valeur minimum, contrairement à [Aage et al, 1997] et [Burns et Finlayson, 1982]. Il convient de préciser que l'écart entre les résultats de cette étude et celle de [Bhuiyan et al, 2007] augmente quand la température diminue. Il n'est pas simple d'expliquer la raison de cette écart mais on peut avancer que l'équation de Van't Hoff, utilisée pour le calcul de pKsp par [Bhuiyan et al, 2007], peut être la source de ces différences. L'équation de Van't Hoff considère qu'il n'y a aucun impact de variation d'entropie produit par l'équilibre, contrairement à nos travaux (voir équation 4.3).

6 Conclusions

Un modèle thermodynamique du système (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}) a été développé, basé sur des réactions d'équilibre identifiées dans la bibliographie. La littérature permet d'accéder aux constantes d'équilibre à 25°C, mais peu de données sont disponibles à d'autres températures. Une première étape a consisté à développer un modèle prenant en compte la température pour chaque constante d'équilibre en utilisant l'équation d'énergie libre des réactions impliquées. Les équations additionnelles impliquent le taux de conversion du phosphate et l'électroneutralité de la solution. Une deuxième étape a consisté à déterminer la valeur de la constante de précipitation de la struvite en fonction de la température à partir de données expérimentales. Un algorithme de calcul de la constante d'équilibre a été développé pour lequel il faut fournir les concentrations de la solution initiale, la température ainsi que l'ensemble des couples de valeurs {taux de conversion, pH à l'équilibre}. Cet algorithme est basé sur une procédure de résolution hybride, en couplant un algorithme génétique (NSGA II) et un solveur numérique (Newton Raphson) pour garantir la robustesse du calcul.

Enfin, un algorithme de prédiction de l'équilibre de précipitation de la struvite a été développé pour déterminer le taux de conversion et le pH final d'une eau polluée à traiter, en fournissant comme paramètres d'entrée composition, température et quantité de soude ajoutée initialement. Son utilisation a mis en évidence un taux de conversion minimum du phosphate pour une température de 30°C, lié à une valeur minimale du pK_{sp} . En conclusion, ce chapitre a présenté une modélisation thermodynamique et les solutions algorithmiques associées pour déterminer K_{sp} et prévoir l'état d'une solution à l'équilibre pour le système (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}). Les résultats obtenus montrent à ce stade que le pH apparaît comme un paramètre clé pour le contrôle du procédé.

CHAPITRE 5

Modélisation de la nucléation et de la croissance de struvite par bilan de population

Introduction

Le rendement théorique maximal d'une précipitation peut être obtenu en fonction des conditions opératoires, à partir des données d'équilibre des différentes espèces susceptibles de précipiter. Le développement d'un modèle thermodynamique est donc nécessaire et permet de prédire la quantité de produit précipité: ce travail a été réalisé dans le chapitre 4.

Toutefois, le rendement n'est pas le seul critère de production et la prédiction de la distribution de taille des particules générées par précipitation est un élément clé pour le contrôle de la qualité d'un produit.

La modélisation d'une distribution de particules générées par précipitation est basée sur le formalisme de bilan de population. Cette technique permet de prendre en compte tous les phénomènes agissant sur la taille des cristaux au sein du réacteur de précipitation.

La précipitation met en jeu une réaction chimique entre des espèces solubles dans un solvant pour former un produit peu soluble qui précipite.

Le processus de cristallisation nécessite trois étapes :

1. l'obtention d'une solution sursaturée,
2. la formation de germes stables (nucléation),
3. la croissance de ces germes qui donnent naissance à des cristaux.

Il est donc nécessaire de prendre en compte les vitesses de nucléation et de croissance dans le modèle de distribution de taille.

Ce chapitre comprend quatre parties :

- Dans une première partie, les mécanismes de nucléation et de croissance sont récapitulés et les paramètres cinétiques déterminés pour le cas de la struvite.
- La deuxième partie traite de la résolution des équations de bilan de population par la méthode des moments, couplée à une reconstruction de la distribution de taille des particules, basée sur la transformée de Laplace.

- Dans une troisième partie, une stratégie innovante est présentée en couplant la résolution des équations des bilans de population avec le modèle thermodynamique développés dans le chapitre 4.
- Enfin, dans la dernière partie, les conclusions et les perspectives sont détaillées.

1 Détermination des paramètres cinétiques de nucléation et de croissance de la struvite

Dans le cadre de ces travaux, un modèle de croissance en réacteur batch est développé. Le formalisme du bilan de population pour décrire l'évolution de la distribution de taille de particules au cours de temps dans un procédé de cristallisation [Randolph et Larson, 1988] est décrit ci-après.

$$\frac{\partial n(t, L)}{\partial t} = - \frac{\partial n(t, L) \times G'(t, m)}{\partial L} + K_{Nuc}(t, L) + K_{Agg}(t, L) + K_{Break}(t, L) \quad (5.1)$$

Avec :

$n(t, L)$: nombre de particules de taille L au temps t

$G'(t, m)$: vitesse de croissance des cristaux en fonction de la masse de soluté m au temps t

$K_{Nuc}(t, L)$: vitesse d'apparition des nuclei

$K_{Aggr}(t, L)$: vitesse de création de cristaux par agrégation

$K_{Break}(t, L)$: vitesse de création de cristaux par brisure de cristaux de plus grande taille.

Ce modèle a été introduit par [Hulburt et Katz, 1964] pour des problèmes de génie chimique, puis a été amplement développé par [Randolph et Larson, 1988]. Les bilans de population permettent de décrire des procédés particuliers, dont notamment la cristallisation, le broyage, la granulation, la floculation, la combustion et la polymérisation : une revue de ces divers procédés est proposée dans [Ramkrishna, (1985, 2000)].

En général, le bilan de population est représenté par des équations algèbro-différentielles partielles pour la distribution de la densité de population. La littérature donne de nombreux exemples tels que [Hulburt et Katz, 1964 ; Randolph et Larson, 1988 ; Ramkrishna, (1985, 2000) ; Hounslow et al, (1988, 1990, 1993, 2001) ; Kumar and Ramkrishna, (1996, 1997) ; Madras et McCoy, 2004 ; Marchisio et al, 2003 ; Gunawan et al, (2002, 2004) ; Ma et al, 2002].

Des solutions analytiques des bilans de population sont possibles seulement pour des cas simples. Dans la majorité des cas, il est nécessaire de résoudre ces équations numériquement.

Les méthodes numériques sont divisées en 6 classes :

- La méthode des moments [Barret et Jheeta ,1996 ; Madras et McCoy, 2004 ; Marchisio et al, 2003 ; McGraw, 1997 ; Motz , 2002].
- La méthode des caractéristiques [Lim et al, 2002 ; Kumar and Ramkrishna, (1996, 1997) ; Qamar et Warnecke, (2004, 2005, 2006)].
- La méthode des résidus pondérés ou collocation orthogonale [Rawlings et al, (1993, 2001)].
- La méthode de Monte Carlo [Lee et Matsoukas, 2000].
- La méthode de discrétisation des bilans de population par élément finis [Kumar et Ramkrishna, (1996, 1997) ; Kumar et al, 2006].
- La méthode par élément de volume haute résolution [Gunawan et al, (2002, 2004) ; Ma et al, (2002) ; Qamar et al, 2002 ; Qamar et al, (2004, 2005, 2006, 2007)].

La méthode la plus simple et la plus couramment citée dans la littérature est la méthode des moments. Elle permet d'utiliser directement les distributions de taille expérimentales et sa résolution numérique est simple. Elle a été retenue ici pour développer un modèle de croissance de la struvite à partir du bilan de population.

Dans le cadre des travaux présentés, le bilan de population est réalisé dans une cuve agitée en prenant en compte un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- la précipitation a lieu dans une cuve parfaitement agitée,
- il n'y a pas d'agglomération ni de brisure de cristaux,
- la cinétique de croissance est indépendante de la taille du cristal.

Notons que l'absence d'agglomération a été constatée dans les travaux de [Le Corre, 2006] : la struvite a un potentiel zeta très négatif dans la gamme de pH [8,5-10,5], ce qui implique une croissance limitée de la struvite et l'absence d'agglomération.

Pour un modèle à une dimension, la distribution de taille des cristaux est décrite en se basant sur la fonction de densité de nombre $n(t,L) \geq 0$, qui représente le nombre de cristaux dans un intervalle de taille caractéristique L . En faisant le bilan sur le nombre de cristaux pour une variation infinitésimale de taille L , l'équation différentielle partielle (équation 5.2) permet de

décrire l'évolution temporelle de la distribution de taille, avec des conditions initiales et aux bornes (équation 5.3).

$$\frac{\partial n(t, L)}{\partial t} = -G(t, m) \frac{\partial n(t, L)}{\partial L} + r_N(t, m) \times \delta(L - L_0) \quad (5.2)$$

$$n(t_0, L) = n_0(L), \quad L \in \mathfrak{R}^+, \quad (5.3)$$

avec $t_0 \geq 0$

Ici, $m := m(t) > 0$ représente la masse de soluté dans la phase liquide, $n_0(L)$ représente la distribution de taille initiale des cristaux. $G(t, m)$ est la vitesse de croissance des cristaux, indépendante de la taille des cristaux. r_N est la vitesse de nucléation des cristaux pour une taille minimale L_0 . δ est la fonction de Dirac représentant l'apparition spontanée de cristaux.

Parmi les 6 classes de méthodes numériques identifiées dans la littérature et déjà évoquées, seule la méthode des moments permet d'obtenir un bon compromis entre précision et rapidité de résolution. Les méthodes de résolution par éléments finis ou Monte Carlo sont traditionnellement connues pour leur temps de calcul élevé et leur niveau de précision ne correspond pas au besoin de modélisation de cette étude.

Le bilan de population que l'on vient de définir, nécessite de définir et de modéliser la vitesse de nucléation et de croissance de la struvite. Dans un premier temps, nous rassemblerons des données issues de la littérature et celles issues de nos propres expériences, puis dans un second temps, nous déterminerons les cinétiques de nucléation et de croissance.

1.1. Expression de la vitesse de nucléation de la struvite

Dès lors que la condition de sursaturation est réalisée, il peut y avoir nucléation (ou germination). Les nuclei (ou germes) sont les plus petits cristaux thermodynamiquement stables.

Pour comprendre le processus de nucléation, il faut donc s'intéresser aux mécanismes cinétiques responsables de la formation des nuclei. On adoptera ici la terminologie proposée par [Mullin, 2002], représentée sur la Figure 1. Les mécanismes qui seront mis en œuvre dépendront des conditions opératoires pendant la nucléation et des propriétés physico-chimiques du milieu.

Le terme de nucléation primaire est réservé à tous les cas où la formation de la nouvelle phase solide survient dans des systèmes qui ne contiennent pas de matière cristalline. Ainsi, deux types de nucléation primaire peuvent être distingués :

- La nucléation primaire homogène pour laquelle la nouvelle phase solide apparaît à partir d'une solution sursaturée exempte de toute impureté,
- La nucléation primaire hétérogène pour laquelle la formation de la nouvelle phase solide est catalysée par la présence d'impuretés non cristallines.

En nucléation secondaire, la nucléation de nouvelles particules résulte de la présence de cristaux initialement en solution.

Cette étape nécessaire dans le processus de cristallisation consiste en la formation de germes de taille suffisante pour permettre ensuite la croissance. L'apparition du premier cristal ou nucléation primaire nécessite l'existence en solution de germes formés spontanément à partir de la solution sursaturée (nucléation primaire homogène) ou d'impuretés solides qui induisent la nucléation primaire hétérogène.

Dans certains cas, les phénomènes de nucléation sont précédés par un temps dit « de latence » ou « temps d'induction » où l'état du milieu sursaturé ne semble pas évoluer (pH stable par exemple).

Les paragraphes suivants approfondissent la description de ces étapes fondamentales.

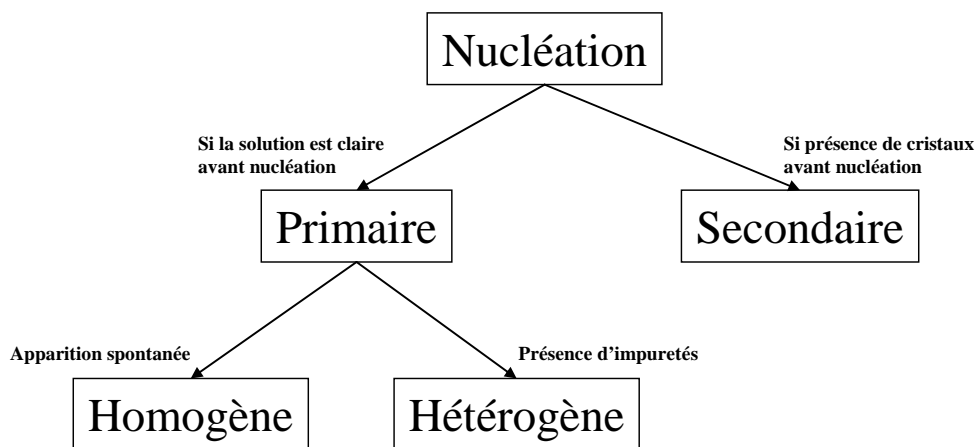
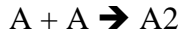


Figure 1: Mécanismes de nucléation identifiés par [Mullin, 1993]

1.1.1. La nucléation primaire homogène

Le modèle de nucléation homogène [Mullin, 2002] considère que des fluctuations statistiques dans la solution conduisent à la formation de clusters ioniques (embryons) suivant une série d'additions bimoléculaires :



.....



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

ΔG^* correspond à l'enthalpie libre de formation du nucleus stable s'écrit :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \cdot v^2 \gamma^3}{3(k_B T \ln \Omega)^2} \quad (5.4)$$

Avec :

v : volume de l'unité de croissance,

γ : tension interfaciale entre le cristal et la solution ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$),

k_B : constante de Boltzmann ($1,38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température,

$$\Omega = \left(\frac{a_{Mg^{+2}} \cdot a_{NH_4^+} \cdot a_{PO_4^{3-}}}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{C est le rapport de sursaturation du milieu}$$

a_i représente l'activité des espèces ioniques constituant la struvite en solution. K_{sp} est le produit de solubilité de la struvite $K_{sp} = 10^{-13,17} (\text{mol/L})^3$ déterminé dans le chapitre 4.

Selon la théorie de la nucléation [Mullin, 2002 ; Nielsen, 1964], la vitesse de nucléation r_N représentant le nombre de noyaux de struvite formés par l'unité de temps (second) et de volume unitaire (cm^3) suit l'équation générale :

$$r_N = \frac{D}{d^5 N^*} \sqrt{\frac{4\Delta G^*}{3\pi k_B T}} \times \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = \frac{D}{d^5 N^*} \sqrt{\frac{4\Delta G^*}{3\pi k_B T}} \times \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln\Omega)^2}\right] \quad (5.5)$$

$$= A \times \exp\left(\frac{-B}{(\ln\Omega)^2}\right)$$

A et B sont les paramètres de la vitesse de nucléation, N^* est le nombre de molécules formant le nucléus critique et D le longueur de la maille cristalline, k_B est la constante de Boltzmann (1,38 J.K⁻¹), S la sursaturation, γ est la tension interfaciale entre le cristal et la solution (mJ.m⁻²), et T la température absolue (K).

Comme le montre l'équation (5.5), la vitesse de nucléation de la struvite est fonction de la température, de l'énergie interfaciale γ et de la sursaturation S de la solution dans laquelle les cristaux apparaissent.

La représentation de la vitesse de nucléation r_N à température constante (Figure 2) montre qu'il existe un domaine de métastabilité dans lequel la vitesse est négligeable, puis pour une valeur critique, la vitesse augmente très rapidement. Cette théorie de la nucléation a été vérifiée avec une bonne approximation dans le cas de nombreux systèmes à condition de faire varier très lentement et avec beaucoup de précaution la sursaturation. Cependant, des exceptions existent comme dans le cas de systèmes présentant une forte viscosité [Mullin J. W, 2002 ; Walton, 1967 ; Gibbs J. W, 1967] pour lesquels r_N décroît après être passé par un maximum. Dans de nombreux cas, bien que la sursaturation soit suffisamment élevée, il existe une période d'induction τ avant que la nucléation se produise. [Christiansen et Nielsen, 1951] relie ce temps d'induction τ à la dimension des germes critiques.

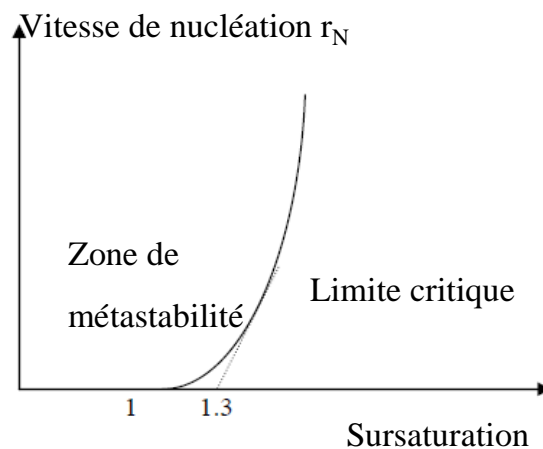


Figure 2: Influence de la sursaturation sur la vitesse de nucléation

1.1.2. La nucléation primaire hétérogène

La nucléation hétérogène est mise en œuvre dans une solution présentant un degré de sursaturation inférieur à celui qui est nécessaire pour avoir la nucléation spontanée. La variation d'enthalpie libre totale est inférieure à celle d'un processus de nucléation homogène.

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

$$(\Delta G^*)_{\text{Hét}} = (\Delta G^*)_{\text{Hom}} \times \varphi \quad (5.6)$$

avec $0 < \varphi < 1$

Le facteur géométrique correctif φ tient compte de l'angle de contact ou de mouillage entre le germe et la surface étrangère.

Le phénomène de nucléation se traduit expérimentalement par une période de latence du système (pH stable notamment) que l'on appelle souvent « temps d'induction » et que l'on peut mesurer. La vitesse de nucléation peut donc être déterminée grâce à des mesures de temps d'induction.

1.1.3. Temps d'induction : caractérisation de la vitesse de nucléation primaire

Le temps d'induction correspond au temps entre l'établissement de la sursaturation et l'apparition des premiers nuclei. Le temps d'induction dépend directement du degré de sursaturation, de la température, de la présence d'impuretés dans la solution. Sa mesure expérimentale est délicate et dépend fortement de la sensibilité de l'appareil de détection utilisé, soit par pH-métrie [Bouropoulos et Koutsoukos, 2000] turbidimétrie [Söhnel et Mullin, 1978], mesures d'absorbance [Barrett et Parsons, 1998 ; Kabdaşzli et al, 2006].

Jones (2002) définit le temps d'induction par la somme des temps d'apparition des germes et du temps de croissance de ces germes, jusqu'à atteindre une taille détectable par l'appareil de mesure utilisé, de la façon suivante :

$$t_{\text{induction}} = t_{\text{nucléation}} + t_{\text{croissance}} \quad (5.7)$$

Selon [Ohlinger et al, 1999], le temps d'induction est inversement proportionnel à la vitesse de nucléation (homogène ou hétérogène).

$$t_{\text{ind}} \propto \frac{1}{r_N} \quad (5.8)$$

La vitesse d'agitation peut également influencer la nucléation, mais son impact sur le temps d'induction est réduit. Pour l'illustrer, [Ohlinger et al, 1999] ont prouvé que pour les niveaux constants de sursaturation (par exemple $\Omega = 2,1-2,4-2,7$), une variation de vitesse de mélange de 360 à 1060 tours/min seulement réduit la période d'induction d'environ 10 secondes, suggérant que les influences du transport sur la précipitation de struvite sont moins importantes que des paramètres physico-chimiques. Cependant, [Abbona et Boistelle, 1985] ont montré que dans leur système de précipitation de struvite sans aucune agitation, le temps d'induction pour $\Omega = 1,35$ était de 24 H. Pour un rapport de sursaturation identique, mais à une vitesse de mélange de 570 tr/min le temps d'induction est seulement de 1 minute. Pour atteindre une telle période d'induction (1 minute), des niveaux de sursaturation extrêmement élevés s'étendant entre $2,28 < \Omega < 2,92$ sont nécessaires [Abbona et Boistelle, 1985].

On relie la vitesse de nucléation et le temps d'induction par la relation classique suivante :

$$\ln(t_{induction}) = \frac{B}{(\ln(\Omega))^2} - \ln(A') \quad (5.9)$$

Le paramètre B est ici identique à celui de l'expression de la vitesse de nucléation (équation 5.5), A' est une fonction du paramètre A (équation 5.5). Il n'est pas possible de déterminer la valeur de A directement à partir de cette équation, alors que B peut être déterminé directement.

Il est possible d'observer expérimentalement le temps d'induction, entre le début d'une expérience et le début de variation du pH de la solution, qui marque le début de la croissance des cristaux et la fin de la période d'induction. Ces valeurs de t_{ind} permettent de déterminer directement la valeur du paramètre B de la vitesse de nucléation homogène ou hétérogène. Le paragraphe suivant présente les expériences réalisées pour identifier les phénomènes de nucléation et déterminer les paramètres de la vitesse de nucléation. Ces valeurs seront ensuite comparées avec celles issues de la littérature.

1.1.4. Détermination expérimentale de la vitesse de nucléation de la struvite

Les expériences sont réalisées dans un réacteur à double enveloppe de 3L décrit dans le chapitre 3, à 25°C avec des rapports molaires égaux de $Mg / PO_4 / NH_4$.

Les Indices de Sursaturation¹ (noté SI) pour lesquels la réaction est étudiée sont compris entre 0,78 et 1,61. Les concentrations initiales en Mg, PO₄ et NH₄ sont, dans un 1^{er} temps de 3 mM, puis de 4 mM, avec un pH initial variant entre (8,5 et 9,5). Les points expérimentaux sont disponibles en annexe.

Les temps d'induction mesurés ont été définis comme étant la durée décomptée à partir du mélange initial des solutions jusqu'au premier changement de pH correspondant au début de la précipitation, pour cette raison, le pH est sélectionné comme indicateur de précipitation.

Le temps de mélange t_M (temps nécessaire à l'obtention d'un mélange dans des conditions d'agitation bien déterminées) peut être calculé par la formule suivante [Roustan et al, 2002] pour une hélice marine :

$$0,23 \leq d / D \leq 0,43$$

$$Re \geq 10^4$$

$$\left(\frac{N}{K}\right) \times \left(\frac{d}{D}\right)^2 = 0,9 \quad (5.10)$$

$$K = \frac{\ln(F/2)}{-t_M}$$

$$F = \frac{100 - \%mélange}{100}$$

Avec :

d : diamètre de l'hélice marine (m)

D : diamètre du réacteur (m)

Re : nombre de Reynolds

%mélange : degré de mélange de la solution (valeur typique : > 99% pour un mélange homogène)

Pour un réacteur de diamètre D = 16 cm et une hélice de diamètre d = 5 cm avec une vitesse N = 500 Tr/min, la formule précédente est applicable.

Dans ce cas, le nombre de Reynolds en phase aqueuse est de :

$$Re = \frac{Nd^2\rho}{\eta} = 20833$$

Avec

ρ : masse volumique = 1000 kg/m³

¹ Calcul de la sursaturation à partir du modèle thermodynamique, voir détail dans le chapitre 4, paragraphe 4

η : viscosité = 10^{-3} Pa.s

Pour un degré de mélange de 99,5%, le temps de mélange calculé est de 6,6 secondes : sur la figure 3, on peut observer deux zones, définissant deux droites de lissage différentes, avec une rupture de pente. Celles-ci correspondent aux deux mécanismes de nucléation primaire : homogène et hétérogène. Le basculement du mécanisme homogène vers le mécanisme hétérogène a lieu pour une valeur de $\frac{1}{(\ln \Omega)^2}$ égale à 0,96, soit un rapport de sursaturation Ω inférieure à 2,68, le mécanisme de nucléation primaire homogène sera celui de nucléation hétérogène.

Le temps de mélange (6,6 sec) n'est pas négligeable devant le temps d'induction dans le cas de la nucléation homogène. La plus petite valeur du temps d'induction est de l'ordre de 15 secondes, ce qui correspond à un temps de mélange et à un temps d'induction cumulés. C'est pourquoi le paramètre B obtenu à partir de ces expériences (9,93 pour une nucléation homogène et 0,9 pour une nucléation hétérogène) est seulement utilisé pour avoir un ordre de grandeur pour calculer les paramètres de nucléation et de croissance de la struvite.

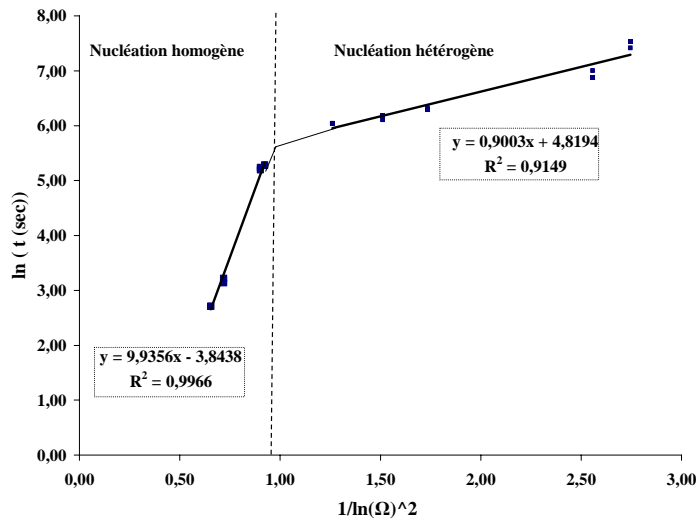


Figure 3: Evolution du logarithme du temps d'induction en fonction de la sursaturation.

Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux de la littérature sur la Figure 4. On remarque dans cette figure que les résultats des expériences réalisées sont en accord avec les travaux les plus récents de [Bhuiyan et al, 2008] pour la zone de nucléation homogène et un indice de sursaturation (Ω) compris entre 2,88 et 4,07.

[Kabdasli et al, 2006] disposent d'un réacteur de 1500 mL, thermostaté à 23°C, à pH constant entre 8,5 et 9,5 et pour des concentrations de Mg, PO₄ et NH₄ initial de 2,45 mM. Le temps d'induction est déterminé par conductimétrie.

Pour [Ohlinger et al, 1999], le temps d'induction est mesuré grâce à un dispositif consistant en un réacteur en verre contenant la solution. Ce réacteur est illuminé grâce à une source de lumière concentrée. Le temps d'induction est déterminé entre le moment où le mélange des réactifs est réalisé, et le moment où on observe l'apparition des premiers scintillements qui ont lieu lors de l'apparition des nucléi. Les expériences ont été réalisées à la température de 22°C, avec une vitesse d'agitation de 570 tours/min et un Ω compris entre 1,6 et 3,1.

De façon notable, le temps de mélange, l'agitation et la taille du réacteur, jouent un rôle important dans la détermination de la vitesse de nucléation.

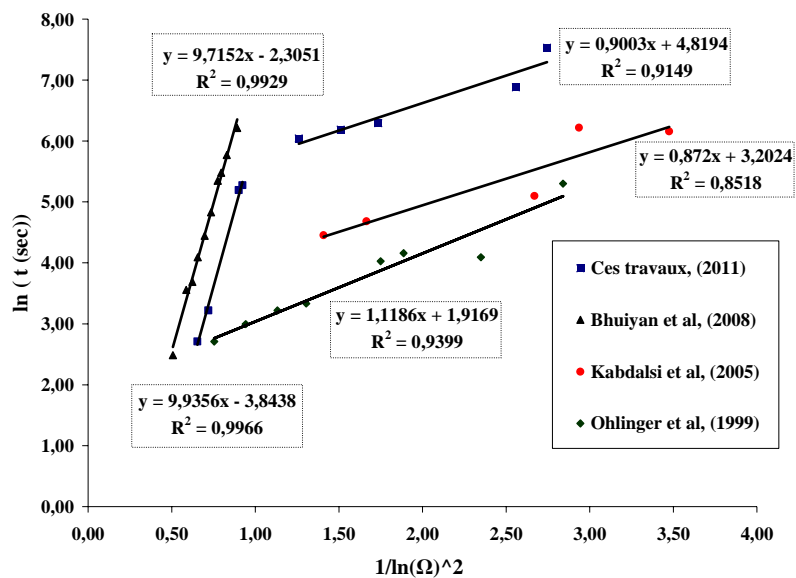


Figure 4: Comparaison avec les résultats de la littérature du logarithme du temps d'induction en fonction de l'inverse du carré du logarithme du rapport de sursaturation

La valeur du paramètre B déterminé au cours de cette étude (Figure 3) permet de vérifier que l'ordre de grandeur de ce paramètre est comparable à ceux de la littérature. Les différences ont pour origine les conditions opératoires (concentration, vitesse d'agitation, température), la taille du réacteur et le temps d'agitation. La prochaine étape consiste à exprimer une vitesse de croissance pour les cristaux de struvite.

1.2. Expression de la cinétique de croissance de la struvite

Ce paragraphe décrit les phénomènes physiques impliqués dans la croissance des cristaux ainsi que les données bibliographiques disponibles pour la struvite.

1.2.1. Phénomènes physiques de la vitesse de croissance des cristaux

En 1878, Gibbs a suggéré que l'enthalpie libre totale d'un cristal en équilibre avec le milieu qui l'entoure à température, pression et volume constants, doit être minimale. L'énergie minimale est donnée par l'équation 5.11 où A_i est l'aire de la face i d'un cristal ayant n faces et g_i est l'enthalpie libre par unité de surface de la face i .

$$\sum_1^n A_i g_i = \min \quad (5.11)$$

Les théories d'énergie de surface expliquent la forme finale d'un cristal à l'équilibre (forme d'équilibre) par la croissance des faces de façon à minimiser l'énergie de surface et à maximiser les énergies de liaison à l'intérieur de chaque couche. La forme extérieure du cristal ou faciès (forme de croissance) est la conséquence des vitesses relatives de croissance des faces.

Cette approche énergétique n'est pas utilisée en pratique : l'approche basée sur la vitesse de croissance est la plus répandue pour la caractérisation des phénomènes de croissance des cristaux. La croissance est l'étape qui suit la nucléation. En milieu sursaturé après la formation des nuclei stables, les particules de taille égale ou supérieure à la taille critique commencent à croître pour former des cristaux visibles.

Théoriquement, la vitesse globale linéaire de croissance cristalline G peut être exprimée comme une variation de la taille des cristaux L (en m) en fonction du temps (t) [Jones, 2002].

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (5.12)$$

La vitesse de croissance globale R_G peut également s'exprimer en fonction de la variation de la masse du cristal au cours du temps (équation 5.13).

$$R_G = \frac{1}{A_c} \frac{dm}{dt} \quad (5.13)$$

où A_c est la surface du cristal.

La vitesse de croissance est essentiellement contrôlée par des processus de transfert de masse et par les mécanismes extérieurs d'intégration. Le procédé de transfert de masse correspond au

transport des particules de la solution à la surface du cristal par diffusion, convection ou les deux ; tandis que le processus extérieur de réaction correspond à l'incorporation de matière dans le réseau cristallin par des mécanismes d'intégration.

Ces étapes sont consécutives et ont leurs propres cinétiques. Ainsi, si l'étape d'intégration au réseau cristallin est limitante, le régime sera chimique. Si l'étape de transfert est limitante, le régime sera diffusionnel.

On considère généralement que la croissance d'un cristal est soumise à deux étapes : une étape de diffusion à travers un hypothétique film stagnant, suivie d'une étape cinétique d'intégration des éléments (au sens large) sur la surface de la matrice cristalline, comme représenté sur la Figure 5. L'ensemble de ces deux étapes détermine la vitesse de croissance globale :

$$R_G = k_d \times (C_b - C_i) \quad (5.14)$$

$$R_G = k_r \times (C_i - C^*)^r \quad (5.15)$$

Avec :

R_G : vitesse de croissance globale ($\text{kg/m}^2/\text{s}$)

k_d : constante de diffusion (m/s), k_r : constante de vitesse de réaction de surface (m/s)

C_b : concentration du soluté dans le film

C_i : concentration du soluté à l'interface

C^* : concentration à l'équilibre du soluté

r : ordre de la cinétique d'intégration

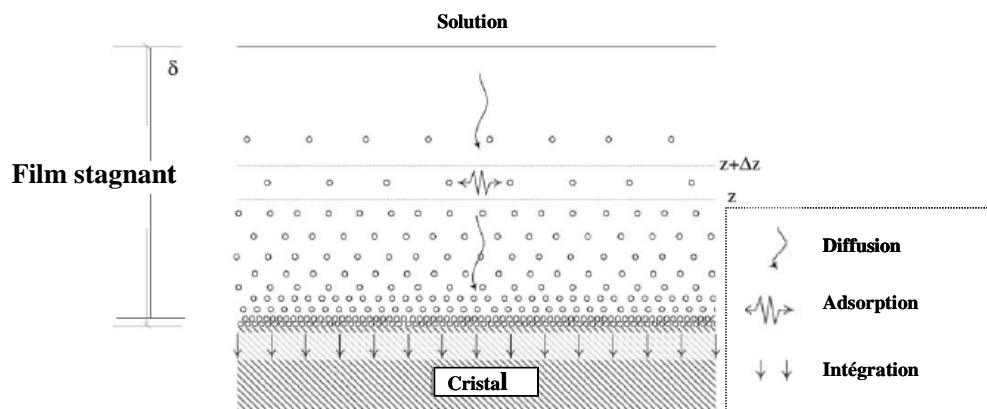


Figure 5: Mécanisme de diffusion dans le film et de croissance par intégration. [Martins et Rocha, 2006]

Dans le cas d'un modèle simple, il est possible de trouver une solution analytique à ces équations, en utilisant une force motrice $\Delta C = C_b - C^*$ [Garside, 1971], ce qui permet d'exprimer une équation unique.

$$R_G = k_g \times (C_b - C^*)^g \quad (5.16)$$

Ce qui permet d'exprimer une équation unique à partir des équations 5.14 et 5.15

Avec k_g constante globale de croissance du cristal, g ordre de la vitesse de croissance globale.

Si $r=1$ pour l'équation 5.15 on peut écrire:

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (5.17)$$

Si $r = 2$:

$$k_g = k_d \times \left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta C} \right) - \sqrt{\left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta C} \right)^2 - 1} \right] \quad (5.18)$$

Ces relations sont relativement complexes à utiliser, et l'expression de la vitesse de croissance d'un cristal est difficile à établir à partir des résultats expérimentaux, et est souvent corrélée avec des paramètres pratiques tels que la concentration et la température en utilisant la loi suivante dérivée de :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (5.19)$$

$$G = k_g s^g$$

G est la vitesse de croissance des cristaux définie en $m.s^{-1}$, s la sursaturation absolue

La relation entre la vitesse de croissance globale massique R_G ($kg.m^{-2} s^{-1}$) et G ($m.s^{-1}$) est :

$$R_G = \left(\frac{3\phi_s}{\phi_v \rho_c} \right) G \quad (5.20)$$

ϕ_s et ϕ_v sont les facteurs de forme de surface et de volume de la particule, ρ_c densité de cristal.

Lorsque la croissance est contrôlée par la diffusion $g = 1$, et lorsque la croissance est contrôlée par une intégration la valeur de g se situe entre 1 et 2.

Le k_g et la sursaturation absolue sont dépendants de la température du milieu, et des conditions opératoires en général. Cela implique que les phénomènes de diffusion vont influencer sur la valeur de k_g et de g , comme l'on démontré [Martins et Rocha, 2006 a] dans le cadre d'une étude sur la vitesse de croissance et de dissolution du sucre dans un réacteur agité de 3L thermostaté.

1.2.2. Données de la littérature sur la cinétique de croissance de la struvite

[Bhuiyan et al, 2008] déterminent de vitesse de croissance G (m/s) en fonction des coefficients k_d (constante de diffusion en m/s) et k_g (constante de vitesse de croissance en m/s) en supposant que l'ordre $g = 2$. Les auteurs ont utilisé le « two-step model », mathématiquement exprimé par :

$$G = k_d (Sr - Sr_i) \quad (5.21)$$

$$G = k_g Sr_i^g \quad (5.22)$$

Avec Sr_i : sursaturation relative interfaciale, à la surface des cristaux.

En fixant $g=2$

$$G = k_d Sr \left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_g Sr} \right) - \sqrt{\left(1 + \frac{k_d}{2k_g Sr} \right)^2 - 1} \right] \quad (5.23)$$

Les auteurs donnent des valeurs de k_g et k_d pour une seule expérience (à $pH = 8,07$) : $k_d = 1,11 \times 10^{-8}$ m/s et $k_g = 7,99 \times 10^{-5}$ m/s.

[Imtiaj Ali et al, 2008] présentent un modèle de croissance adapté à un lit fluidisé permettant de précipiter de la struvite dans les conditions décrites dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Conditions initiales des expériences pour [Imtiaj Ali et al, 2008]

Expérience	C_i Mg (10^{-3} mol/L)	C_i PO ₄ (10^{-3} mol/L)	C_i NH ₄ (10^{-3} mol/L)	V (L)	pH	Durée des expériences (Heure)
1	4,44	5,13	5,13	16,0	7,35	36
2	6,79	6,26	6,26	16,5	7,22	7,32
3	6,05	6,26	6,26	16,8	7,51	8

Les auteurs de cet article utilisent un modèle simple de croissance de la struvite qui ne tient pas compte de la nucléation des cristaux (voir équations 5.24 et 5.25).

Le modèle est basé sur deux équations principales : bilan matière sur le volume global du réacteur, et bilan matière pour chaque constituant de la solution (écrit sous la forme de concentration) dans laquelle intervient la vitesse de croissance de la struvite.

Les auteurs étudient également plusieurs formulations pour la vitesse de croissance, en fonction de la sursaturation relative S_r (Modèle 1), de l'indice de sursaturation SI (Modèle 2) et également de la distribution de taille initiale des cristaux L_0 .

Les expériences ont été utilisées pour calculer les paramètres de croissance pour les différents modèles étudiés. Les vitesses de croissance obtenue (en $\mu\text{m.h}^{-1}$) sont les suivants.

$$\text{Modèle 1 : } G = \frac{dL}{dt} = (46,64 \pm 8,026) \times S_r^{1,48 \pm 0,162} \quad (5.24)$$

$$\text{Modèle 2 : } G = \frac{dL}{dt} = (47,06 \pm 8,521) \times SI^{1,64 \pm 0,193} \quad (5.25)$$

Compte tenu des erreurs expérimentales, il est difficile de distinguer, pour [Imtiaj Ali et al, 2008], une différence entre les différents modèles présentés ici. Les auteurs indiquent donc dans leurs conclusions que la sursaturation relative S_r et l'indice de sursaturation peuvent être utilisés pour définir une vitesse de croissance de la struvite.

Les données disponibles dans la littérature ne permettent pas d'accéder aux paramètres de la loi de vitesse de croissance. Il sera donc nécessaire de les déterminer grâce aux expériences menées dans cette thèse.

La prochaine étape est la résolution du bilan de population en utilisant les lois de vitesse de nucléation et de croissance définies dans les paragraphes précédents.

2 Résolution du bilan de population

2.1. Résolution du bilan de population par la méthode des moments

A partir de la méthode des moments appliquée au bilan de population, il est possible de calculer les paramètres intervenant dans les vitesses de nucléation et de croissance. La distribution de taille expérimentale est convertie en moments qui seront comparés à ceux calculés numériquement. Cette méthodologie est utilisée dans un premier temps pour déterminer les paramètres de nucléation et de croissance de la struvite. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle considère l'évolution dans le temps de la sursaturation mais sans la comparer avec l'évolution réelle au cours des expériences. Une seconde méthodologie est proposée, dérivée de cette dernière, comparant la sursaturation réelle dans le réacteur (calculée à l'aide du modèle

thermodynamique développée dans le chapitre 4) et la sursaturation modélisée à l'aide de la méthode des moments.

L'équation 5.2 ne peut être résolue analytiquement. Le bilan de population peut être transformé par la méthode des moments en écrivant le moment d'ordre k, noté μ_k , suivant :

$$\mu_k(t) = \int_0^{\infty} L^k n(t, L) dL \quad (5.26)$$

Les moments sont des outils de calculs qui permettent d'accéder à des grandeurs caractéristiques des particules :

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} n(L) dL = NT \quad (5.27)$$

Avec NT le nombre total de particules

Pour connaître la distribution de taille en nombre des particules, il suffit donc de tracer l'évolution du moment d'ordre 0.

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} L \times n(L) dL \Rightarrow L_T = \phi_L \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (5.28)$$

L_T désigne la taille moyenne des particules et ϕ_L un facteur de forme de taille ($\phi_L = 1$ dans le cas de sphères).

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} L^2 \times n(L) dL \Rightarrow A_T = \phi_A \frac{\mu_2}{\mu_0} \quad (5.29)$$

A_T est la surface moyenne des particules et ϕ_A un facteur de forme surfacique ($\phi_A = \pi$ dans le cas de sphères).

$$\mu_3 = \int_0^{\infty} L^3 \times n(L) dL \Rightarrow V_T = \phi_V \frac{\mu_3}{\mu_0} \quad (5.30)$$

V_T désigne le volume moyen des particules et ϕ_V un facteur de forme volumique ($\phi_V = \pi/6$ dans le cas de sphères).

D'après [Miller et Rawlings, 1994], il est possible d'exprimer le bilan matière en phase liquide :

$$\frac{dm(t)}{dt} = -3\rho_C \Phi_V G(t, m) \times \mu_2(t) \quad (5.31)$$

avec ρ_C densité du cristal, ϕ_V est le facteur de forme volumique.

L'imagerie MEB permet d'observer la forme de cristaux formés. Le facteur de forme est fixé à 0,01 comme cela a été détaillé dans le chapitre 3.

En utilisant la définition des moments (équation 5.26), l'équation du bilan de population (5.2) et le bilan de masse (5.31), on obtient un système d'équations différentielles ordinaires [Qamar et Warnecke, (2004, 2005, 2006) ; Volmer, 2005 ; Barbier et al, 2009].

$$\frac{d\mu_0(t)}{dt} = r_N(t, m) \quad (5.32)$$

$$\frac{d\mu_k(t)}{dt} = i \times G(t, m) \times \mu_{k-1}(t) \quad (5.33)$$

$$m(t) + \rho_c \phi_V \mu_3(t) = m(t_0) + \rho_c \phi_V \mu_3(t_0) \quad (5.34)$$

Les valeurs initiales du moment et de la masse de soluté à t_0 sont positives :

$$\mu_i(t_0) \geq 0, m(t_0) \geq 0, \quad i = 0, 1, 2, 3.$$

La masse de cristaux formés m n'est pas une grandeur utilisée usuellement dans le domaine de la cristallisation. Il est ainsi nécessaire de relier la distribution de taille au nombre de moles de cristaux formés dans des conditions de sursaturation. Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, les lois de vitesse de croissance et de nucléation sont exprimées en fonction de la sursaturation du milieu réactionnel. La sursaturation absolue « s » permet d'obtenir le nombre de moles de cristaux par unité de volume pouvant se former à l'équilibre.

En divisant l'équation du bilan de masse (5.34) par la masse molaire du cristal formé, on obtient l'expression suivante :

$$s(t) + \frac{\rho_c \phi_V}{M_c} \mu_3(t) = s(t_0) + \frac{\rho_c \phi_V}{M_c} \mu_3(t_0) \quad (5.35)$$

La résolution des équations différentielles ordinaires 5.32 et 5.33 permet de déterminer les paramètres de croissance en minimisant l'écart quadratique entre les moments calculés par le modèle et ceux issus de l'expérience. [Barbier et al, 2009] ont utilisé une méthode basée sur ce principe pour la détermination de la vitesse de croissance et de nucléation pour les cristaux de gypse (Figure 6).

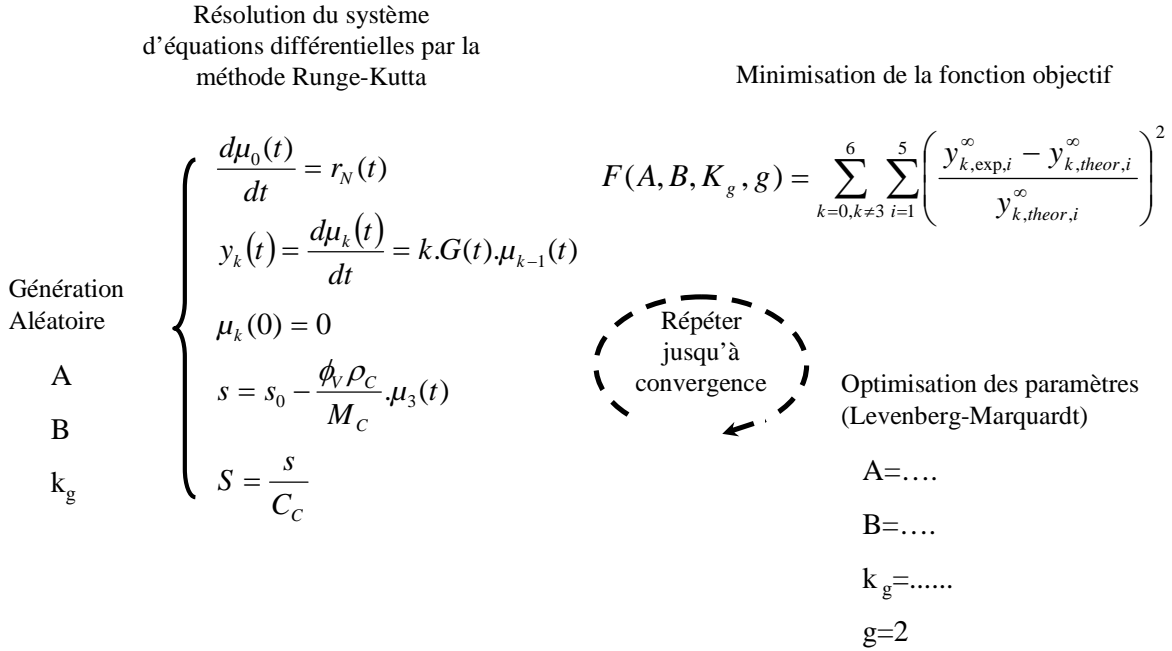


Figure 6: Méthode d'estimation par les moments expérimentaux [Barbier et al, 2009]

D'après [Barbier et al, 2009], la méthode de résolution peut être simplifiée par l'utilisation du rapport des moments $y_k(t)$ car il fait apparaître directement la distribution de taille en volume $g(L,t)$:

$$y_k(t) = \frac{\mu_k(t)}{\mu_3(t)} = \int_0^{+\infty} L^{k-3} g(L,t) dL \quad (5.36)$$

Avec :

$g(L,t)$: distribution de taille en volume, L : taille de cristal,

Le critère à minimiser est le suivant :

$$F(A, B, k_g, g) = \sum_{k=0, k \neq 3}^6 \sum_{i=1}^5 \left(\frac{y_{k,exp,i}^\infty - y_{k,theor,i}^\infty}{y_{k,theor,i}^\infty} \right)^2 \quad (5.37)$$

Avec :

A,B : paramètres de la loi de vitesse de nucléation (voir équation 5.5)

k_g, g : paramètre de la loi de vitesse de croissance (voir équation 5.19)

$y_{k,exp,i}^\infty$: rapport des moments expérimentaux en fin d'expérience i

$y_{k,theor,i}^\infty$: rapport des moments théoriques obtenu à partir du modèle en fin d'expérience i.

Le ratio des moments $y_k(t)$ est directement calculable grâce à la granulométrie des cristaux obtenus à la fin des expériences et grâce à l'équation (5.36).

La distribution de taille finale obtenue expérimentalement est volumique et peut être utilisée pour calculer le rapport des moments et déterminer les paramètres des lois de vitesse de nucléation et de croissance.

Le paragraphe suivant présente l'application de la méthode des moments classique, en utilisant la distribution de taille finale, ce qui permettra d'évaluer sa robustesse.

2.2. Méthode de reconstruction de la distribution de taille

Dans un modèle monodimensionnel pour un réacteur batch, la taille des cristaux est définie par la longueur caractéristique L . La distribution de taille des cristaux est décrite par la densité de nombre de cristaux, noté $n(t,L) \geq 0$, qui représente le nombre de cristaux de taille L à la date t .

Une méthode numérique de reconstruction, basée sur la transformée de Laplace, est proposée par [Qamar, 2008] et détaillé en annexe A2.

Dans un premier temps, cette méthode numérique a été validée en utilisant les paramètres des vitesses de nucléation et de croissance du gypse (Tableau 2) définis dans les travaux de [Barbier et al, 2009].

Tableau 2 : Paramètres des vitesses de nucléation et de croissance du gypse

Paramètres de cinétique de croissance et nucléation pour le gypse	
A ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	$10^{14,6}$
B	2,6
kg ($\text{m}^7 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$10^{-8,5}$
g	2

La reconstruction numérique de la distribution de taille permet de déterminer la taille maximale atteinte par les cristaux majoritaires dans la solution. Le Tableau 3 présente la comparaison entre la taille maximale expérimentale et la valeur calculée par la méthode de reconstruction de taille : le modèle est très proche des valeurs expérimentales.

Les valeurs calculées par le modèle sont plus faibles car la forme de la distribution de taille expérimentale est une gaussienne. La taille des cristaux reportée dans le Tableau 3 correspond à la quantité maximale en volume formée expérimentalement pour cette classe de taille. Expérimentalement, le cumul des volumes pour les cristaux de taille inférieure représente 75% du volume total formé. La taille maximale obtenue par la méthode de reconstruction correspond également à une quantité maximale en volume formé pour cette classe, mais le cumul des volumes pour les cristaux de taille inférieure représente 100% du volume total formé. Pour cette raison, la taille calculée par le modèle est toujours inférieure à l'expérience.

Tableau 3: Comparaison des tailles maximales expérimentales et du modèle de reconstruction de la distribution de taille

Sursaturation relative S_r	Taille maximale (mode de la distribution expérimentale) (μm)	Taille maximale (mode de la distribution modèle) (μm)
4.61	27	25
2.33	34	22
1.36	36	23
0.92	45	28

2.3. Méthode des moments avec utilisation de la granulométrie expérimentale [Barbier et al, 2009]: application à la croissance de la struvite

La distribution de taille finale $g(L)$ est disponible grâce à une granulométrie des cristaux obtenus à la fin des expériences. Le tableau 4 présente les valeurs des rapports des moments y_k , respectivement pour les conditions de nucléation hétérogène et homogène de la struvite c'est-à-dire pour des valeurs de sursaturation différentes.

L'objectif est de tester la stabilité numérique pour les paramètres de croissance A , B , kg et g . Dans un premier temps, l'ensemble des paramètres font l'objet d'une optimisation. Il apparaît qu'il est impossible malgré un balayage large de valeurs d'initialisation de pouvoir obtenir une valeur stable pour ces paramètres, la résolution du système d'équation différentielle ordinaire n'étant pas possible dans de nombreux cas. Pour limiter le nombre de variables, l'ordre de la

vitesse de croissance g a été fixé à 2. De plus, il n'a pas été possible de réaliser l'optimisation des séries homogènes et hétérogènes simultanément pour des raisons de convergence numérique. Dans la gamme de nucléation hétérogène (sursaturation faible), les paramètres de la vitesse de croissance ne sont pas stables, comme le montre la Figure 7.

Tableau 4: Calcul du ratio des moments finaux pour différentes sursaturations initiales

Série n°	1	2	3	4	5
Concentration (mM)	3	4	3	4	4
pH initial	9,16	8,62	8,65	9,6	9,25
pH final	8,3	7,75	8,07	8,78	8,29
[Na] mol/L	0,0041	0,0046	0,0047	0,0062	0,0057
SI	1,16	1,06	0,81	1,57	1,47
s_{init} (mol/m ³)	0,0585	0,0512	0,0354	0,0951	0,0851
Moment Expérimental					
y0 (m ⁻³)	7,49E+15	8,12E+15	9,25E+15	7,01E+15	7,58E+15
y1 (m ⁻²)	1,08E+10	1,10E+10	1,27E+10	1,00E+10	1,07E+10
y2 (m ⁻¹)	3,70E+04	3,80E+04	4,20E+04	3,64E+04	3,78E+04
y3 (m ⁰)	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
y4 (m ¹)	7,93E-05	6,58E-05	6,38E-05	7,47E-05	6,92E-05
y5 (m ²)	8,65E-09	5,91E-09	5,67E-09	7,74E-09	6,46E-09
y6 (m ³)	1,11E-12	6,37E-13	6,06E-13	9,53E-13	7,11E-13

Dans la gamme de nucléation homogène (sursaturation forte), les paramètres de la vitesse de croissance ne sont pas stables non plus (voir Figures 7 et 8). Il n'est pas possible d'optimiser les paramètres de croissance pour les 2 types d'expériences simultanément. Il est seulement possible d'optimiser les deux séries séparément (Figures 8 et 9). On note qu'il n'est pas possible d'obtenir une convergence stable pour les paramètres A, B, kg.

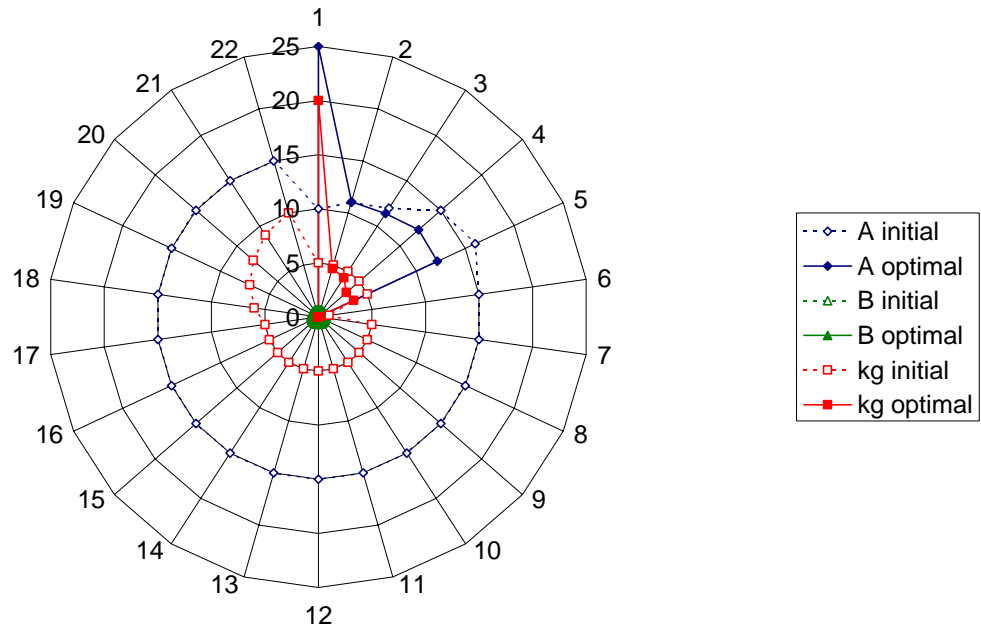


Figure 7 : Diagramme radar pour les paramètres de nucléation hétérogène

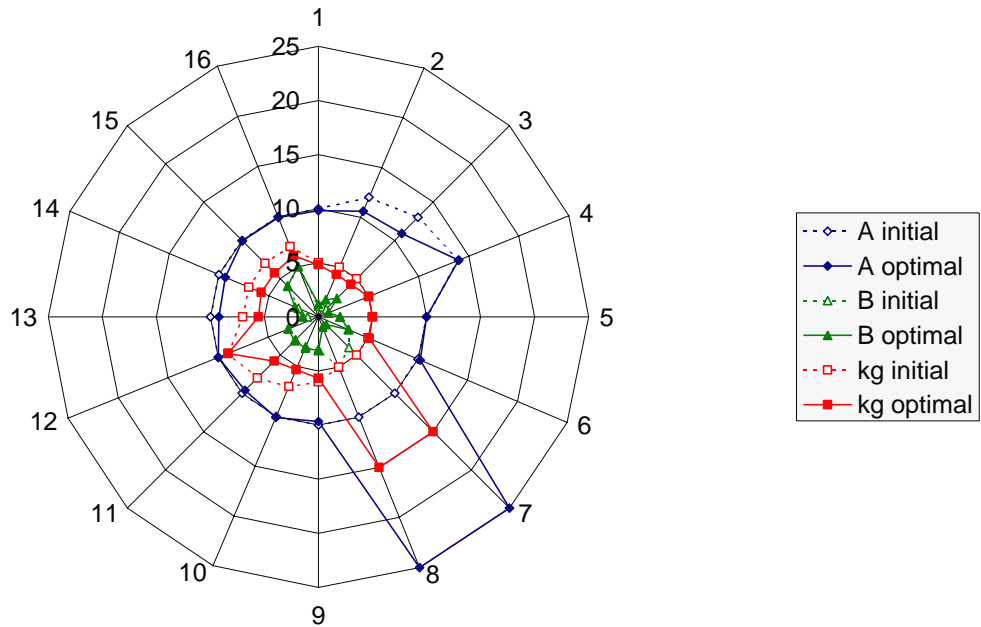


Figure 8: Diagramme radar pour les paramètres de nucléation homogène (série 4)

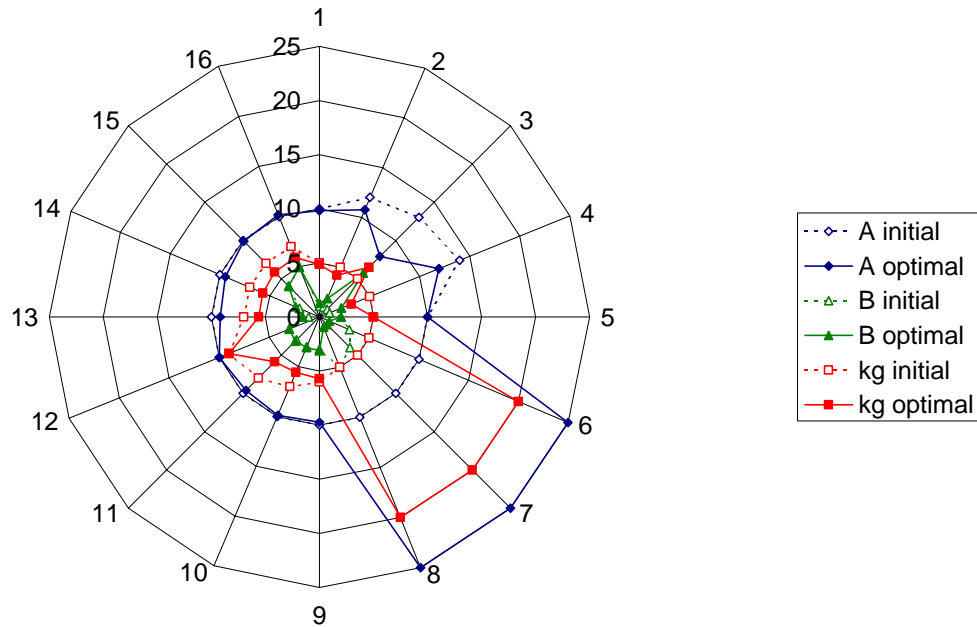


Figure 9 : Diagramme radar pour les paramètres de croissance homogène (série 5)

L'inconvénient de ce type de méthode est que les paramètres des vitesses de croissance et de nucléation sont directement liés à la précision des méthodes de granulométrie. Il est donc difficile de pouvoir juger de la précision des paramètres obtenus par ce type de méthode.

En conclusion, ce type de méthode n'est pas adapté au cas de la croissance de la struvite. La méthode des moments utilisée ci-dessus utilise l'évolution de la sursaturation dans le temps comme bilan matière (voir équation 5.35) mais l'utilisation du rapport des moments expérimentaux ne permet pas de vérifier si le taux de conversion final correspond à celui que donnerait le modèle thermodynamique. De ce point de vue, l'application de la méthode dans le cas de la struvite ne peut pas être cohérente avec le bilan matière car la distribution de taille expérimentale en ligne ne permet pas d'accéder à la masse de cristaux formés au total.

L'objectif de la nouvelle méthodologie, proposée dans le paragraphe suivant, est d'améliorer ce point.

3 Stratégie innovante de détermination des paramètres des vitesses de nucléation et de croissance

3.1. Présentation de la méthodologie

La résolution du système d'équation différentielles ordinaires (équations 5.32 et 5.33) permet de calculer l'évolution du moment d'ordre 3 (μ_3) en fonction du temps. L'équation 5.35 permet d'accéder à l'évolution de la sursaturation absolue en fonction du temps.

Ce dernier point est important car il est possible de connaître l'évolution de la sursaturation en fonction du temps, ce qui signifie qu'il est également possible de connaître le pH et la composition du milieu à tout moment si l'on dispose d'un modèle thermodynamique représentant correctement l'équilibre du système. En effet, pour un pH initial et une composition initiale donnée, il est possible de connaître le taux de conversion à l'équilibre final, et ainsi, la sursaturation associée et le pH correspondant pour n'importe quel taux de conversion intermédiaire.

Le modèle thermodynamique développé dans le chapitre 4 permet donc de calculer l'évolution du pH en fonction du temps en utilisant la sursaturation.

Les paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance peuvent être déterminés en minimisant l'écart quadratique entre la courbe d'évolution de la sursaturation expérimentale et celle calculée par le modèle.

Cette méthode ne nécessite pas l'utilisation d'une analyse granulométrique, mais est sensible à la précision du modèle thermodynamique. Ce type d'approche n'a pas été exploré dans la littérature, aussi les valeurs des paramètres obtenus par cette approche ne peuvent être directement comparées avec celles de la littérature sur la struvite.

Les paragraphes suivants présentent la mise en œuvre de cette nouvelle méthodologie pour différents types de formulation pour la vitesse de croissance, et avec la prise en compte de la diffusion dans la vitesse de croissance.

Le moment d'ordre k est fonction de la densité de nombre des cristaux « n ». Il est donc possible d'accéder à cette densité de nombre par des méthodes mathématiques d'inversion du moment d'ordre k « μ_k ».

L'évolution de la sursaturation absolue en fonction du temps est calculée lors de résolution des équations différentielles grâce à l'équation suivante :

$$s(t) + \frac{\rho_c \phi_V}{M_c} \mu_3(t) = s(t_0) + \frac{\rho_c \phi_V}{M_c} \mu_3(t_0) \quad (5.38)$$

La méthodologie utilisée est la suivante (voir Figure 10) :

- Pour chaque série d'expérience (concentration en Mg, PO₄ et NH₄, et pH différents), la sursaturation absolue pour des valeurs de pH appartenant au domaine de variation du pH au cours de l'expérience est calculée. Le domaine du pH est discrétisé avec un pas constant (pas = 0,001),
- On réalise ensuite une interpolation, en utilisant un modèle polynômial, pour obtenir une fonction continue $s = f(\text{pH})$,
- On calcule ensuite la valeur de la sursaturation pour les pH expérimentaux à l'aide de la fonction continue $Sr = f(\text{pH})$, on obtient ainsi la sursaturation expérimentale en fonction du temps.

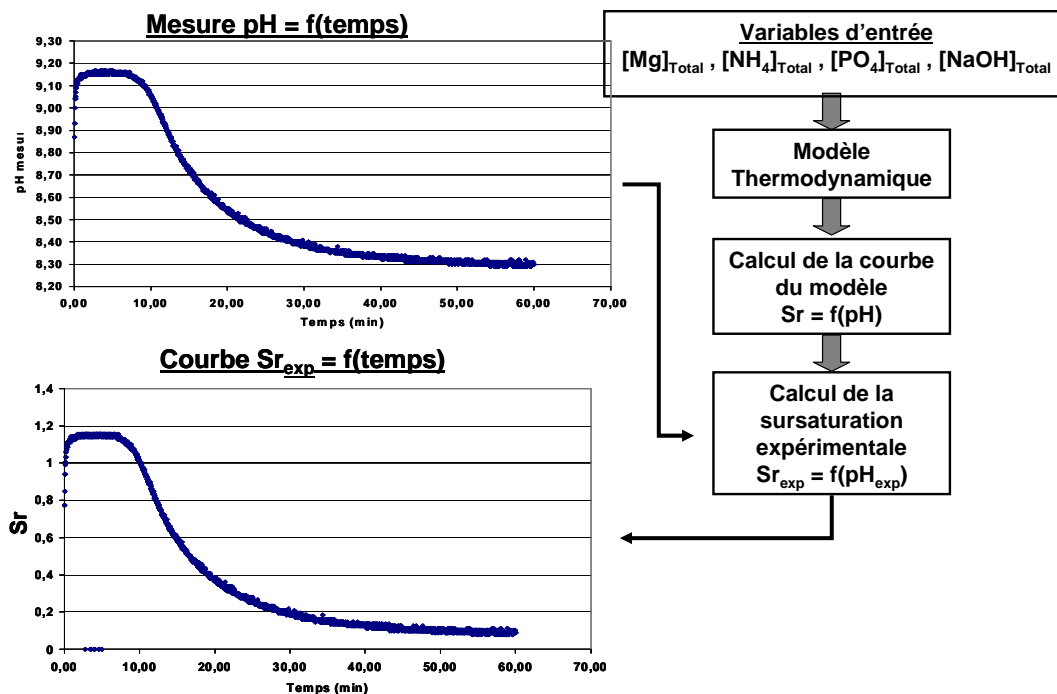


Figure 10: Méthode de détermination de la sursaturation expérimentale

La détermination des paramètres A, B, kg, et g à l'aide de données expérimentales se fait en minimisant le critère d'optimisation suivante :

$$\begin{aligned} & \text{Min}[F(A, B, kg, g)] \\ & \text{avec} \end{aligned} \tag{5.39}$$

$$F(A, B, kg, g) = \sum_{N_{\text{exp}}=1}^n \sum_{t=1}^{t_{\text{fin}}} [Sr_{\text{Model}}^i(t) - Sr_{\text{Exp}}^i(t)]^2$$

N_{exp} : nombre d'expériences disponibles

t : date du point expérimental

t_{fin} : date de la fin des expériences

$Sr_{\text{Model}}^i(t)$: Sursaturation relative obtenue par la résolution des équations différentielles

$Sr_{\text{Exp}}^i(t)$: Sursaturation relative expérimentale calculée par le modèle thermodynamique en fonction des concentrations initiales de $[\text{Mg}]$, $[\text{PO}_4]$, $[\text{NH}_4]$ et du pH à la date t $\text{pH}(t)$.

La résolution de ce problème d'optimisation permet d'obtenir la valeur des paramètres de nucléation et de croissance pour la struvite.

Cette méthodologie est appliquée pour la recherche des paramètres des vitesses de nucléation et de croissance pour la struvite. Dans un premier temps, le domaine de variation probable des paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance est déterminé. Puis, dans une seconde partie, nous rechercherons les paramètres pour une loi de vitesse de croissance commune pour toutes les expériences. Enfin, la distribution de taille expérimentale est comparée à celle obtenue grâce à la méthode de reconstruction de la distribution en utilisant les valeurs des paramètres d'optimisation que nous avons déterminés expérimentalement.

3.2. Domaine de variation des paramètres de vitesse de nucléation et de croissance

Avant de réaliser l'optimisation des paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance, il faut déterminer le domaine de variation possible de ces paramètres.

Il faut rappeler que l'objectif est de trouver les paramètres permettant, en même temps, d'avoir une évolution en fonction du temps de la sursaturation relative et une distribution de taille les plus proches possible de l'évolution expérimentale.

Dans la littérature, [Abonna et Boistelle, 1985] obtiennent une valeur du terme pré exponentiel de la vitesse de croissance A de l'ordre de $10^{23} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ mais sans préciser les conditions pour lesquelles cette valeur est déterminée. Lors des premiers tests, en prenant cette valeur de référence, les résultats obtenus étaient très éloignés de ceux de l'expérience. Il est donc nécessaire de faire varier les valeurs des paramètres pour évaluer leur sensibilité.

La stratégie suivante est mise en œuvre :

- la valeur du paramètre g est fixée à 2,
- la valeur du paramètre A est changée manuellement entre 10^6 et 10^{23} ,
- les paramètres B et kg sont déterminés pour que la sursaturation relative en fonction du temps prévue par le modèle soit le plus proche possible des valeurs expérimentales (cf Figure 10)

Cette méthode est appliquée pour la série n°1 pour une nucléation homogène et n°3 hétérogène (Tableau 4). Les figures 11 et 12 présentent les variations des paramètres A, B et kg pour une nucléation homogène et hétérogène.

Il est donc possible d'estimer sur cette base le domaine de variation possible des paramètres :

- Paramètre A : la taille maximale des cristaux obtenus expérimentalement (observations MEB et morphométrie) est de l'ordre de $70 \mu\text{m}$ pour une nucléation homogène, et de $75 \mu\text{m}$ pour une nucléation hétérogène. On peut donc en déduire que le paramètre A peut varier entre 10^8 et 10^{13} pour une nucléation homogène, et entre 10^6 et 10^9 pour une nucléation hétérogène. Ces valeurs sont très éloignées de celles communément admises dans la littérature.
- Le paramètre B est compris entre 7 et 8 pour une nucléation homogène, et entre 0 et 1 pour une nucléation hétérogène. Ces valeurs sont confirmées par les valeurs des temps d'induction obtenues expérimentalement.
- Le paramètre kg varie entre 10^{-8} et 10^{-3} m/s pour une nucléation homogène, et entre 10^{-6} et 10^{-3} m/s pour une nucléation hétérogène.

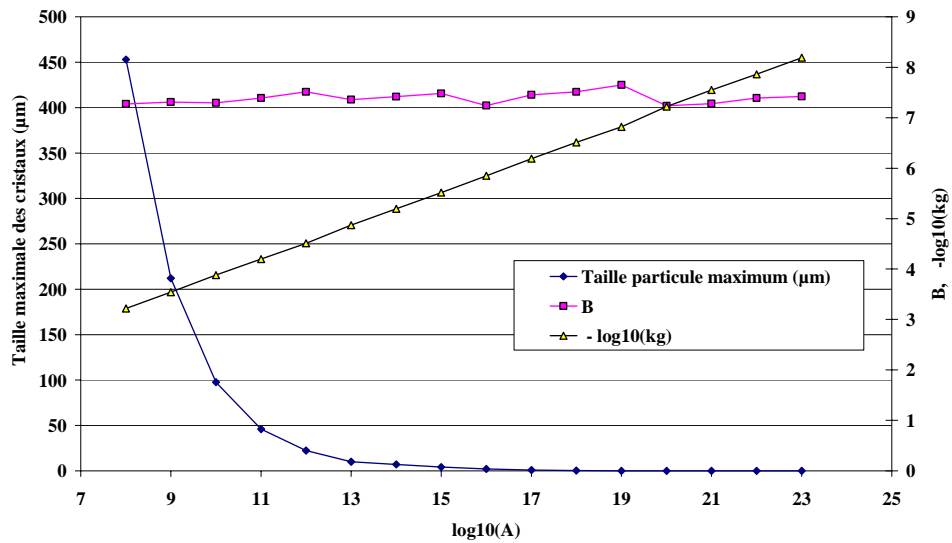


Figure 11: Sensibilité des paramètres B et kg en fonction de A pour une nucléation homogène

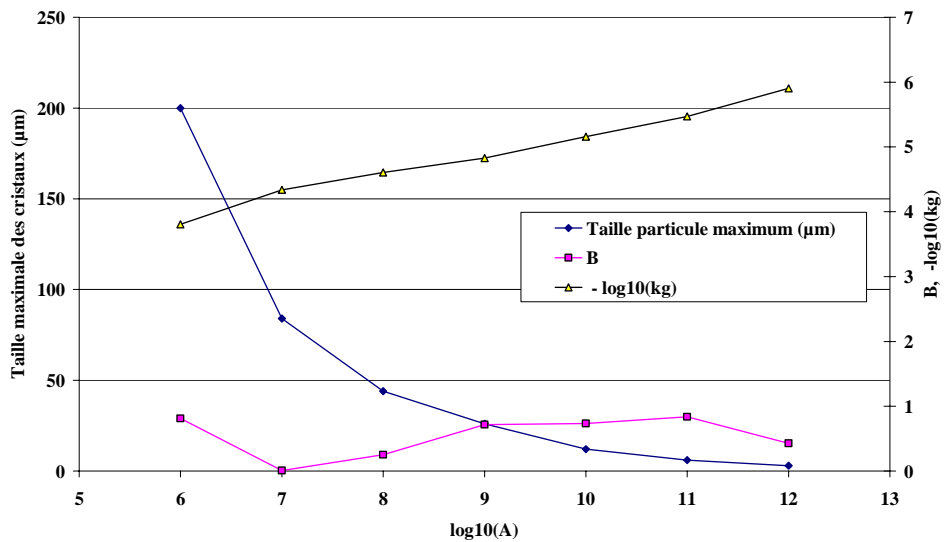


Figure 12: Sensibilité des paramètres B et kg en fonction de A pour une nucléation hétérogène

Il est nécessaire de se donner une marge par rapport aux domaines de variation identifiés ici, car la valeur de g a été fixée à 2. Il y a donc un risque important que les valeurs de B et de kg varient en dehors de ces gammes préalablement déterminées. Le Tableau 5 indique les domaines de variation qui sont utilisés pour l'optimisation de ces paramètres. Le paragraphe suivant présente la détermination des paramètres cinétiques.

Tableau 5 : Domaine de variation des paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance

	Homogène		Hétérogène	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
A ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	10^8	10^{13}	10^6	10^{10}
B	6	10	0	2
	Minimum		Maximum	
kg (m/s)	10^{-7}		10^{-3}	
g	1		2	

3.3. Sensibilité de la méthode de reconstruction de taille

La méthode de reconstruction de la distribution de taille nécessite peu d'informations pour réaliser le calcul de la distribution de taille obtenue à la fin des expériences :

- les paramètres A, B, kg et g,
- la sursaturation relative initiale du milieu,
- la solubilité de la struvite K_{sp} .

Il faut s'assurer, avant d'aller vers la détermination des paramètres, que cette méthode numérique permet de donner un résultat proche de la réalité, notamment sur la taille maximale des cristaux obtenus, pour différentes valeurs de sursaturation relative initiale.

Dans un premier temps, il faut ajuster les paramètres A, B, kg et g en prenant en compte une partie restreinte des expériences réalisées : on prend une expérience pour une nucléation homogène, et une expérience pour une nucléation hétérogène.

Les paramètres de vitesse de nucléation et de croissance sont fournis dans le Tableau 6. Le paramètre B est fixé à 9.94 dans le cas de nucléation homogène et 0,90 dans le cas d'hétérogène grâce à équation (5.9) et la Figure 3. L'utilisation de ces paramètres permet de calculer la distribution de taille, pour chacune des séries, en utilisant la méthode de reconstruction de la distribution de taille. Ces distributions de taille sont représentées sur la Figure 13.

Tableau 6: Paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance pour l'étude de sensibilité de la méthode de reconstruction de la distribution de taille

	Homogène	Hétérogène
A ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	$10^{11,33}$	$10^{7,63}$
B	9,94	0,90
kg (m/s)	$10^{-4,33}$	$10^{-4,33}$
g	2	2

On observe que la taille maximale des cristaux obtenus par reconstruction numérique est comprise entre 45 et 85 μm , ce qui est du même ordre de grandeur que les cristaux obtenus expérimentalement par MEB ou morphométrie (70 μm maximum pour une nucléation homogène, et de 75 μm maximum pour une nucléation hétérogène).

On remarque également l'influence de la sursaturation relative sur la taille maximale des cristaux obtenus, mais également sur le pourcentage volumique, pour une nucléation homogène et hétérogène :

- pour une nucléation homogène : l'augmentation de la sursaturation relative se traduit par une diminution de la taille maximale des cristaux obtenus, mais le pourcentage volumique augmente,
- pour une nucléation hétérogène : l'augmentation de la sursaturation relative donne une augmentation de la taille maximale des cristaux, mais le pourcentage volumique diminue.

Les distributions de taille obtenues pour une nucléation homogène et hétérogène sont confondues sur la figure 13, il est donc nécessaire de déterminer les paramètres de nucléation et de croissance pour l'ensemble des expériences réalisées.

Cette tendance est vérifiée expérimentalement grâce aux analyses de distribution de taille réalisées (Granulométrie laser et morphométrie).

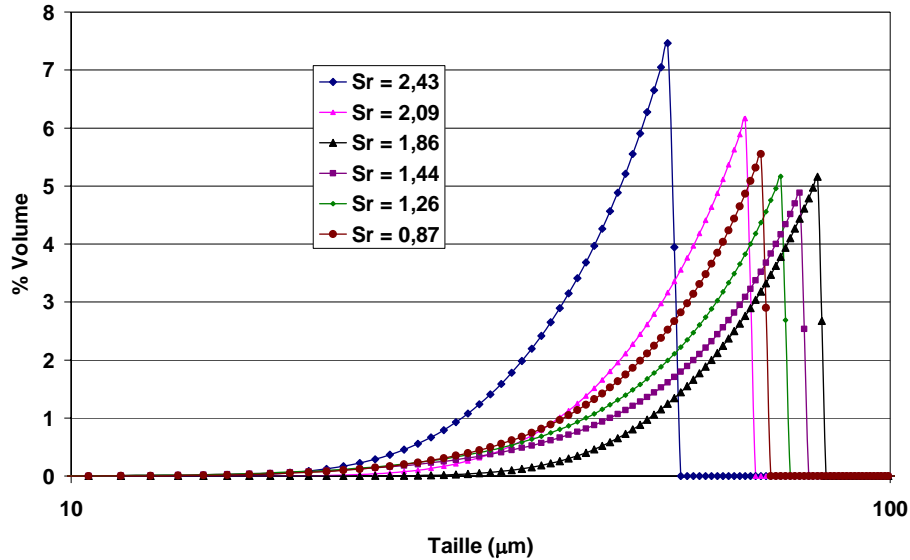


Figure 13: Sensibilité de la distribution de taille en fonction de la sursaturation initiale de la solution

Le modèle de reconstruction de taille des cristaux permet de prévoir que les tailles les plus importantes sont obtenues lorsque la nucléation est hétérogène. Les sursaturations initiales et donc les concentrations en phosphate nécessaires pour une nucléation hétérogène sont plus faibles ce qui permet de générer des cristaux de plus grande taille, donc plus facilement récupérables.

Pour définir les paramètres pour une vitesse de croissance générale, il est nécessaire d'optimiser l'ensemble des séries d'expériences, mais aussi de distinguer les séries pour lesquelles il y a nucléation homogène (respectivement hétérogène) et considérer les paramètres A et relatifs à chaque type de phénomène. Pour toutes les séries, quelle que soit la nucléation, la vitesse de croissance est identique, ce qui implique que les paramètres de croissance k_g et g conviennent.

3.4. Calcul des paramètres des cinétiques de nucléation homogène et hétérogène et de croissance

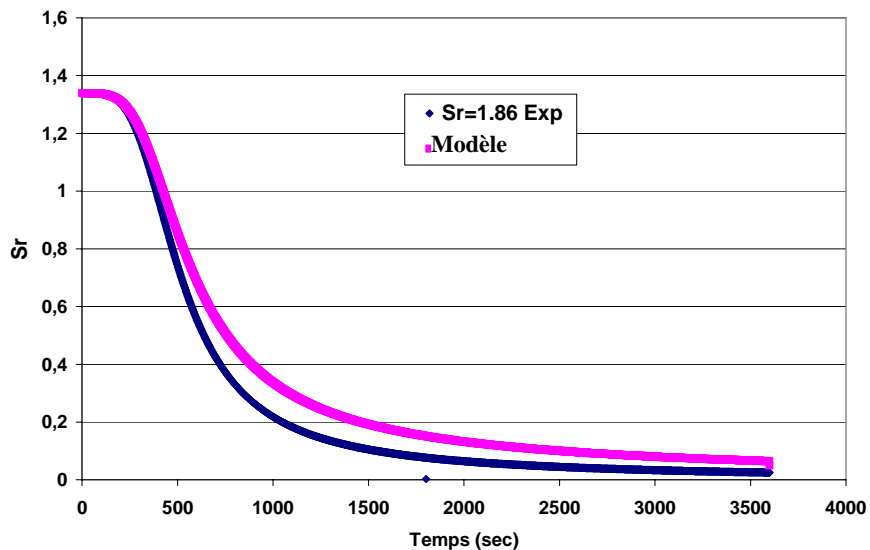
L'optimisation des paramètres A , B et k_g est réalisée avec une valeur de g fixé à 2 ce qui permet de réduire le nombre de paramètres à calculer. Les paramètres sont déterminés pour plusieurs séries simultanément, pour une nucléation homogène et hétérogène, et sont donnés dans le tableau 7. Le facteur de forme utilisé pour les calculs est de 0.01.

Tableau 7: Paramètres des vitesses de nucléation homogène et hétérogène et de croissance pour $g = 2$

	Homogène	Hétérogène
A ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	$10^{9,12}$	$10^{7,86}$
B	4,27	0,52
kg (m/s)	$10^{-4,12}$	$10^{-4,12}$
g	2	2

L'optimisation de plusieurs séries simultanément en fixant g égal à 2 conduit à un écart entre la sursaturation relative expérimentale et la sursaturation calculée lors de la résolution du bilan de population (cf. figure 14).

Dans la littérature, [Bhuiyan et al, 2008] donnent une valeur de k_g pour une seule expérience (à $\text{pH} = 8.07$, nucléation homogène) : $k_g = 10^{-4,1}$ m/s. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues lors de nos expériences (voir 1.2.2).

**Figure 14:** Comparaison entre la sursaturation modélisée et expérimentale en fonction de temps pour une nucléation primaire hétérogène

[Bhuiyan et al, 2008] ont préalablement fixé $g = 2$. Au cours de ces travaux un autre calcul a été mené pour un g compris entre 1 et 2. Les résultats de l'optimisation des paramètres A, B, k_g et g ,

pour plusieurs séries prises simultanément, pour une nucléation homogène et hétérogène sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres des vitesses de nucléation homogène et hétérogène et de croissance pour g libre

	Homogène	Hétérogène
A ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	$10^{9,6}$	$10^{7,47}$
B	4,49	0,6
k_g (m/s)	$10^{-5,33}$	$10^{-5,33}$
g	1,34	1,34

[Imtiaj Ali et al, 2008] (Voir paragraphe 1.2.2) proposent un g compris entre 1,46 et 1,68 mais sans faire de distinction sur le type de nucléation. La valeur de $g = 1,34$ que l'on trouve dans nos expériences est du même ordre de grandeur mais légèrement inférieure à [Imtiaj Ali et al, 2008].

Les Figures 15 et 16 comparent la sursaturation expérimentale et celle calculée pour plusieurs sursaturations initiales et pour une nucléation homogène et hétérogène.

La faisabilité de cette nouvelle méthode est démontrée dans la mesure où il est possible d'obtenir les paramètres en respectant l'évolution réelle de la sursaturation dans le réacteur. On obtient alors des paramètres de nucléation et de croissance qui sont cohérents avec la thermodynamique.

Sur l'ensemble des séries, on remarque que la nouvelle méthodologie conduit à des valeurs très proches des sursaturations du modèle et expérimentales.

D'un point de vue numérique, cette méthodologie se montre plus stable lors du calcul des paramètres des vitesses de nucléation et de croissance simultanément pour toutes les séries.

La reconstruction de la distribution de taille des cristaux obtenus (par méthode mathématique) va nous permettre de comparer ces résultats avec les distributions de taille expérimentales

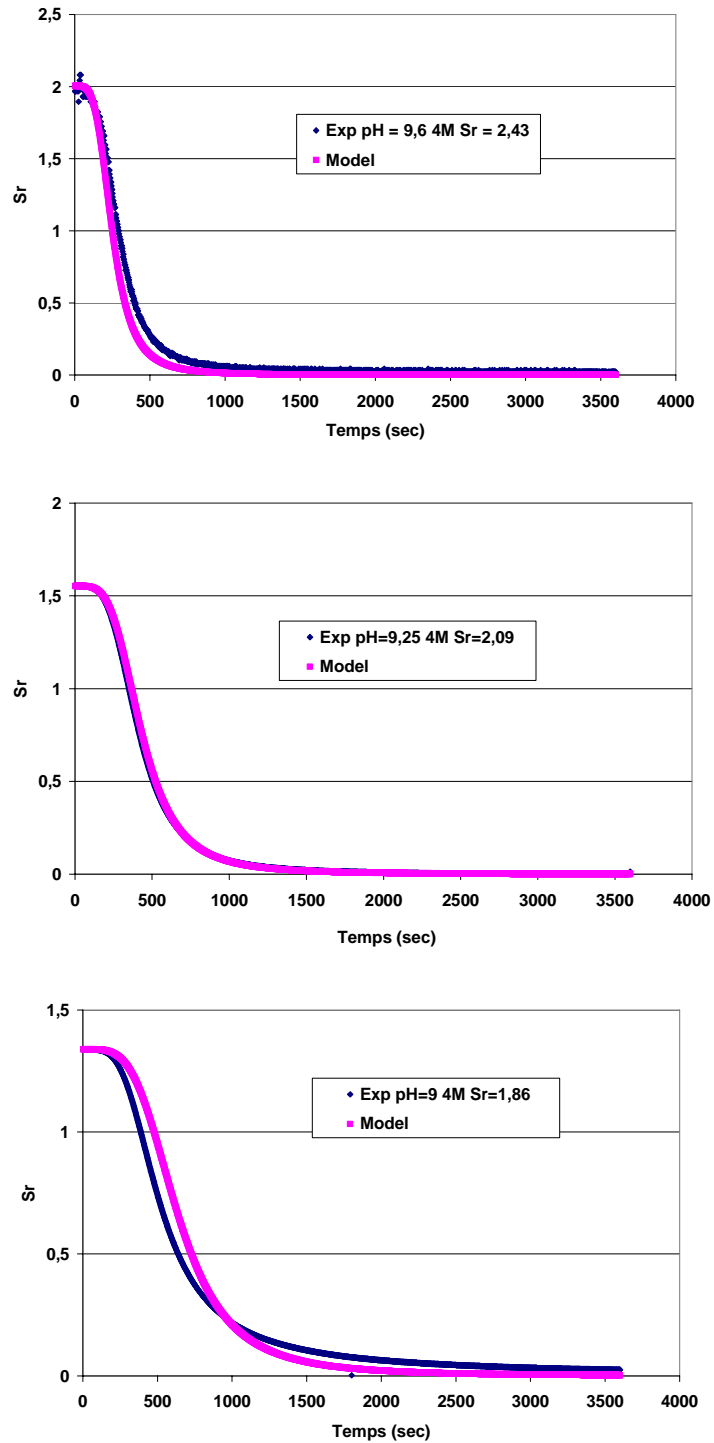


Figure15 : Comparaison entre la sursaturation modélisée et expérimentale en fonction du temps pour une nucléation primaire homogène

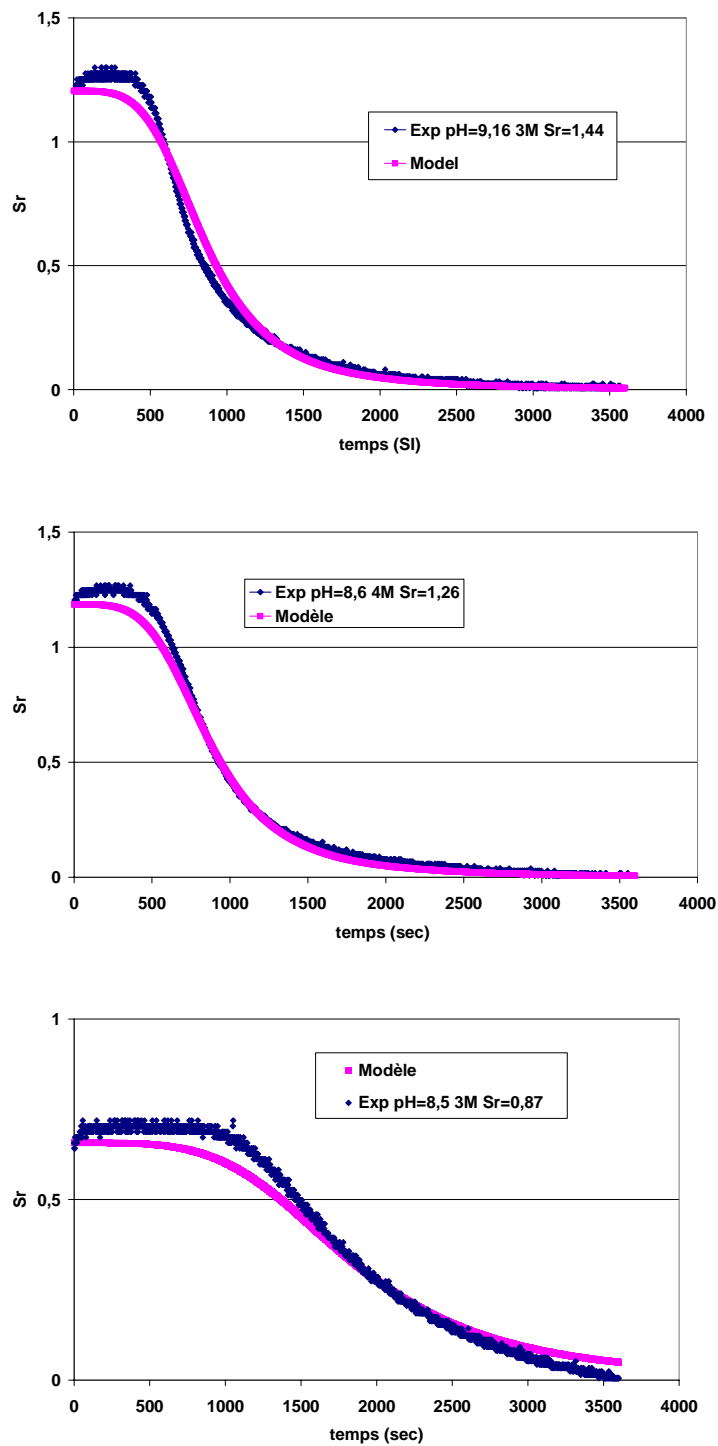


Figure16 : Comparaison entre la sursaturation modélisée et expérimentale en fonction du temps pour une nucléation primaire hétérogène

3.5. Reconstruction de la distribution de taille et comparaison avec les tailles réelles par imagerie MEB

Les résultats obtenus par la méthode numérique de reconstruction de la distribution de taille vont être à présent comparés à ceux obtenus avec des outils de caractérisation mis en jeu dans des appareils de principes de fonctionnement différents, ie., le granulométrie laser, et la morphométrie.

Le granulométrie laser utilise comme source de lumière un laser avec deux faisceaux monochromatiques, ce qui permet d'analyser la distribution de taille des particules comprises entre 0,1 μm et 2 mm suivant les caractéristiques de l'appareil. Cette distribution de taille est calculée, par traitement de l'impact du laser sur les cristaux en considérant les cristaux comme des sphères, quelque soit la géométrie réelle du cristal. L'analyse de la distribution se base sur des classes de taille de cristaux qui sont optimisées pour permettre une résolution maximale avec la géométrie du détecteur et la configuration optique de l'appareil. Les résultats dérivent donc de cette distribution fondamentale. En d'autres termes, la granulométrie laser ne représente pas réellement la réalité dans le cas de solide non sphérique.

Il faut également vérifier la forme des cristaux, et le mode de croissance de ceux-ci. Des observations des particules solides sont réalisées au microscope électronique à balayage (MEB).

Les observations (Figure 17) confirment que des cristaux de grande taille sont obtenus (jusqu'à 180 μm) et montrent également la formation en grandes quantités d'agrégats de cristaux de petite taille. Le phénomène d'agrégation est probablement à l'origine de la différence des formes de la distribution de taille. Lors d'une agrégation, la « croissance » du cristal n'est pas due à une croissance à la surface du cristal mais à une addition de cristaux de petite taille.

La morphométrie est basée sur le principe de l'analyse de l'image, au même titre que l'imagerie MEB, et permet de caractériser les particules en fournissant des images de grande qualité, très précis d'un point de vue statistique sur la taille et la forme des particules. L'analyse d'image est une technologie idéale pour détecter la présence d'un très petit nombre de particules ou de corps étrangers ou pour confirmer des phénomènes tels que l'agglomération. Les tailles des particules qui peuvent être mesurées s'échelonnent de 0.5 μm jusqu'à 3000 μm .

La puissance de l'appareil réside dans le nombre de particules analysées : par défaut un minimum de 10000 particules peuvent être enregistrées, ce qui permet d'avoir un échantillon statistique acceptable.

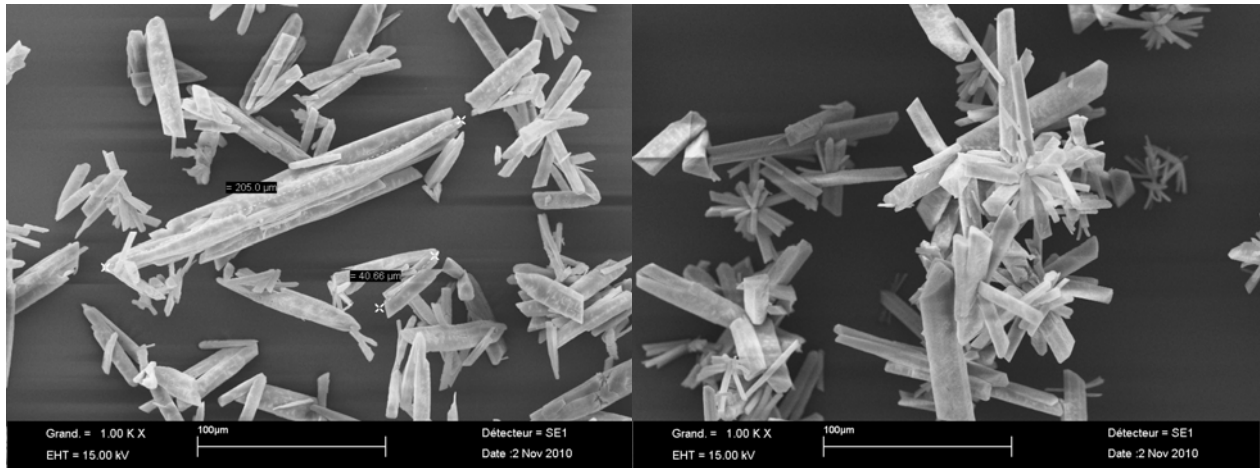


Figure 17 : Photos MEB en fin de cristallisation

Pour chacune des séries expérimentales, il est possible de reconstituer numériquement la distribution de taille finale, en utilisant la procédure détaillée en annexe A2, pour les expériences avec nucléation homogène ou hétérogène (Figure 18). Ces courbes sont à comparer avec celles obtenues par le granulométrie laser pour une nucléation homogène et hétérogène (Figure 19). Une distribution de taille est également fournie par la morphométrie (Figure 20). La granulométrie fournie par le granulométrie laser montre que l'on obtient des cristaux de plus grande taille que celle prévue par l'approche numérique. De plus, les allures des courbes de distribution de taille sont différentes. Par contre, la taille de cristal pour le % volumique maximum correspond à la taille maximale prédite par le modèle de reconstruction de la distribution de taille. Les % volumiques prédit par le modèle de reconstruction et celui obtenu par le granulométrie laser sont identiques.

La forme de la distribution de taille obtenue grâce à la morphométrie (Figure 20) est plus proche de celle obtenue par le modèle de reconstruction. Par contre, les % volumiques issus de la morphométrie sont beaucoup plus faibles que ceux donnés par le granulométrie laser ou prédit par le modèle de reconstruction.

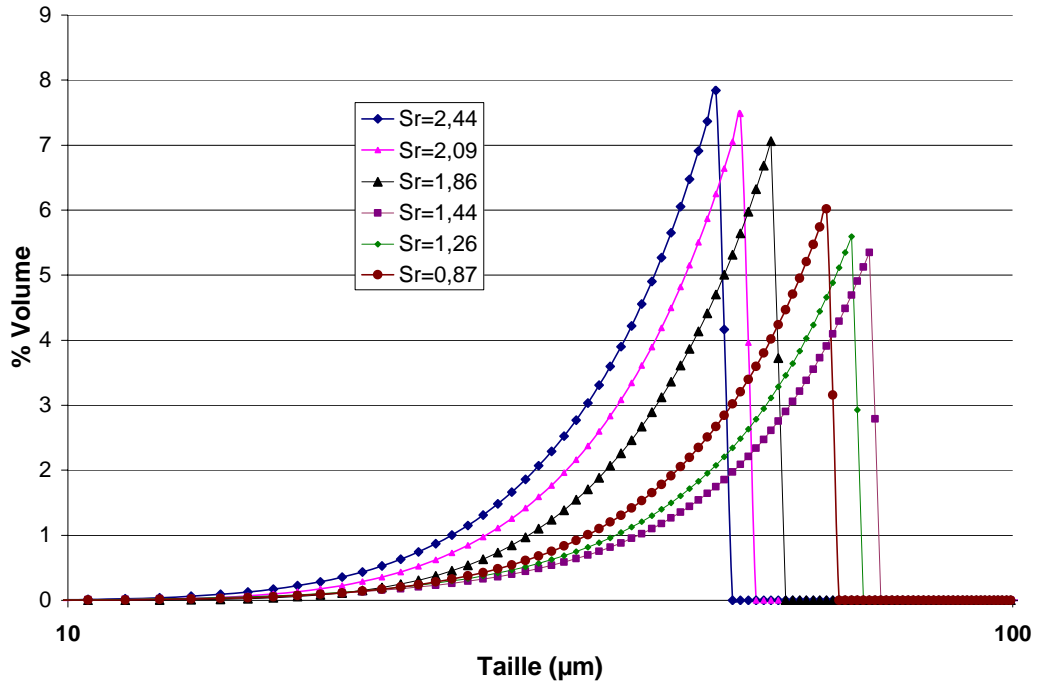


Figure 18: Reconstruction de la distribution de taille pour une nucléation homogène et hétérogène

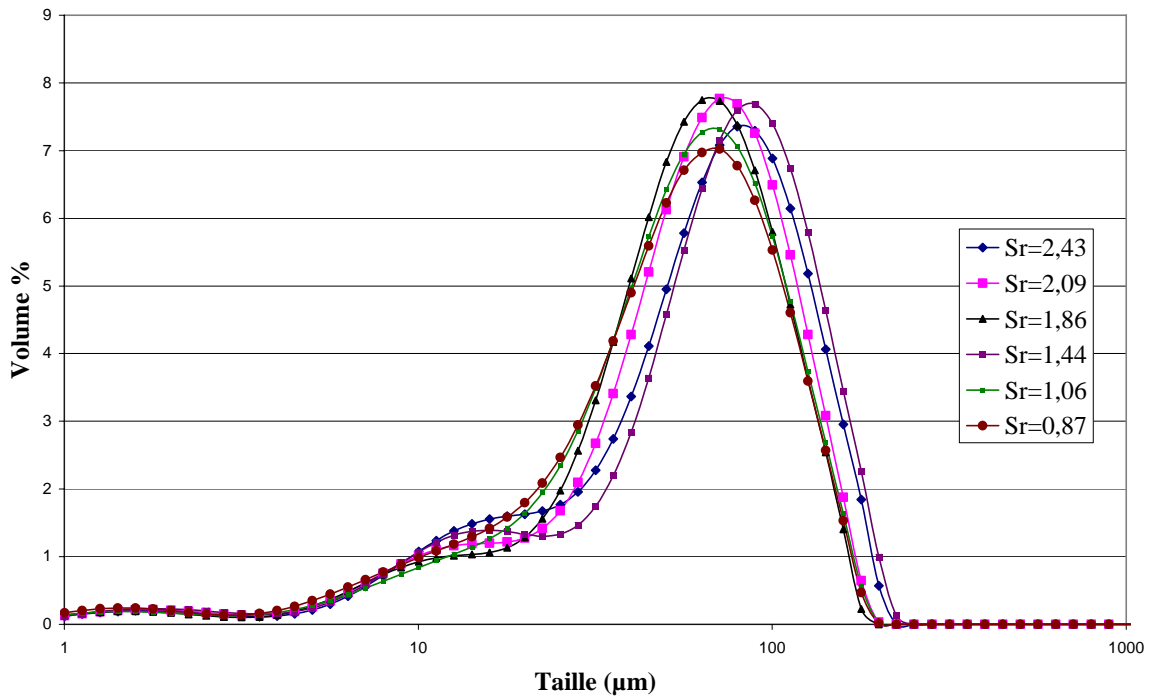


Figure 19 : Granulométrie avec le MALVERN Mastersizer pour une nucléation homogène et hétérogène

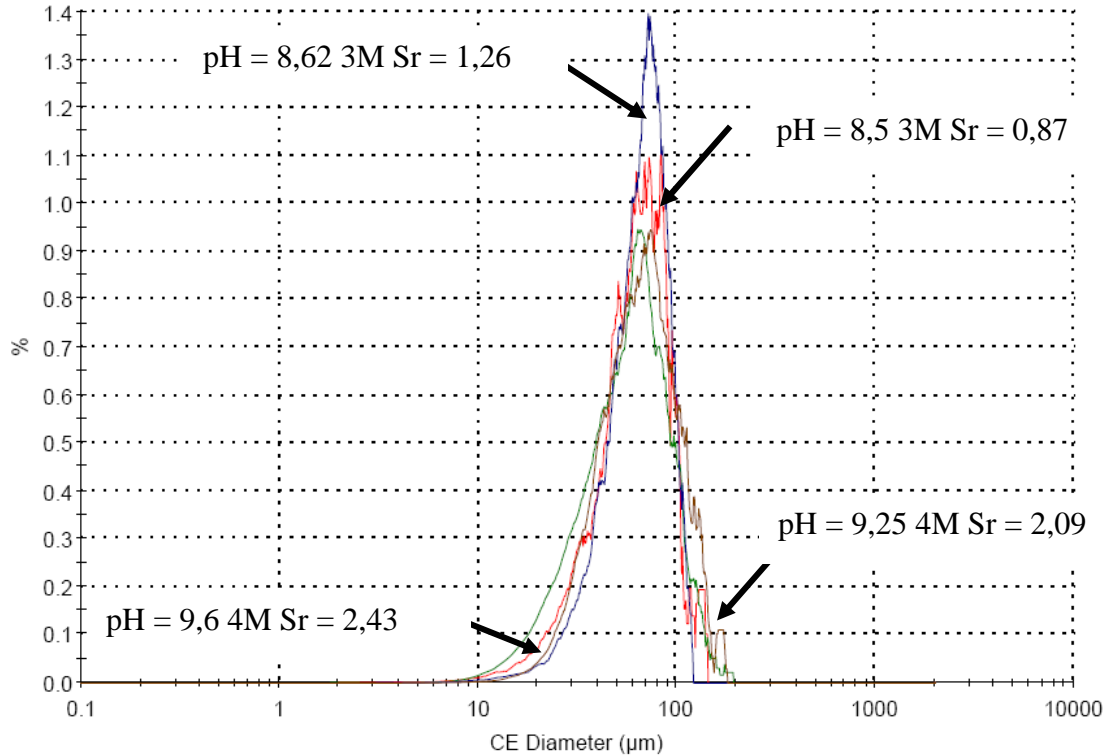


Figure 20 : Granulométrie par morphométrie pour une nucléation homogène et hétérogène

Un paramètre important est la taille des cristaux majoritairement produits lors de la cristallisation. Le Tableau 9 présente la comparaison la taille des cristaux majoritairement produits lors des expériences (mode de la distribution), et les valeurs obtenues par reconstruction de la distribution de taille modélisée.

On note une meilleure précision de la méthode de reconstruction dans le cas d'une nucléation hétérogène. L'écart entre le modèle et les expériences est plus important dans le cas d'une nucléation homogène. Plus généralement, les résultats de la morphométrie sont plus proches des résultats du modèle de reconstruction (précision de 1 à 5% dans le cas d'une nucléation hétérogène, précision de 15 à 20% pour une nucléation homogène). L'écart est beaucoup plus important si on compare avec les résultats donnés par le Malvern Mastersizer (précision de 5 à 22% dans le cas d'une nucléation hétérogène, précision de 20 à 45% pour une nucléation homogène).

La précision de la méthode de reconstruction est relativement acceptable en tenant compte du fait que les paramètres de vitesse de nucléation et de croissance ont été déterminés sans utiliser la distribution de taille expérimentale, uniquement en se basant sur l'évolution de la sursaturation dans le temps ce qui revient au même que satisfaire le bilan matière pour chaque expérience.

Tableau 9: Comparaison entre les tailles des cristaux majoritaires, correspondant aux sommets de la distribution (mode de la distribution), produits lors des expériences avec le modèle de reconstruction

	Morphométrie	Granulométrie laser	Taille Modèle	Ecart modèle-Expérience Morphométrie	Ecart modèle-Expérience Granulométrie laser
Nucléation Homogène					
Sr=2,43	58,13 µm	89 µm	49 µm	15,71%	-44,94%
Sr=2,09	66 µm	80 µm	53 µm	19,70%	-33,75%
Sr=1,86	68 µm	71 µm	55 µm	19,12%	-22,54%
Nucléation Hétérogène					
Sr=1,44	74 µm	90 µm	70 µm	5,41%	-22,22%
Sr=1,06	68 µm	71 µm	67 µm	1,47%	-5,63%
Sr=0.87	62 µm	70 µm	64 µm	-3,23%	-8,57%

3.6. Détermination de la sursaturation optimale pour la croissance de la struvite

Le procédé de traitement des eaux doit permettre de produire des cristaux d'une taille importante pour éviter des étapes de filtration, avec des concentrations en phosphates, ammonium et magnésium peu élevées ce qui implique une sursaturation minimale de la solution.

Le modèle de reconstruction de la distribution de taille permet de prédire la taille maximale que peuvent atteindre les cristaux de struvite en fonction des conditions initiales.

Le type de nucléation influe sur la taille finale des cristaux. Pour une nucléation homogène, l'augmentation de la sursaturation relative se traduit par une diminution de la taille maximale des cristaux obtenus, mais le pourcentage volumique augmente. Pour une nucléation hétérogène, l'augmentation de la sursaturation relative entraîne une augmentation de la taille maximale des cristaux, mais le pourcentage volumique diminue.

On en déduit qu'il existe un compromis entre la taille maximale des cristaux, et une sursaturation minimale. Ce compromis correspond à une valeur de sursaturation intermédiaire entre nucléation homogène et hétérogène.

Le modèle de reconstruction de la distribution de taille permet de réaliser une étude de sensibilité de la taille maximale des cristaux obtenus en fonction de la sursaturation relative. Les domaines de validité de la vitesse de nucléation homogène et hétérogène ne sont pas parfaitement connus, en revanche la vitesse de croissance est valable pour toutes les sursaturations étudiées.

La figure 21 présente la taille maximale des cristaux prédite par la méthode de reconstruction de la distribution de taille, en fonction de la sursaturation relative. L'intersection des deux courbes représente la sursaturation limite entre la nucléation homogène et hétérogène.

Ce point correspond à une sursaturation relative de 1,455 et permet d'obtenir une taille maximale des cristaux de 69,5 μm . Ce point correspond au pourcentage volumique maximal de cristaux produits.

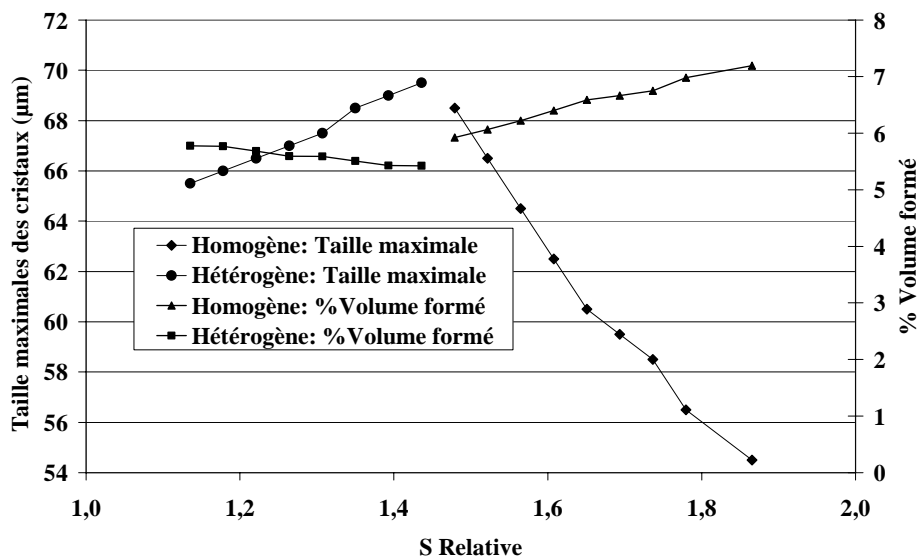


Figure 21: Taille maximale des cristaux calculés par la méthode de reconstruction de la distribution de taille, en fonction de la sursaturation relative du milieu.

4 Conclusion sur la modélisation de la vitesse de nucléation et de croissance et la prédiction de la distribution de taille

La prédiction de la distribution de taille d'une particule est nécessaire pour le contrôle de la qualité d'un produit. Un bilan de population permettant la prédiction de la distribution de taille des particules a été établi. Le mécanisme simplifié de nucléation-croissance pour la formation des cristaux a été étudié. Dans le cadre de ces travaux, on a considéré un modèle monodimensionnel en réacteur batch dans lequel se produisent la nucléation et la croissance de cristaux

La méthode classique des moments, utilisée pour déterminer ces paramètres, n'a pas permis d'obtenir les paramètres de nucléation et de croissance, car le calcul des moments à partir des distributions de taille finales pour chaque série a conduit à des dispersions trop importantes pour déterminer les paramètres. L'inconvénient de ce type de méthode est que les paramètres des vitesses de croissance et de nucléation sont directement liés à la précision des méthodes de granulométrie. Il est donc difficile de pouvoir juger de la précision des paramètres obtenus par ce type de méthode.

Un changement de stratégie pour permettre une détermination plus robuste de ces paramètres a été nécessaire. Le modèle thermodynamique développé a été couplé à l'équation du bilan de population. Cette nouvelle méthode est plus cohérente dans la mesure où il est possible d'obtenir les paramètres de nucléation et de croissance en respectant l'évolution réelle de la sursaturation dans le réacteur. D'un point de vue numérique, cette méthodologie se montre plus stable lors du calcul des paramètres des vitesses de nucléation et de croissance simultanément pour toutes les séries.

L'étape suivante consiste à utiliser ces paramètres pour prédire la distribution de taille à l'aide d'une méthode de reconstruction de la distribution de taille. La forme de la distribution de taille des cristaux obtenue par calcul est typique d'un modèle nucléation – croissance où les phénomènes d'agrégation et de brisure des cristaux sont négligés. Ces courbes sont à comparer avec les courbes de distribution de taille provenant du granulométrie laser ou de la morphométrie. La précision de la méthode de reconstruction est relativement acceptable en tenant compte du fait que les paramètres de vitesse de nucléation et de croissance ont été déterminés sans utiliser la distribution de taille expérimentale, mais uniquement en se basant sur l'évolution de la sursaturation. Cette méthodologie pourrait être améliorée si le calcul de la distribution de taille était intégré lors de la procédure de détermination des paramètres. Mais une telle approche

nécessite une connaissance très poussée de la sensibilité des analyseurs de granulométrie, et risque de rendre les paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance sensibles à ces mesures.

L'analyse des photos MEB confirme que des cristaux de grande taille sont créés (jusqu'à 200 μm) et montrent également la formation en grandes quantités d'agrégats de cristaux de petite taille.

La première étape d'amélioration du modèle consisterait à modéliser les phénomènes d'agrégation et de brisure des cristaux, ce qui permettrait de conserver la méthodologie proposée dans cette thèse : une première étape de détermination des paramètres cinétiques en se basant sur l'évolution de la sursaturation en fonction du temps, puis une détermination de la distribution de taille grâce à un modèle de reconstruction.

Cette nouvelle méthodologie a montré son efficacité pour déterminer les paramètres de vitesse de nucléation et de croissance pour la struvite et permet de déterminer la taille des cristaux obtenus avec une précision acceptable.

CHAPITRE 6

Conclusions Générales et Perspectives

Conclusions

La précipitation des phosphates sous forme de struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) constitue une alternative intéressante de traitement des eaux usées, pour éviter l'eutrophisation, et ce dans le cadre de normes environnementales de plus en plus strictes. Ce procédé permet à la fois de dépolluer les effluents et de produire un composé d'intérêt agronomique. Dans ce contexte général, l'objectif de ce travail de doctorat était de développer une démarche d'analyse et de modélisation de la précipitation de la struvite. L'analyse bibliographique a montré que l'efficacité de la récupération des phosphates par précipitation de struvite ainsi que les phénomènes de nucléation et la croissance ont été étudiés dans la littérature, majoritairement d'un point de vue expérimental. Peu de travaux ont été dédiés à des aspects de modélisation en vue du contrôle du procédé. Une difficulté de traitement du problème réside dans le fait que l'effluent à traiter peut être de qualité variable, ce qui renforce l'intérêt de développement d'un outil performant et rapide pour prédire l'efficacité du procédé. Actuellement, plusieurs facteurs contribuent à la faible utilisation du procédé au stade industriel: coût du procédé et valeur économique du produit mal maîtrisés, nécessaire contrôle du pH et formation de fines [Adnan et al, 2003].

Pour appréhender ces enjeux, une première étape consiste en une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la précipitation de la struvite et passe par le développement d'une méthodologie croisant démarche expérimentale et modélisation afin de déterminer les conditions opératoires optimales du procédé de précipitation de la struvite. Dans cette étude, un effluent synthétique contenant du phosphore, du magnésium et de l'ammonium a servi de référentiel pour étudier le rôle de la température, de la concentration en réactifs, et du pH sur l'efficacité de la précipitation de la struvite ainsi que sur la distribution de la taille des cristaux obtenus.

Les essais expérimentaux ont été réalisés par précipitation en cuve agitée, méthode facile à mettre en œuvre qui nécessite un appareillage peu encombrant à prix raisonnable, qui permet une économie de consommables et un gain de temps sur la préparation et le déroulement des

expériences. Diverses méthodes d'analyse des phases solide et liquide (spectrophotométrie, absorption atomique, granulométrie laser, MEB et Morphométrie), ont été utilisées. Pour ces mêmes expériences, le dosage du magnésium, ainsi que celui d'ammonium et du phosphore d'autre part permet de déterminer le taux de conversion de ces composés et d'étudier une éventuelle formation d'un sous-produit. Ensuite, la pureté de la struvite précipitée est évaluée par une analyse par diffraction des rayons X (DRX).

L'approche développée dans ce mémoire permet de déterminer les conditions de pH et de température favorisant l'efficacité maximale pour la récupération de la struvite. Deux voies d'approches complémentaires ont été proposées. Il s'agit, dans un premier temps, à l'aide d'un modèle thermodynamique, de déterminer les conditions d'obtention du taux de conversion maximal de phosphate à récupérer lors de la précipitation, et dans un second temps d'étudier les paramètres influant sur la taille des cristaux de struvite à l'aide d'un modèle de nucléation-croissance. En effet, l'étude de la cinétique de croissance des cristaux de struvite constitue un point essentiel pour dimensionner le procédé de récupération de ces cristaux.

Cette méthodologie, basée sur deux niveaux de modélisation, est illustrée sur la figure 1.

- La première étape concerne la modélisation des équilibres chimiques, d'une part, pour calculer le taux de conversion du phosphate final en fonction du pH à l'équilibre pour plusieurs températures et, d'autre part, pour évaluer l'impact de la température sur la constante de solubilité de la struvite.
- Lors de la seconde étape, un modèle numérique basé sur un bilan de population, a été développé pour prédire la distribution de taille des particules. Une discrétisation du taux de conversion dans l'intervalle [0, taux de conversion final] permet d'accéder à l'évolution de la sursaturation en fonction du temps.

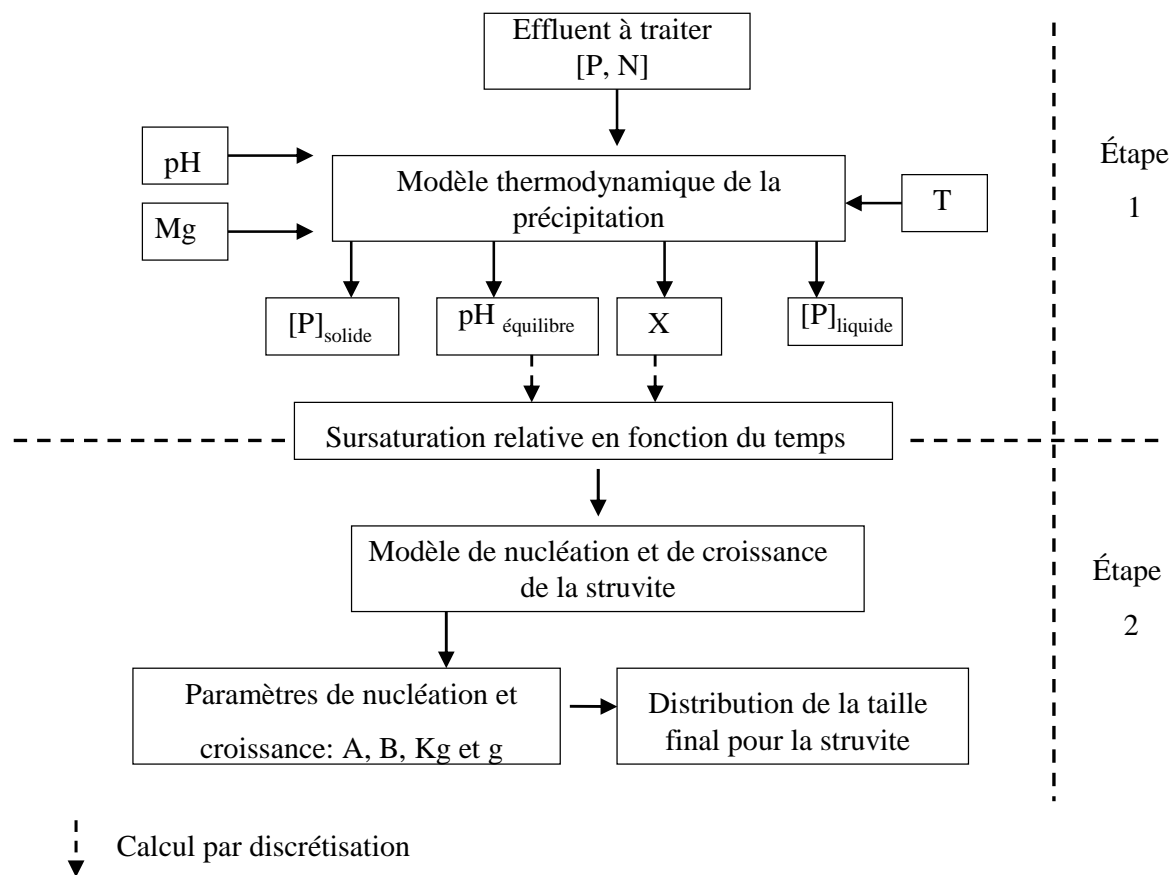


Figure 1 : Etapes de la modélisation de précipitation et de la croissance de la struvite

Étape 1 : Analyse et modélisation thermodynamique du système (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-})

La struvite précipite dans la gamme de pH [7-10] avec un taux de conversion maximal de 98% pour un pH de 9,8. Le modèle développé est basé sur la prise en compte de réactions d'équilibre identifiées dans la littérature. Si les constantes d'équilibre sont disponibles à 25°C, peu de données sont disponibles pour d'autres températures.

Une première étape a consisté à prendre en compte la température pour chaque constante d'équilibre en utilisant l'équation d'énergie libre des réactions relatives à ces constantes d'équilibre. Les équations additionnelles impliquent le taux de conversion du phosphate, et l'électroneutralité de la solution. On peut ainsi déterminer avec robustesse le taux de conversion de la struvite grâce à une méthode numérique hybride quelle que soit la composition de l'effluent. La stratégie numérique implique un algorithme génétique (NSGA II) pour initialiser efficacement un algorithme de résolution classique (Newton Raphson) et garantir la robustesse de la procédure. On peut ainsi relier le taux de conversion avec le pH à l'équilibre de la solution.

Une deuxième étape a consisté à déterminer la valeur de la constante de précipitation de la struvite en fonction de la température à partir de données expérimentales. Un algorithme de calcul de la constante d'équilibre a été développé pour lequel il faut fournir les concentrations de la solution initiale, la température ainsi que l'ensemble des couples de valeurs {taux de conversion, pH à l'équilibre}.

Enfin, un algorithme de prédiction de l'équilibre de précipitation de la struvite a été développé pour déterminer le taux de conversion et le pH final d'une eau polluée à traiter, en fournissant comme paramètres d'entrée composition, température et quantité de soude à ajouter initialement. Son utilisation a mis en évidence un taux de conversion minimum du phosphate pour température de 30°C, lié à une valeur minimale du pKs.

Etape 2 : Détermination de la vitesse de nucléation et de croissance. Prédiction de la distribution de taille.

La prédiction de la distribution de taille d'une particule constitue un point clé pour le contrôle de la qualité d'un produit. Dans ce but, un bilan de population pour prédire la distribution de taille des particules a été établi. Dans le cadre de ces travaux, un mécanisme simplifié de nucléation-croissance pour la formation des cristaux a été étudié, en se basant sur un modèle de croissance mono-dimensionnel en réacteur batch.

Une étude préliminaire basée sur la méthode classique des moments n'a pas permis d'obtenir des valeurs satisfaisantes sur les paramètres de nucléation et de croissance, car le calcul des moments à partir des distributions de taille finales pour chaque série a conduit à des dispersions trop importantes. Une stratégie alternative a donc été menée pour une détermination plus robuste de ces paramètres, par couplage entre le modèle thermodynamique développé et l'équation du bilan de population. Une procédure d'optimisation basée sur la minimisation de l'écart quadratique entre la sursaturation réelle et celle prédite par le modèle de croissance au cours de l'expérience a été développée et a permis d'obtenir les différents paramètres de nucléation et de croissance.

Cette nouvelle méthode est plus stable à l'initialisation dans la mesure où il est possible d'obtenir les paramètres de nucléation et de croissance en respectant l'évolution réelle de la sursaturation en fonction de temps dans le réacteur. D'un point de vue numérique, cette approche s'est avérée stable numériquement lors du calcul des paramètres des vitesses de nucléation et de croissance simultanément pour toutes les séries.

Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour prédire la distribution de taille à l'aide d'une méthode de reconstruction. La forme de la distribution de taille des cristaux obtenue par

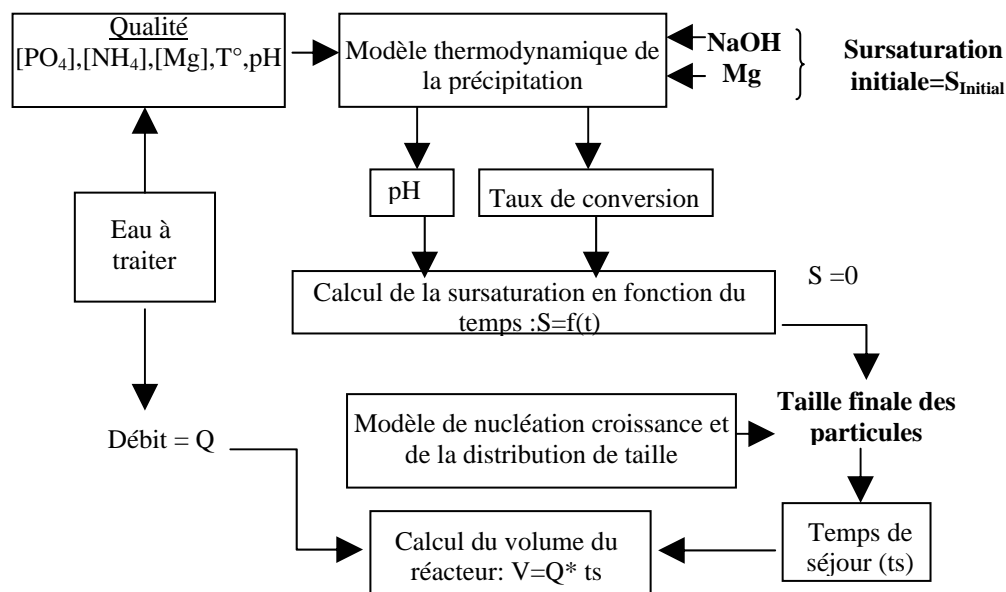
calcul est typique d'un modèle nucléation – croissance où les phénomènes d'agrégation et de brisure des cristaux sont négligés. Si l'on compare ces résultats avec les courbes de distribution de taille provenant du granulométrie laser ou de la morphométrie, on constate que la précision de la méthode de reconstruction est relativement acceptable : il faut noter que les paramètres de vitesse de nucléation et de croissance ont été déterminés sans utiliser la distribution de taille expérimentale, mais uniquement en se basant sur l'évolution temporelle de la sursaturation.

Perspectives

- Vers une conception optimale du réacteur agité et contrôle du procédé

Dans les stations d'épuration, la qualité des eaux est très variable tant au niveau des concentrations initiales que de la température. Classiquement, les eaux des stations comportent, entre autres, du phosphate, de l'ammonium ainsi que du magnésium mais en concentration plus faible, ce qui ne conduit pas à un rapport molaire égal 1/1/1, minimum requis pour la précipitation de la struvite.

Il est donc nécessaire de déterminer la concentration de magnésium et de soude à ajouter pour obtenir le meilleur compromis en terme de sursaturation initiale et une distribution de taille des cristaux compatible avec la valorisation de la struvite sous forme d'engrais. La Figure 2 illustre cette méthodologie, en optimisant la concentration de Mg et de soude qu'il faudrait ajouter à un effluent de débit connu (modèle thermodynamique, étape 1 de la figure 1) pour avoir la taille des cristaux optimale (modèle nucléation- croissance, étape 2 de la figure 1) qui répond au mieux aux besoins industriels en utilisant le modèle thermodynamique de l'étape 1 (figure 1) : on pourrait ainsi calculer le temps de séjour qui correspond à une sursaturation finale égal à zéro. En imposant le débit à traiter et le temps de séjour, on peut calculer dimensionner le réacteur de précipitation.



Variable en gras: Variable à optimiser

Figure 2 : Organigramme permettant de déterminer le volume de réacteur optimal pour un procédé de précipitation de la struvite

- Vers le traitement d'effluents aqueux industriels

Ces travaux réalisés sur des effluents synthétiques doivent être validés sur des effluents réels. A cet effet, le modèle thermodynamique devra être modifié pour intégrer les autres cations et les anions existant dans l'eau de station d'épuration tels que Ca^{2+} , Al^{3+} , CO_3^{2-} , SO_4^{3-} A cet égard, le verrou numérique de l'initialisation du système d'équations devrait être levé par l'utilisation d'un algorithme génétique multicritère.

- Comparaison de procédés de récupération de phosphate par précipitation de phosphates de calcium ou de struvite : approche économique et analyse de cycle de vie

Plusieurs travaux de doctorats ont été menés autour de la thématique de traitement et de valorisation d'eaux industrielles dans les laboratoires LGC et CIRIMAT : thèse de L. Montastruc (2003), thèse de F. Cabannes (2006) ainsi que ceux présentés dans le cadre de mémoire. Une perspective intéressante, à un niveau plus systémique, consisterait à comparer les filières tant d'un point de vue économique que du point de vue environnemental.

Différents scénarios pourraient ainsi être analysés et comparés en intégrant des aspects économiques et la détermination des impacts environnementaux à travers une approche analyse de cycle de vie (Figure 3) :

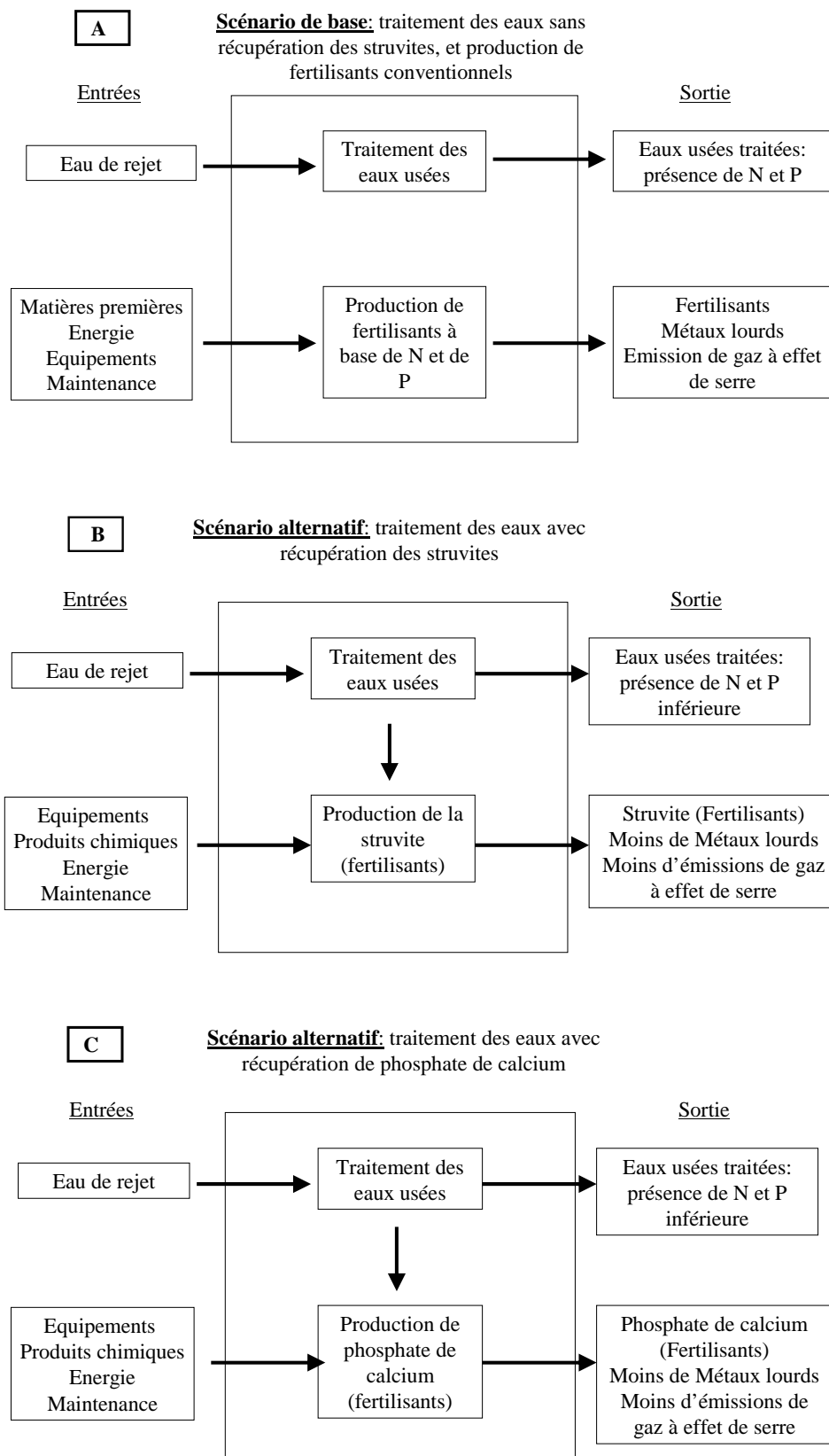


Figure 3 : Représentation schématique de 3 scénarios évalués par analyse de cycle de vie, comparant la production d'engrais chimiques conventionnels avec la production d'engrais sous forme de struvite ou de phosphate de calcium, à l'aide d'un bilan entrée-sortie

- Traitement sans récupération et utilisation d'une production conventionnelle de fertilisants minéraux assurant la même valeur en nutriments pour l'agriculture (scénario de base) (Figure 3, A) ;
- Traitement avec récupération par précipitation de struvite et utilisation comme fertilisant (Figure 3, B) ;
- Traitement avec récupération par précipitation de phosphates de calcium et utilisation comme fertilisant (Figure 3, C).

Des résultats prometteurs [Britton et al, 2010] ont ainsi été obtenus sur des essais pilotes en station d'épuration menés pendant 6 mois avec récupération par précipitation de struvite. L'installation, basée à Edmonton, a permis de réduire des émissions de 12400 tonnes équivalent CO₂ par rapport à une production classique d'engrais.

Le recyclage des phosphates à travers la récupération de struvite contribue également à inscrire l'industrie du phosphate dans le cadre d'une démarche de développement durable. Par ailleurs, certaines études annoncent l'épuisement des réserves de phosphates d'ici 50 à 100 ans et le « pic » du phosphore en 2030. Or, contrairement au pétrole, le phosphore n'a pas de substitut, et la régulation de la filière au niveau international est quasi nulle. Il est aussi très loin d'attirer autant d'attention de la part des médias, des politiques et des citoyens.

Dans ce contexte, nous espérons que cette étude basée sur l'analyse et la modélisation d'un procédé « local » de traitement d'eaux usées par précipitation de struvite en vue de sa valorisation comme fertilisant a contribué à apporter une réponse, certes partielle, à ces enjeux « globaux ».

Nomenclature

Lettre latines

Grandeur	Définition	Unité
a_i	représente l'activité de l'espèce i	mol.m^{-3}
A_c	surface du cristal.	m^2
C_b	concentration du soluté dans le film	mol.m^{-3}
C_i	concentration du soluté à l'interface	mol.m^{-3}
C^*	concentration à l'équilibre	mol.m^{-3}
C_e	solubilité de produit	mol.m^{-3}
C_p	capacité calorique	kJ/mol
d	diamètre de l'hélice marine	m
D	diamètre du réacteur	m
e	charge d'un électron	$1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$
g	ordre de la vitesse de croissance	adimensionnel
G	vitesse de croissance des cristaux	m/s
k_B	constante de Boltzmann	$1,38 \text{ J.K}^{-1}$
k_d	constante de diffusion	m/s
k_g	constante globale de croissance du cristal	m/s
k_r	constante de vitesse de réaction de surface	m/s
K_{sp}	produit de solubilité de la struvite	$(\text{mol.L})^3$
N_A	nombre d'Avogadro	$6,022136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
r_N	vitesse de nucleation	$\text{s}^{-1}.\text{m}^{-3}$

Grandeur	Définition	Unité
r	ordre de la cinétique d'intégration	adimensionnel
R _G	vitesse de croissance globale	kg/m ² /s
R	constant de gaz parfaits (=8,314)	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Re	nombre de Reynolds	adimensionnel
SI	indice de sursaturation	adimensionnel
S _{re}	sursaturation relative	adimensionnel
s	sursaturation absolu	adimensionnel
T	température	K
t _{ind}	temps d'induction	sec
v	volume de l'unité de croissance	cm ³
V	volume de réacteur	m ³
X	taux de conversion	%
X _{Mod} ⁱ	taux de conversion calculé par le modèle	%
X _{Exp} ⁱ	taux de conversion expérimental	%
y _k (t)	ratio des moments	adimensionnel
z _i	charge de l'ion	adimensionnel

Lettres grecques

Grandeur	Définition	Unité
γ	tension interfaciale entre le cristal et la solution	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
ρ_o	densité du solvant	kg/m^3
ρ_C	densité du cristal	adimensionnel
ϕ_V	facteur de forme volumique	adimensionnel
η	viscosité	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
μ	force ionique de la solution	mol/L
ε	constante diélectrique du solvant ($\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$)	F/m
ε_r	constante diélectrique relative du solvant	adimensionnel
ε_0	permittivité du vide	$8,85 \times 10^{-12} \text{ F}/\text{m}$
ρ	masse volumique	kg/m^3
μ_k	moment d'ordre k	adimensionnel
φ	facteur géométrique correctif	adimensionnel
ΔG_R	enthalpie libre d'une réaction	kJ/mol
ΔH_f	enthalpie de formation	kJ/mol
ΔS_f	entropie de formation	$\text{kJ}/\text{mol}/\text{K}$

Liste des Figures

2.1 Flux de phosphore (millions de tonnes/an) : production, consommation et pertes [Cordell et al, 2009].....	14
2.2 Scénario d'utilisation du phosphore dans le monde [Shu et al, 2006].....	15
2.3 Modélisation de la précipitation de la struvite en fonction du pH.: [Lee et al, 2003]	23
2.4 Procédé RIM-NUT [Liberti et al, 1995].....	25
2.5 Réacteurs agité pilotes de cristallisation de struvite.....	27
2.6 Schéma du réacteur de précipitation des struvite (Université de Cranfield).....	32
2.7 Taille des particules en fonction du potentiel Zeta pour un des doses croissantes de polyDADMAC pour des pH 8,5, 9 et 9,5.....	33
3.1 Dispositif expérimental pour les réacteurs de 1 L et de 3L.....	41
3.2 Protocole opératoire.....	42
3.3 Evolution du pH en fonction du temps.....	43
3.4 Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités formés à partir des solutions synthétiques pour différentes valeurs du pH Comparaison avec les valeurs de la base de données pour la struvite.....	46
3.5 Concentrations de Mg, P et NH ₄ dans le filtrat en fonction du pH.....	48
3.6 Evolution du taux de conversion du Mg, du NH ₄ et du P dans le surnageant en fonction du pH.....	50
3.7 Exemple d'une distribution granulométrique pour les trois mesures effectuées.....	53
3.8 Exemple de cristaux obtenus par analyse morphologique.....	54
3.9 Exemple de cristaux de struvite observés par MEB.....	55
3.10 Schéma des dimensions principales d'un cristal.....	56
4.1 Principe de fonctionnement de l'algorithme NSGA II.....	76
4.2 Détermination de l'évolution du taux de conversion vs, pH pour la précipitation de la struvite.....	78
4.3 Fraction molaire des espèces en solution calculées par le modèle en fonction du pH.....	80
4.4 Détermination de l'évolution de la sursaturation absolue en fonction du pH pour la précipitation de la struvite.....	82

4.5 Procédé de calcul du pK_{sp} pour la struvite combinant approche des résultats expérimentaux avec ceux du modèle.....	83
4.6 Procédure de calcul de l'écart type sur le pK_{sp}	89
4.7 Comparaison modèle – expérience pour le taux de conversion de la struvite en fonction du pH de l'effluent.....	91
4.8 Comparaison des valeurs de pK_{sp} de nos travaux avec les valeurs de la littérature.....	93
5.1 Mécanismes de nucléation identifiés par [Mullin, 1993].....	101
5.2 Influence de la sursaturation sur la vitesse de nucléation.....	103
5.3 Evolution du logarithme du temps d'induction en fonction de la sursaturation.....	107
5.4 Comparaison avec les résultats de la littérature du logarithme du temps d'induction en fonction de l'inverse du carré du logarithmique du rapport de sursaturation	108
5.5 Mécanisme de diffusion dans le film et de croissance par intégration. [Martins et Rocha, 2006].....	110
5.6 Méthode d'estimation par les moments expérimentaux [Barbier et al, 2009].....	116
5.7 Diagramme radar pour les paramètres de nucléation hétérogène	120
5.8 Diagramme radar pour les paramètres de nucléation homogène (série 4).....	120
5.9 Diagramme radar pour les paramètres de croissance homogène (série 5).....	121
5.10 Méthode de détermination de la sursaturation expérimentale.....	123
5.11 Sensibilité des paramètres B et k_g en fonction de A pour une nucléation homogène...	126
5.12 Sensibilité des paramètres B et k_g en fonction de A pour une nucléation hétérogène..	126
5.13 Sensibilité de la distribution de taille en fonction de la sursaturation initiale de la solution.....	129
5.14 Comparaison entre la sursaturation modélisée et expérimentale en fonction de temps pour une nucléation primaire hétérogène.....	130
5.15 Comparaison entre la sursaturation modélisée et expérimentale en fonction du temps pour une nucléation primaire homogène.....	132
5.16 Comparaison entre la sursaturation modélisée et expérimentale en fonction du temps pour une nucléation primaire hétérogène.....	133
5.17 Photos MEB en fin de cristallisation.....	135
5.18 Reconstruction de la distribution de taille pour une nucléation homogène et hétérogène.....	136
5.19 Granulométrie avec le MALVERN Mastersizer pour une nucléation homogène et hétérogène.....	136
5.20 Granulométrie par morphométrie pour une nucléation homogène et hétérogène....	137
5.21 Taille maximale des cristaux calculés par la méthode de reconstruction de la distribution de taille, en fonction de la sursaturation relative du milieu.....	139
6.1 Etapes de la modélisation de précipitation et de la croissance de la struvite.....	147
6.2 Organigramme permettant de déterminer le volume de réacteur optimal pour un procédé de précipitation de la struvite.....	150

6.3 Représentation schématique de 3 scénarios évalués par analyse de cycle de vie, comparant la production d'engrais chimiques conventionnels avec la production d'engrais sous forme de struvite ou de phosphate de calcium, à l'aide d'un bilan entrée-sortie.....151

A1.1 Constantes d'équilibre pour $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 178

A1.2 Constantes d'équilibre pour $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 178

A1.3 Constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ 180

A1.4 Constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ 180

A1.5 Constantes d'équilibre pour $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ 181

A1.6 Constantes d'équilibre pour $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ 182

A1.7 Constantes d'équilibre pour $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$ 183

A1.8 Constantes d'équilibre pour $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$ 183

A1.9 Constantes d'équilibre pour $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ 184

A1.10 Constantes d'équilibre pour l'équilibre $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ (échelle logarithmique).....184

Liste des Tableaux

2.1	Différentes formes de phosphates de calcium.....	17
2.2	Séquence de formation des différentes formes de phosphates de calcium.....	18
2.3	Sources de magnésium utilisées dans différentes expériences de la littérature dédiée.....	22
2.4	Cristallisation dans un lit fluidisé ou un réacteur agité par air.....	28
2.5	Cristallisation dans un lit fluidisé ou un réacteur agité par air.....	29
3.1	Méthodes d'analyse pour les ions en solution	39
3.2	Dosage du Mg, P, et NH ₄ dans le filtrat pour des concentrations initiales de Mg, PO ₄ , NH ₄ égales à 20 mM pour différents pH.....	44
3.3	Masses de Mg, P et NH ₄ obtenues expérimentalement dans le solide précipité pour différents pH.....	46
4.1	Valeurs de K _{sp} pour la struvite dans la littérature (25 °C).....	58
4.2	Données Thermodynamiques pour le calcul des constantes d'équilibres (température entre 25°C et 45°C).....	62
4.3	Valeurs des constantes d'équilibre à 15, 20, 25, 30, 35°C.....	63
4.4	Exemple de valeurs d'initialisation pour le calcul du taux de conversion, concentration en mol/L.....	75
4.5	Exemple de valeurs d'initialisation pour l'étape 1 de la procédure de détermination de K _{sp}	81
4.6	Valeurs expérimentales du taux de conversion pour plusieurs températures (répétées 3 fois).....	83
4.7	Comparaison du pK _{sp} expérimental avec la littérature.....	88
5.1	Conditions initiales des expériences pour [Imtiaj Ali et al, 2008].....	108
5.2	Paramètres des vitesses de nucléation et de croissance du gypse.....	113
5.3	Comparaison des tailles maximales expérimentales et du modèle de reconstruction de la distribution de taille.....	114
5.4	Calcul du ratio des moments finaux pour différentes sursaturations initiales	115
5.5	Domaine de variation des paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance.....	123
5.6	Paramètres de la vitesse de nucléation et de croissance pour l'étude de sensibilité de la méthode de reconstruction de la distribution de taille.....	124
5.7	Paramètres des vitesses de nucléation homogène et hétérogène et de croissance pour g = 2.....	126

5.8 Paramètres des vitesses de nucléation homogène et hétérogène et de croissance pour g libre.....	127
5.9 Comparaison entre les tailles des cristaux majoritaires, correspondant aux sommets de la distribution (mode de la distribution), produits lors des expériences avec le modèle de reconstruction.....	134
A1.1 Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	176
A1.2 Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	176
A1.3 Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	176
A1.4 Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	177
A1.5 Valeur des constantes d'équilibre pour l'équilibre $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	177
A1.6 Valeur des constantes d'équilibre pour l'équilibre $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	178
A1.7 Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	179
A1.8 Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	179
A1.9 Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$	181
A1.10 Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$	181
A1.11 Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	182
A1.12 Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	184
A2.1 Temps d'induction observés pour différentes valeurs expérimentales.....	185
A2.2 Calcule de la distribution de taille.....	188

Bibliographie

Aage, H.K., Andersen, B.L., Blom, A. and Jensen, I. The solubility of struvite. *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*. (1997) 223, 213-215.

Abbona, F., Lundager, H.E., Madsen, L., Boistelle, R., Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: Effect of pH and concentration, *Journal of Crystal Growth*. (1982) 57, 6-14.

Abbona, F. and Boistelle, R., Nucleation of struvite $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Single crystals and aggregates. *Crystal Research and Technology*. (1985) 20, 133-140.

Abido, M.A. Multiobjective Evolutionary Algorithm for Electric Power Dispatch Problems, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. (2006)10, 315-329.

Adnan, A., Koch, F.A., and Mavinic, D.S. Pilot-scale study of phosphorous recovery through struvite crystallization II: Applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter. *Journal of Environmental Engineering and Science* (2003)2, 473–483.

Ali, Md.I., Schneider, P.A., An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description, *Chemical Engineering Science*. (2008) 63, 3514 - 3525.

Altıparmak, F., Gen, M., Lin, L., Paksoy, T. A genetic approach for multi-objective optimization of supply chain networks, *Computer and Industrial Engineering*. (2006) 51,197-216

Andrade, A., Schuiling, R.D. The chemistry of struvite crystallization. *Journal of Mineralogical*. (2001) 23, 37-46.

Barbier, E., Coste, M., Genin, A., Jung, D., Lemoine, C., Logette, S., Muhr, H., Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of gypsum, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009), 363 – 369.

Back, T., U, Hammel, H.P, Schwefel, Evolutionary computation: comments on the history and current state, *IEEE Transaction on Evolutionary Computation*, 1 (1997), 3-17.

Barner, H.E., Schueuerman, R.V. Handbook of thermochemical data for compound and aqueous species Wiley, New York, 1978.

Barrett, J. C., Jheeta, J. S., Improving the accuracy of the moments method for solving the aerosol general dynamic equation, *J. Aerosol Sci.* (1996) 27, 1135-1142.

Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research.* (1997) 31 (11), 2925–2929.

Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M. and Cecchi, F. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research.* (2000) 34, 3033-3041.

Battistoni, P., De Angelis, A., Prisciandaro, M., Boccadoro, R. and Bolzonella, D.P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallisation: long term validation and process modelling. *Water Research.* (2002) 36, 1927-1938.

Battistoni, P., Boccadoro, R., Fatone, F. and Pavan, P. Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidized bed reactor. In: *Proceedings of the International Conference on struvite: its role in phosphorus recovery and reuse. Cranfield (UK).* (2004)

Battistoni, P., Boccadoro, R., Fatone, F. and Pavan, P. Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidised bed reactor (FBR). *Environmental Technology.* (2005a) 26, 975-982.

Battistoni, P., B. Paci, F. Fatone., and P. Pavan. «Phosphorus Removal from Anaerobic Supernatants: Start-Up and Steady-State Conditions of a Fluidized Bed Reactor Full-Scale Plant.» *Industrial & Engineering Chemistry. Research* (2006) 45(2), 663-669

Bavic-Ivancic, V., Jasminka, K.,K, Damir, K., Jerka, B.L., Precipitation diagram of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies, *Croatica Chemica Acta*, (1998)75, 1182-1185.

Benisch, M., Clark, C., Sprick, R.G., Baur, R., Struvite deposits: A common and costly nuisance, WEF Operation Forum. (2000), December

Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S., Beckie, R.D., A solubility and thermodynamic study of struvite, *Environ, Technol*, 28 (2007) 1015,

Bhuiyan, M. Iqbal H., Mavinic, D. S., Beckie, R. D., Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor, *J. Cryst. Growth*, 310 (2008), 1187 – 1194.

Booker, N.A., Priestley, A.J. and Fraser, I.H. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology.* (1999) 20, 777-782

Borgerding, J. Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of the Water Pollution Control Federation.* (1972) 44, 813-819.

- Boskey, A.L., Ponser, A.S. Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH-Dependent, solution-mediated, solid-solid conversion. *The journal of Physical Chemistry*. (1973) 77, 2313-2317
- Bouropoulos, N.C. and Koutsoukos, P.G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*. (2000) 213, 381-388.
- Bridger, G.L., Salutsky, M.L., Starostka, R.W. Metal ammonium phosphates as fertilizers, *J, Agr, Food Chem*. (1962)10, 181–188,
- Brett, S., Guy, J., Morse, G.K. and Leister, J.N. *Phosphorus removal and recovery technologies*. Selper publications. (1997) London.
- Britton, A.T., Sacluti, F., Oldham, W.K., Mohammed, A., Mavinic, D.S., Koch, F.A, Value From Waste – Struvite Recovery at the City of Edmonton’s Gold Bar WWTP. (CEEP) 2010, 575-581.
- Buchanan, J.R., Mote, C.R., Robinson, R.B. Thermodynamics of struvite formation, *Trans, ASAE*, (1994) 37, 617–621.
- Burns, J.R. and Finlayson, B. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *The Journal of Urology*. (1982) 128, 426-428.
- Cabanes, F., Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore., thèse INP Toulouse (2006).
- Cecchi, F., Battistoni, P. and Boccadoro, R. Phosphate crystallisation process for P recovery applied at Treviso municipal wastewater treatment plant (Italy). Accessed in (2004) at: <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/Treviso2003.pdf>.
- CEEP Phosphate2, Phosphate Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, *Journal of Phosphorus & Potassium*, (1998) 216.
- Celen, I and Türker, M. Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents *Environmental technology*. (2001) 22, 1263-1272
- Christiansen J. A. C., Nielsen A. E., *Acta Chem Scand*. (1951) 5, 673.
- Cordell, Dana. The Story of Phosphorus : Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security (PhD thesis). *Linköping Studies in Arts and Science*, (2010) 509,
- Cordell, D., Drangert, J-O. and White, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*. (2009) 19(2), 292–305.
- de-Bashan, L.E. and Bashan, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertiliser (1997-2003). *Water Research*. (2004) 38, 4222-4246.
- Deb, K., Pratap, A., Agarwal, S., Meyarivan, T. A Fast and Elitist Multiobjective Genetic Algorithm, *NSGA-II, IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. (2002)2, 182-197.

- Doyle, J., Philp, R., Churchley, J. and Parsons, S.A. Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors. *Process Safety and Environmental Protection*. (2000) 78, 480-488
- Doyle, J.D. and Parsons, S.A. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*. (2002) 36, 3925-3940.
- Driver, J., Lichmbach, D., and Steèn, I. Why recover phosphorus for recycling and how? *Environmental Technology*. (1999) 20, 651-662.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I. and Lester, J.N. (1999) Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology*. (1999) 20, 749-758,
- Fritz, B. Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques, *mémoire de thèse*. (1981) 65, ISSN0302-2684.
- Garside J., The concept of effectiveness factors in crystal growth, *Chemical Engineering Science*, 26 (1971), 1425 – 1431.
- Gaterell, M.R., Gay, R., Wilson, R., Gochin, R.J. and Lester, J.N. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertiliser markets. *Environmental Technology*. (2000) 21, 1067-1084
- Gibbs J. W., *Thermodynamics*, Yale Univer. Press. New Haven (1968).
- Golberg, D.E., *Genetics algorithm in search, optimization and machine learning*, Addison-Wesley Publishing Company Inc, MA, 1989.
- Gomez, A., Pibouleau, L., Azzaro-Pantel, C., Domenech, S., Latgé, C., Haubensack, D. Multiobjective genetic algorithm strategies for electricity production from generation IV nuclear technology, *Energy Convers Management*. (2010) 51, 859-871.
- Gomez, A. Optimisation technico-économique multi-objectif de systèmes de conversion d'énergie : Cogénération électricité-hydrogène à partir d'un réacteur nucléaire de IV^{ème} Génération, Thèse INPT, 2008,
- Goodman, L. On the Exact Variance of Products, *Journal of the American Statistical Association*, December 1960,
- Gunawan, R., Ma, D. L., Fujiwara, M., Braatz, R. D., Identification of kinetic parameters in a multidimensional crystallization process, *Int. J. Mod. Phys. B*. (2002)16, 367.
- Gunawan, R., Fusman, I., Braatz, R. D., High resolution algorithms for multidimensional population balance equations, *AIChE J*. (2004)50, 2738-2749.
- Hanhoun, M., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Freche, M., Montastruc, L., Pibouleau, L., Domenech, S. Removal of Phosphate from synthetic wastewater by struvite precipitation in a stirred reactor, *COVAPHOS III*. (2009) 6 100-106.

- Hanhoun, M., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Freche, M., Montastruc, L., Pibouleau, L., Domenech, S., A thermochemical approach for Struvite precipitation modelling from wastewater, *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver, Canada* (2009).
- Hanhoun, M., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Freche, M., Pibouleau, L., Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach, *Chemical Engineering Journal*. (2011)167, 50-58.
- Harada, H., Shimizu, Y., Miyagoshi, Y, Matsui , S., Matsuda, T., Nagasaka, T. Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model, *Water Science and Technology*.(2006) 54,247–255.
- Heinzmann, B., Betriebe, B.W., Phosphorus recovery in wastewater treatment plants. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, Holland, March. (2001).12–14.
- Heughebaert J. C., Zawacki S. J., Nancollas G. H., The Growth of Nonstoichiometric Apatite from Aqueous Solution at 37°C, I Methodology and Growth at pH 7,4, *Journal of colloid and Interface science*. (1990)135, 20-32.
- Holland, J., Adaptation in natural and artificial systems, MIT Press, *Cambridge, Massachussets*, 1975.
- Hounslow, M. J., Ryall, R. L., Marshall, V. R., A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation, *AIChE J*. (1988) 34, 1821 – 1832.
- Hounslow, M. J., A discretized population balance for continuous systems at steady state, *AIChE J*. (1990)36, 106 – 116.
- Hounslow, M. J., Wynn, E. J. W., Short-cut models for particulate processes, *Comp. & Chem. Eng.* (1993)17, 505 – 516.
- Hounslow, M. J., Pearson, J. M. K., Instone, T., Tracer studies of high shear granulation: Population balance modeling, *AIChE J*. (2001) 47, 1984 – 1999.
- Hu, H., Li, X., Liu, J., Xu, F., Liu, J., Liu, F.,. The effect of direct application of phosphate rock on increasing crop yield and improving properties of red soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. (1996) 46, 235– 239.
- Hulburt, H. M., Katz, S., Some problems in particle technology, *Chem. Eng. Sci.*, (1964)1 9, 555 – 574.
- Jaffer, Y. Assessing the potential of full scale phosphorus recovery by struvite precipitation. MSc thesis, Cranfield University, (UK). (2000)
- Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P., and Parsons , S.A. , Potential phosphorus recovery by struvite formation *Water Research*. (2002) 36 (7), 1834-1842.

Jasinski, S.M., Kramer, D.A., Ober, J.A., Searls, J.P., Fertilizers—Sustaining Global Food Supplies, USGS Fact Sheet FS (1999) -155-99.

Jones, A.G. Crystallization process system. *Butterworth/ Heinemann*, Great Britain, (2002).

Kabdasli I., Parsons S. A., Tunay O., Effect of major ions on induction time of struvite precipitation, *Croatica Chemica Acta*. (2006) 79, 243-251.

Kofina, A.N. and Koutsoukos, P. Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater. *Crystal Growth and Design*.(2005) 5, 489-496.

Kumar, S., Ramkrishna, D., On the solution of the population balance equations by discretization – I., A fixed pivot technique, *Chem. Eng. Sci.* (1996) 51, 1311 – 1332.

Kumar, S., Ramkrishna, D., On the solution of population balance equations by discretization - III. Nucleation, growth and aggregation of particles, *Chem. Eng. Sci.* (1997) 52, 4659-4679.

Kumar, J., Numerical approximations of population balance equations in particulate systems, Ph.D. thesis, Faculty of Mathematics, Otto-von-Guericke University, (2006).

Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L., A discretized model for tracer population balance equation: Improved accuracy and convergence, *Coput. Chem. Eng.* (2006) 30, 1278 – 1292.

Kumar, J., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., Mörl, L., Improved accuracy and convergence of discretized population balances: The cell average technique, *Chem. Eng. Sci.* (2006) 61, 3327 – 3342.

Kumashiro, K., Ishiwatari, H., Nawamura, Y., 2001. A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, The Netherlands, 12–13 March 2001. Available from <<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/finalprog3.do>>

Laridi, R., Auclair, J-C., and Benmoussa, H. Laboratory and Pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater. *Environmental Technology*. (2005) 26, 525- 536.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S.A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*. (2005) 283, 514– 522.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S.A. Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors. Submitted to: *Environmental Technology*. (2006)

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S.A. Impact of reactor operation on success of struvite precipitation from synthetic liquors, *Environ, Technol.* (2007) 28,1245-1256.

- Lee, K., Matsoukas, T., Simultaneous coagulation and breakage using constant -N Monte Carlo, *Powder Technology*. (2000)110, 82-89.
- Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W., Koopman, B. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere* (2003) 51, 265–271.
- Liberti, L., Limoni, N., Lopez, A., Passino, R. and Boari, G. The 10 m³h⁻¹ Rim- Nut demonstration plant at west Bari for removing and recovering N and P from wastewater. *Water Research*. (1986) 6, 735-739.
- Liberti, L., Lopez, A., Amicarelli, V. and Boghetic, G. Ammonium and Phosphorus removal from wastewater using clinoptilolite: A review of the RIM-BUT process. *Natural Zeolites*. (1995) 93, 351-362.
- Liberti, L., Petruzelli, D. and De Florio, L. REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process, *Environmental Technology*. (2001) 22, 1313-1324.
- Lim, Y. I., Lann, J-M. L., Meyer, X. M., Joulia, X., Lee, G. and Yoon, E. S., On the solution of population balance equation (PBE) with accurate front tracking method in practical crystallization processes, *Chem. Eng. Sci.* (2002) 57, 3715-3732.
- Loewenthal, R.E., Kornmuller, U.R.C., Van Heerden, E.P. Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems, *Water Sci Technol.*, (1994) 30,107–16.
- Ma, A., Tafti, D. K., and Braatz, R. D., Optimal control and simulation of multidimensional crystallization processes, *Comp. & Chem. Eng.* (2002) 26, 1103-1116.
- Ma, A., Tafti, D. K., and Braatz, R. D., High resolution simulation of multidimensional crystal growth, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002) 41, 6217-6223.
- Madras, G., McCoy, B. J., Reversible crystal growth-dissolution and aggregation breakage: Numerical and moment solutions for population balance equations, *Powder Technology*. (2004) 143-144, 297-307.
- Mangin, D. and Klein, J.P. Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design. In: *Phosphorus in Environmental Technologies, principles and applications*, Valsami-Jones, E. (Ed), (2004), 358-400, IWA Publishing.
- Marchisio, D. L., Vigil, R. D., Fox, R. O., Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes, *J. Colloid Interface Sci.* (2003) 258, 322-334.
- Martins P.M., Rocha F., The role of diffusional resistance on crystal growth: Interpretation of dissolution and growth rate data, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), 5686-5695 (a)
- McGraw, Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments, *Aer. Sci. Tech.* (1997) 27, 255-265.
- Metcalf and Eddy, Inc., Wastewater Engineering—Treatment and reuse. Mc Graw Hill, New York. (2003).

Miller, S. M., Rawlings, J. B., Model identification and quality control strategies for batch cooling crystallizers, *AIChE J.* (1994) 40, 1312-1327.

Momberg, G. A. and Oellermann R. A., The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa, *Water Science and Technology*, Vol. 26, pp.987-996 (1992)

Montastruc L., Modélisation et optimisation d'un réacteur en lit fluidisé de déphosphatation d'effluents aqueux, thèse INP Toulouse (2003).

Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Pibouleau, L., Domenech, S., Use of genetic algorithms and gradient based optimization techniques for calcium phosphate precipitation, *Chemical Engineering and Processing*, 43 (2004) 1289-1298,

Morse, G.K., Lester, J.N., and Perry, H. The economic impact of phosphorus removal from wastewater in the European Community. *Selper publications*, London, (1993) (UK).

Motz, S., Mitrović, A., Gilles, E. D., Comparison of numerical methods for the simulation of dispersed phase systems, *Chem. Eng. Sci.* (2002) 57, 4329-4344.

Mullin, J.W. Crystallization, 3rd, Butterworth-Heinemann Publications, Ipswich, UK, 1993.

Mullin, J. W., Crystallisation (4th Edition), *Butterworth Heinemann*, Oxford, (2002).

Mulkerrins, D., Dobson, A.D.W. and Colleran, E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environment International*. (2004) 30, 249-259

Münch, E., Barr, K., 2001. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research* 35, 151–159.

Musvoto, E.V., Wentzel, M.C., Ekama, G.A. Integrated chemical–physical process modelling I, Development of a kinetic based model for weak acid/base systems, *Water Res.* (2000) 34, 1857–67.

Natural History Museum, Phosphorus removal and recovery from wastewaters, *Phosphorus & Potassium*, 213 January–February. (1998).

Neethling, J.B. and Benisch, M. Struvite control through process and facility design as well as operation strategy. *Water Science and Technology*. (2004) 49, 191-199.

Nelson, N.O., Mikkelsen, R., Hesterberg, D. Struvite precipitation in anaerobic swine liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Biosource Technol.* (2003) 89, 229-236.

Nielsen, A. E., Kinetics of precipitation, *Pergamon*, Oxford, U. K., (1964).

Ohlinger, K.N., Young, T.M. and Schroeder, Predicting struvite formation in digestion, *Water Research*. (1998)32, 3607–3614,

- Ohlinger, K.N., Young, T.M. and Schroeder, E.D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. *Journal of Environmental Engineering*. (1999) 125, 730-737.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M. and Schroeder, E.D. Postdigestion struvite precipitation using a fluidised bed reactor. *Journal of Environmental Engineering*. (2000) 126, 361-368.
- Ostwald, W. Lehrbuch Allgemeiner Chemie (Textbook of General Chemistry), Ed.:Engelmann, Leipzig (1891)1.
- Parsons, S.A. and Berry, T.-A. Chemical phosphorus removal. In: *Phosphorus in Environmental Technologies, principles and applications*, Valsami-Jones, E. (Ed),(2004),260-272, IWA publishing.
- Petruzzelli, D., Dell'Erba, A., Liberti, L., Notarnicola, M. and Sengupta, A.K. A phosphate-selective sorbent for the REM-Nut® process: field experience at Massafra wastewater treatment plant. *Reactive and Functional Polymers*. (2004) 60, 195-202.
- Pambrun ,V. Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquentielle, thèse INP Toulouse (2005).
- Qamar, S., Warnecke, G., Simulation of multicomponent flows using high order central schemes, *Appl. Num. Math*. (2004) 52, 183-201.
- Qamar, S., Warnecke, G., A high order kinetic flux-splitting method for the special relativistic magnetohydrodynamics, *J. Comput. Phys*. (2005) 205, 182-204.
- Qamar, S., Warnecke, G., Application of space-time CE/SE method to shallow water magnetohydrodynamics equations, *J. Comput. Appl. Math*. (2006)196 , 132-149.
- Qamar, S., Warnecke, G., A space-time conservative method for hyperbolic systems with stiff and non stiff source terms, *Commun. In Comput. Phys*. (CiCP). (2006) 1, 451-480.
- Qamar, S., Elsner, M.P., Angelov, I., Warnecke, G., Seidel-Morgenstern, A., A comparative study of high resolution schemes for solving population balances in crystallization, *Comp. & Chem. Eng*. (2006) 30, 1119-1131.
- Qamar, S., Ashfaq, A., Elsner, M. P., Angelov, I., Warnecke, G., Seidel-Morgenstern, A., Adaptive high resolution schemes for multidimensional population balances in crystallization processes, *Comp. & Chem. Eng*.(2007) 31, 1296-1311.
- Qamar, S., Modeling and simulation of population balances for particulate processes, HDR, Faculty of Mathematics Otto-von-Guericke University Magdeburg, (2008).
- Randolph, A., Larson, M. A., Theory of particulate processes, Academic Press, Inc., San Diego, CA, Second Edition, (1988).
- Rangaiah, G.P., Multi-Objective Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering, (2009)

- Ramkrishna, D., Statistical models of cell population balances, *Rev. Chem. Eng.*, 3 (1) (1985), 49 – 95.
- Ramkrishna, D., Population Balances: Theory and applications to particulate systems in engineering, *Academic Press*, San Diego, CA (2000).
- Rawling, J. B., Miller, S. M., Witkowski, W. R., Model identification and control of solution crystallization process, *Chem. Eng. Sci.* (1993) 32, 1275-1296.
- Rawling, J. B., Slink, C. W., Miller, S. M., Control of crystallization process, A. S. Myerson (Ed.), *Handbook of Industrial Crystallization*, Second ed. (2001), 201-230.
- Regy, S., Mangin, D., Klein, J.P., Lieto, J. and Thornton, C. (2002). Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor. Lagep (Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés) internal report/CEEP (Centre Européen d'Etude des Polyphosphates), 1-65 Accessed in 2004 at <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/LagepReport.PDF>.
- Ringbom, A., *Les complexes en chimie analytique*. Dunod, Paris. (1967).
- Rockstrom, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, A., Chapin, S., Lambin, E. F., Foley, J.A.. A safe operating space for humanity. *Nature*. (2009)461(24), 472–475.
- Roustan M., Pharamond J.-C., Line A., Agitation. Mélange – Concepts théoriques de base, J 3 800, *Techniques de l'Ingénieur*. (2002)
- Salvatori, F., Les procédés de précipitation polyphasique: de l'étude des mécanismes fondamentaux à la modélisation, *Thèse de doctorat*, INPL,(2003).
- Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G., Lijmbach, A.C.M., Phosphate recycling in the phosphorus industry, *Environ, Technol*, (2001) 22, 1337–1345.
- Seco, A., Pastor, L., Barat, R., Ferrer, J. and Mangin, D. Phosphate recovery as struvite: factors influencing the process. In: *Proceedings of The International Conference on Struvite: its role in phosphorus recovery and reuse*, Cranfield (UK). (2004)
- Sharpley, A.,. *Managing Phosphorus for Agriculture and the Environment*, Penn State's College of Agricultural Science. Available from: www.cas.psu.edu. (2001).
- Shimamura, K., Tanaka, T., Miura, Y. and Ishikawa, H. Development of a high efficiency phosphorus recovery method using a fluidised-bed crystallized phosphorus removal system. *Water Science and Technology*. (2003) 48, 163-170.
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V. and Johnson, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*. (2006) 97, 2211-2216.
- Snoeyink, V.L and Jenkins, D. *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, USA, 1980.

- Söhnel, O., Mullin, J. W., A method for the determination of precipitation induction periods, *J. Cryst. Growth.* (1978) 44, 377 – 382.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Reserch.* (2001) 35 (17), 4191–4199.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D. and Lester, J.N. Removal of struvite to prevent problems associated with its accumulation in wastewater treatment works. *Water Environment Research.* (2004) 76, 437-4199.
- Steen, I.. Phosphorus availability in the 21st century management of a non-renewable resource. Phosphorus and Potassium. (1998) 217, 25–31.
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Osada, T. and Waki, M. Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Research.* (2002) 36, 2991-2998.
- Taylor, A.W., Frazier, A.W. and Gurney, E.L. Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. *Transactions of the Faraday Society.* (1963) 59, 1580-1584.
- Tebbutt, T.H.Y. *Principles of water quality control.* Butterworth-Heinemann, (UK). (1998)
- Ueno, Y. and Fujii, M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology.* (2001) 22, 1373-1381
- Ueno, Y., Fujii, M., 3 Years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Holland, March 12–14.(2001)
- Van Dijk, J.C., Braakensiek, H.. Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed. *Water Science and Technology.* (1984)17, 133–142.
- Volmer M., Die Kinetik der Phasenbildung, *Bros. Ann. Arbor.*, Michigan (1945).
- Vollmer, U., Control of crystallization based on population balances, Ph.D. thesis, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Otto-von-Guericke University, (2005).
- Von Münch, E. and Barr, K. Controlled crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester side stream. *Water Research.* (2001) 35, 151-159.
- Walton A. G., The Formation and properties of precipitates, *Wiley*, N. Y. (1967).
- Wagman , D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., Schumm, R.H., Churney, K.L., Selected values of chemical properties, *Natl Bur Stand Tech Note.* (1968)270, 264.

- Wagman , D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., Schumm, R.H., Churney, K.L., Selected values of chemical properties, *Natl Bur Stand Tech Note*. (1969)270, 152.
- Wagman , D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., Schumm, R.H., Churney, K.L., Selected values of chemical thermodynamics properties, *Natl Bur Stand Tech Note*, 170 (1970) 170, 49.
- Wagman , D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., Schumm, R.H., Churney, K.L., Selected values of chemical properties, *Natl Bur Stand Tech Note*. (1971) 270, 49.
- Wang, J.S., Song, Y.H., Yuan, P., Peng, J.F., Fan, M.H., Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery, *Chemosphere*. (2006) 65, 1182–1187.
- Wild, A., Soil and the Environment—An Introduction. Cambridge University Press, Great Britain. (1993).
- Woods, N.C., Daigger, G.T. and Sock, S.M. Sewage sludge reductions offered by phosphate recycling. CHIMICA Oggi/Chemistry today. (2000).
- Wrigley, T.J., Scott, W.D., Webb, K.M. An improved computer model of struvite solution chemistry, *Talanta*. (1991) 38, 889–95.
Chapitre 5
- Wu, Q. and Bishop, P.L. Enhancing struvite crystallisation from anaerobic supernatant. *Journal of Environmental Engineering Science*. (2004) 3, 21-29.
- Wu, Q., Bishop, P.L., Keener, T.C. A strategy for controlling deposit of struvite in municipal wastewater treatment plants. *Water Environment Research*. (2005)199–207
- Yoshino, M.A., Yao, M.A., Tsuno, H.B. and Somiya, I.B. Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. (2003) 48, 171-1
- Zheng, F., Huang, C.H., Norton, L.D. Effects of near-surface hydraulic gradients on nitrate and phosphorus losses in surface runoff. *Journal of Environmental Quality*. (2004) 33 (6), 2174–2182

Annexe A1

1. Méthode de calcul des constantes d'équilibre thermodynamique

Cette annexe présente le calcul des constantes d'équilibre des réactions équilibrées utilisées dans le modèle thermodynamique. Une première étape consiste à calculer les constantes d'équilibre, pour différentes températures, en utilisant l'enthalpie libre.

$$\ln(K_i) = -\frac{\Delta G_R(T)}{RT} \quad (\text{A1.1})$$

Dans cette expression, $\Delta G_R(T)$ est l'enthalpie libre de la réaction (Eq. 4) lié à l'équilibre.

Les réactions liées à l'équilibre peuvent être exprimées de façon générale par ; $A + B \leftrightarrow C$

Le bilan de l'énergie libre pour une réaction est donné par l'équation (3.28).

$$\Delta G_R(T) = \Delta G_f^C(T) - [\Delta G_f^A(T) + \Delta G_f^B(T)] \quad (\text{A1.2})$$

$\Delta G_f^A(T)$ et $\Delta G_f^B(T)$ sont l'enthalpie libre de la formation des réactifs A et B. $\Delta G_f^C(T)$ désigne l'enthalpie libre de la formation de produit C. Le calcul de l'enthalpie libre de formation (eq. 3.29) utilise l'enthalpie et l'entropie de formation ($\Delta H_f(T)$ et $\Delta S_f(T)$), ce qui nécessite de connaître les valeurs correspondant à chaque élément considéré.

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f(T) - T \times \Delta S_f(T) \quad (\text{A1.3})$$

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p(T) dT \quad (\text{A1.4})$$

$$\Delta S_f(T) = \Delta S_f(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (\text{A1.5})$$

T_{ref} est la référence de la température du système, soit 25°C. Le Tableau 3 donne les valeurs de ΔH_f et ΔS_f à 25°C et leur calcul nécessite la capacité calorifique C_p fournie dans les tableaux suivants (8, 9, 10, 11), en utilisant les relations classiques de thermodynamique (A1.4 et A1.5).

Le calcul des constantes d'équilibre à l'aide de ces relations classiques n'est possible que pour les réactions équilibrées suivantes :



Les tableaux 1 à 4 présentent les données nécessaires pour le calcul analytique des constantes d'équilibre des réactions précédentes.

Tableau 1: Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$

				$C_p \text{ (kJ/mol)} = a + b * T + c * T^2$		
	$H_f \text{ (kJ/mol)}$	$S_F \text{ (kJ/mol/K)}$	$G_f \text{ (kJ/mol)}$	a	b	c
H^+	0	-0,0209	0		0	
H_3PO_4	-1288,34	1,58E-01	-1142,65	0	-0,00077	0
H_2PO_4^-	-1296,3	0,1113	-1130,4		-0,00015	

Tableau 2: Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$

				$C_p \text{ (kJ/mol)} = a + b * T + c * T^2$		
	$H_f \text{ (kJ/mol)}$	$S_F \text{ (kJ/mol/K)}$	$G_f \text{ (kJ/mol)}$	a	b	c
H^+	0	-0,0209	0		0	
H_2PO_4^-	-1296,3	0,1113	-1130,4		-0,000147	
HPO_4^{2-}	-1292,14	0,0084	-1089,26		-0,000891	

Tableau 3: Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$

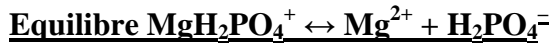
				$C_p \text{ (kJ/mol)} = a + b * T + c * T^2$		
	$H_f \text{ (kJ/mol)}$	$S_F \text{ (kJ/mol/K)}$	$G_f \text{ (kJ/mol)}$	a	b	c
H^+	0	-0,0209	0		0	
HPO_4^{2-}	-1292,14	0,0084	-1089,26		-0,000891	
PO_4^{3-}	-1277,38	-0,159	-1018,8		-0,001121	

Tableau 4: Données thermodynamiques pour l'équilibre $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

	H_f (kJ/mol)	S_f (kJ/mol/K)	G_f (kJ/mol)	C_p (kJ/mol) = $a + b * T + c * T^2$		
				a	b	c
H⁺	0	-0,0209	0		0	
OH⁻	-230	0,01014	-157,29	0	-4,98E-04	0
H₂O	-285,83	0,06991	-237,18		0	

Les autres réactions équilibrées considérées dans le modèle thermodynamique ne sont pas connues directement, mais calculées comme une combinaison de plusieurs réactions équilibrées. Une autre source sur les constantes d'équilibres provient des travaux de Fritz (1981): les valeurs des constantes d'équilibres sont fournies mais il n'est pas possible d'accéder aux enthalpies de formation utilisées par cet auteur. Il est cependant possible de modéliser la constante d'équilibre en fonction de la température en ayant recours à un modèle polynômial dans l'intervalle de définition des constantes d'équilibre.

Les équations suivantes sont considérées :



La constante d'équilibre de cette réaction est calculée à partir de 3 réactions.



- Equilibre $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
- Equilibre $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
- Equilibre $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$

Tableau 5: Valeur des constantes d'équilibre pour l'équilibre $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Equilibre $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$				Equilibre $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$			
T (°C)	$\log_{10}(T \text{ K})$	$\log_{10}(K_{10,1})$	$K_{10,1}$	T (°C)	$\log_{10}(T \text{ K})$	$\log_{10}(K_{10,2})$	$K_{10,2}$
0	2,4364012	-21,17	6,7608E-22	0	2,4364012	-7,32	4,7863E-08
25	2,47443481	-20,99	1,0233E-21	25	2,47443481	-7,21	6,166E-08
60	2,52263982	-21,02	9,5499E-22	60	2,52263982	-7,21	6,166E-08
100	2,57188345	-21,56	2,7542E-22	100	2,57188345	-7,36	4,3652E-08
150	2,62649435	-22,53	2,9512E-23	150	2,62649435	-7,73	1,8621E-08
200	2,67499884	-23,91	1,2303E-24	200	2,67499884	-8,25	5,6234E-09
250	2,71862623	-25,66	2,1878E-26	250	2,71862623	-8,85	1,4125E-09
300	2,7582683	-28,07	8,5114E-29	300	2,7582683	-9,5	3,1623E-10

Tableau 6: Valeur des constantes d'équilibre pour l'équilibre $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Equilibre $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$				Equilibre $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$			
T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\log_{10}(\text{K}_{10,3})$	$\text{K}_{10,3}$	T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\log_{10}(\text{K}_{10})$	$\text{K}_{10} = \text{K}_{10,1} / (\text{K}_{10,2} \times \text{K}_{10,3})$
0	2,4364012	-12,62	2,3988E-13	0	2,4364012	-1,23	0,05888437
25	2,47443481	-12,34	4,5709E-13	25	2,47443481	-1,44	0,03630781
60	2,52263982	-12,15	7,0795E-13	60	2,52263982	-1,66	0,02187762
100	2,57188345	-12,1	7,9433E-13	100	2,57188345	-2,1	0,00794328
150	2,62649435	-12,2	6,3096E-13	150	2,62649435	-2,6	0,00251189
200	2,67499884	-12,45	3,5481E-13	200	2,67499884	-3,21	0,0006166
250	2,71862623	-12,8	1,5849E-13	250	2,71862623	-4,01	9,7724E-05
300	2,7582683	-13,3	5,0119E-14	300	2,7582683	-5,27	5,3703E-06

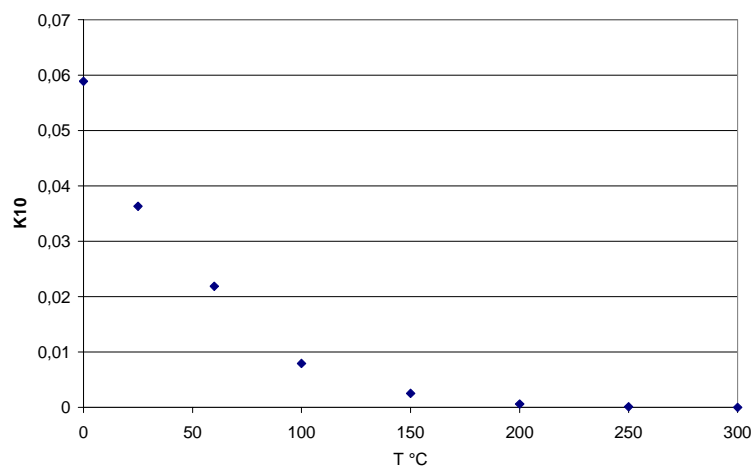


Figure 1: Constantes d'équilibre pour $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

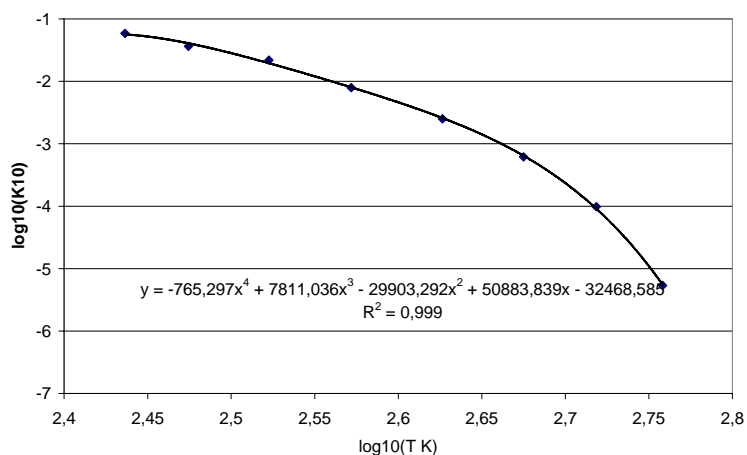


Figure 2: Constantes d'équilibre pour $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (échelle logarithmique)

Equilibre $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$

La constante d'équilibre de cette réaction est calculée à partir de 3 réactions.



- Equilibre $\text{MgHPO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
- Equilibre $\text{HPO}_4^- \leftrightarrow \text{PO}_4^- + \text{H}^+$
- Equilibre $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$

Tableau 7: Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$

Equilibre $\text{MgHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$				Equilibre $\text{HPO}_4^- \rightleftharpoons \text{PO}_4^- + \text{H}^+$			
T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\log_{10}(\text{K}_{11,1})$	$\text{K}_{11,1}$	T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\log_{10}(\text{K}_{10,2})$	$\text{K}_{10,2}$
0	2,4364012	-15,53	2,9512E-16	0	2,4364012	-12,62	2,3988E-13
25	2,47443481	-15,45	3,5481E-16	25	2,47443481	-12,34	4,5709E-13
60	2,52263982	-15,55	2,8184E-16	60	2,52263982	-12,15	7,0795E-13
100	2,57188345	-15,89	1,2882E-16	100	2,57188345	-12,1	7,9433E-13
150	2,62649435	-16,57	2,6915E-17	150	2,62649435	-12,2	6,3096E-13
200	2,67499884	-17,53	2,9512E-18	200	2,67499884	-12,45	3,5481E-13
250	2,71862623	-18,86	1,3804E-19	250	2,71862623	-12,8	1,5849E-13
300	2,7582683	-20,93	1,1749E-21	300	2,7582683	-13,3	5,0119E-14

Tableau 8: Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$

Equilibre $\text{MgHPO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$			
T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\log_{10}(\text{K}_{11})$	$\text{K}_{11} = \text{K}_{11,1} / \text{K}_{11,2}$
0	2,4364012	-2,91	0,00123027
25	2,47443481	-3,11	0,00077625
60	2,52263982	-3,4	0,00039811
100	2,57188345	-3,79	0,00016218
150	2,62649435	-4,37	4,2658E-05
200	2,67499884	-5,08	8,3176E-06
250	2,71862623	-6,06	8,7096E-07
300	2,7582683	-7,63	2,3442E-08

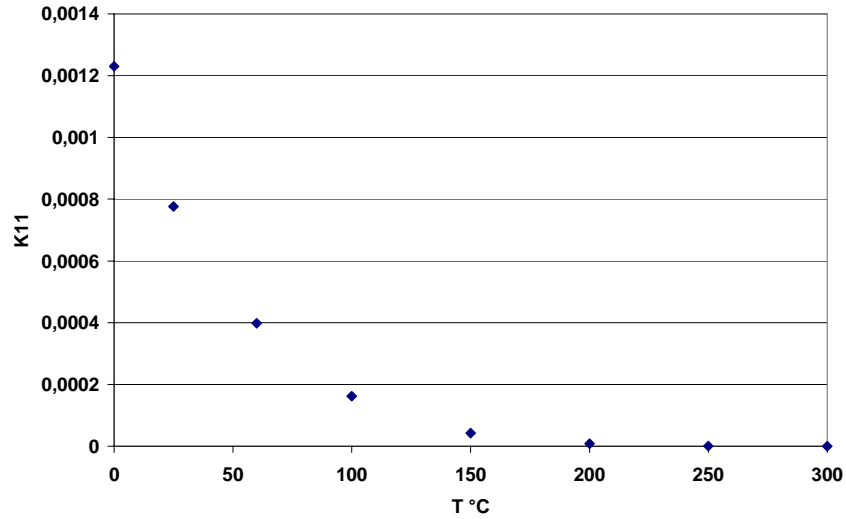


Figure 3 : Constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$

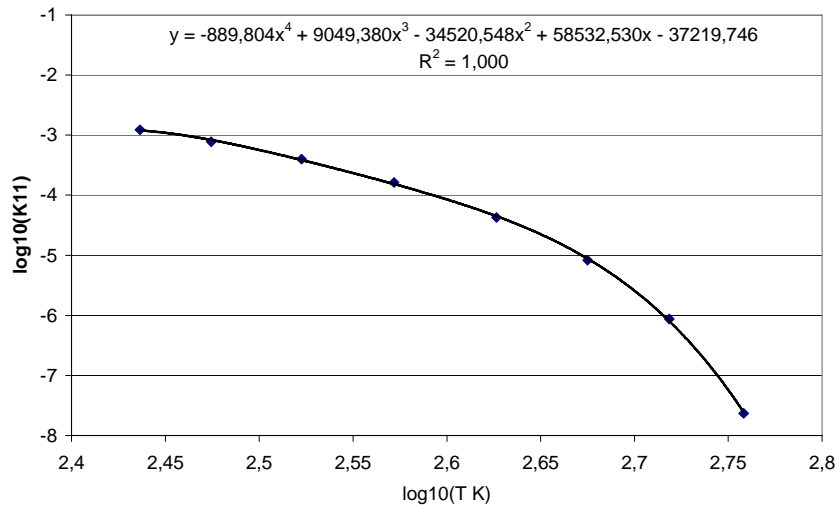


Figure 4 : Constantes d'équilibre pour $\text{MgHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ (échelle logarithmique)

Equilibre $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

La constante d'équilibre de cette réaction est calculée à partir de 3 réactions.



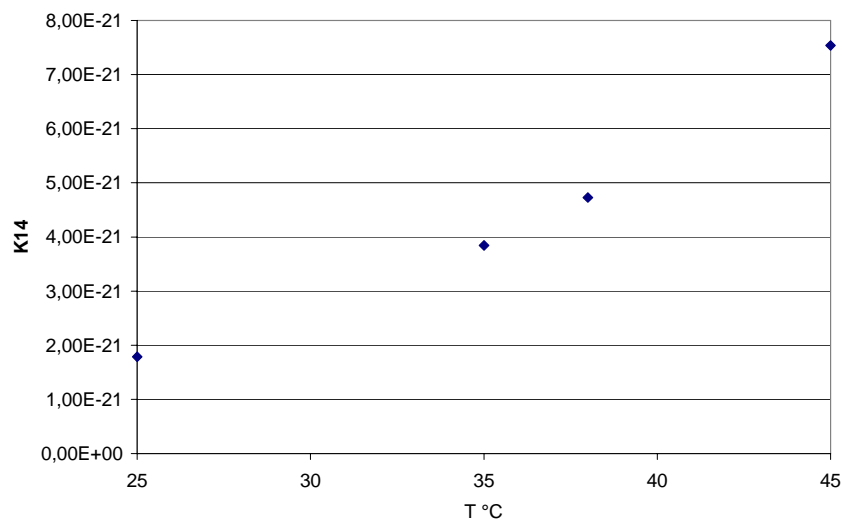
- Equilibre $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- Equilibre $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$
- Equilibre $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

Tableau 9: Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

Equilibre $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$				Equilibre $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$			
T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\log_{10}(\text{K}_{14,1})$	$\text{K}_{14,1}$	T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\text{Log}_{10}(\text{K}_{14,2})$	Kw
25	2,47443481	6,751279104	5,64E+06	25	2,47443481	-7,32	1,0072E-14
35	2,48876217	6,733197265	5,41E+06	35	2,48876217	-7,21	2,0785E-14
38	2,49296981	6,731588765	5,39E+06	38	2,49296981	-7,21	2,5477E-14
45	2,50263193	6,725911632	5,32E+06	45	2,50263193	-7,36	4,0095E-14

Tableau 10: Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

Equilibre $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$			
T (°C)	$\log_{10}(\text{T K})$	$\log_{10}(\text{K}_{14})$	K_{14}
25	2,47443481	-20,7481804	1,79E-21
35	2,48876217	-20,4154481	3,84E-21
38	2,49296981	-20,3254337	4,73E-21
45	2,50263193	-20,1228215	7,54E-21

**Figure 5:** Constantes d'équilibre pour $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

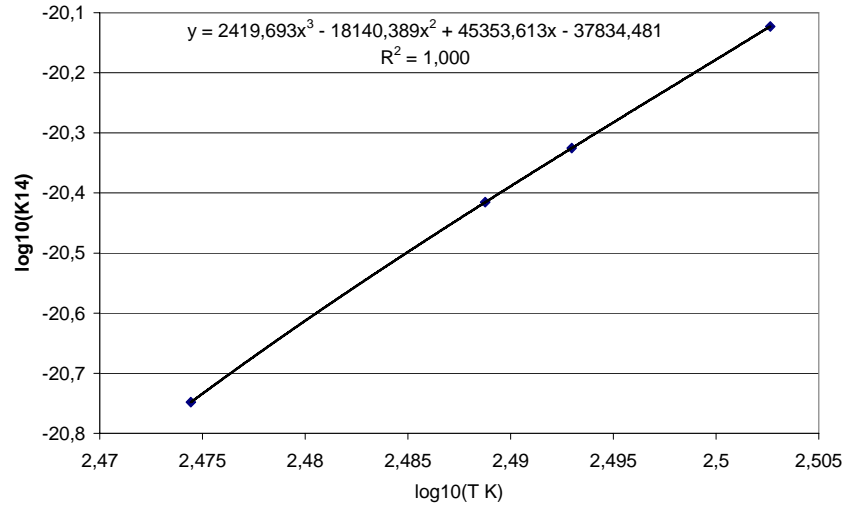


Figure 6: Constantes d'équilibre pour $e \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ (échelle logarithmique)

Equilibre $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$



Tableau 11: Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$

Equilibre $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$			
T (°C)	$\log_{10}(T \text{ K})$	$\log_{10}(K_{13})$	K_{13}
0	2,4364012	-2,48	3,31E-03
25	2,47443481	-2,58	2,63E-03
60	2,52263982	-2,81	1,55E-03
100	2,57188345	-3,12	7,59E-04
150	2,62649435	-3,59	2,57E-04
200	2,67499884	-4,1	7,94E-05
250	2,71862623	-4,8	1,58E-05
300	2,7582683	-5,71	1,95E-06

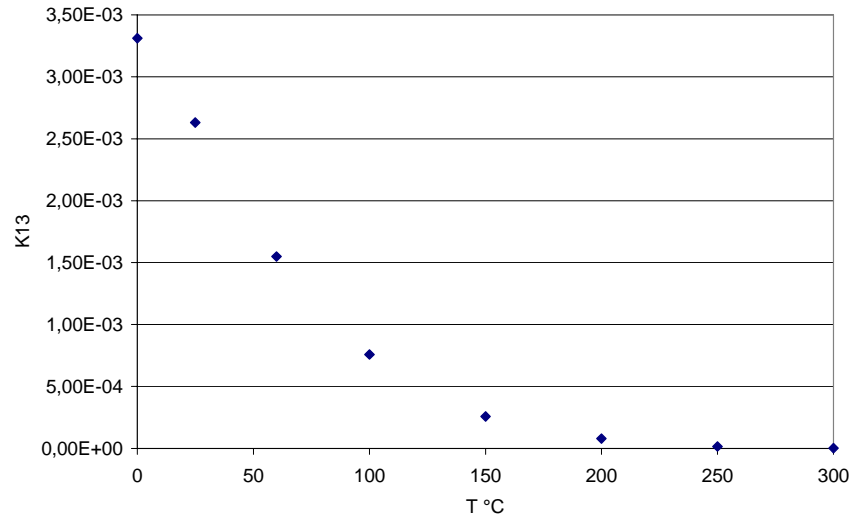


Figure 7: Constantes d'équilibre pour $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$

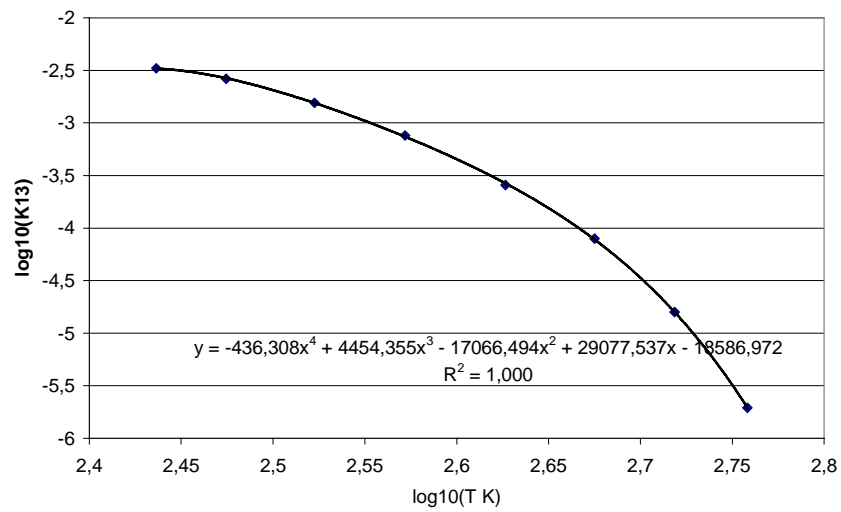


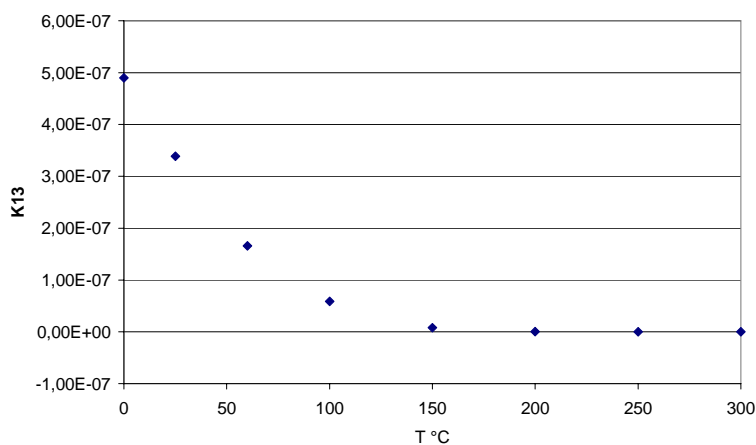
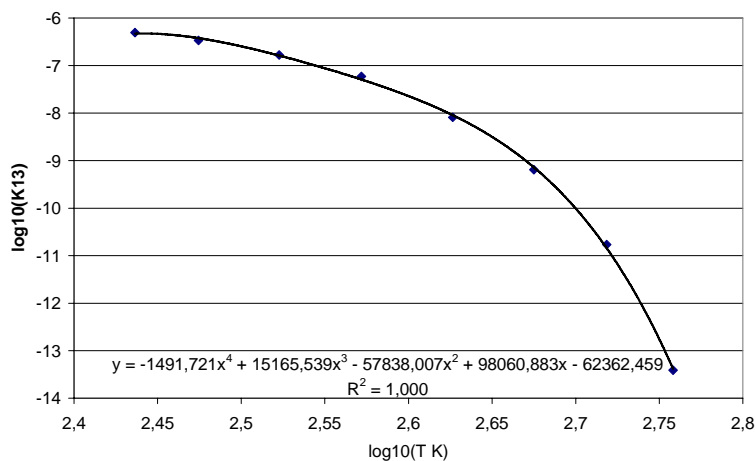
Figure 8: Constantes d'équilibre pour $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$ (échelle logarithmique)

Equilibre $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$



Tableau 12: Valeur des constantes d'équilibre pour $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$

Equilibre $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$			
T (°C)	$\log_{10}(T \text{ K})$	$\log_{10}(K_{13})$	K_{13}
0	2,4364012	-6,31	4,90E-07
25	2,47443481	-6,47	3,39E-07
60	2,52263982	-6,78	1,66E-07
100	2,57188345	-7,23	5,89E-08
150	2,62649435	-8,09	8,13E-09
200	2,67499884	-9,19	6,46E-10
250	2,71862623	-10,77	1,70E-11
300	2,7582683	-13,41	3,89E-14

**Figure 9:** Constantes d'équilibre pour $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ **Figure 10:** Constantes d'équilibre pour l'équilibre $\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ (échelle logarithmique)

Annexes A2

1. Données expérimentales de détermination du temps d'induction

Tableau 1 : Temps d'induction observés pour différentes valeurs expérimentales

SI	Ω	t(sec)	$1/(\ln\Omega)^2$	ln(t)
0,79	1,83	1860	2,75	7,53
0,81	1,87	975	2,56	6,88
0,99	2,14	540	1,73	6,29
1,06	2,26	486	1,51	6,19
1,16	2,44	420	1,26	6,04
1,36	2,83	195	0,92	5,27
1,37	2,87	180	0,90	5,19
1,54	3,25	25	0,72	3,22
1,61	3,44	15	0,65	2,71

2. Méthode numérique de reconstruction de distribution de taille de cristaux à partir de la méthode des moments

Les étapes de calcul proposé par [Qamar, 2008] sont les suivantes :

Préalablement à l'algorithme de reconstruction de la distribution de taille, il faut écrire la transformée de Laplace de la densité de nombre des cristaux :

$$\hat{n}(t, s) := \int_0^{\infty} e^{-sl} n(t, l) dl, \quad s > 0 \quad (\text{A2.1})$$

En introduisant la transformée de Laplace de la fonction $n(t, L)$ dans l'équation de bilan de population 5.1, nous avons :

$$\frac{d\hat{n}(t, s)}{dt} + sG(t, m)\hat{n}(t, s) = r_N(t, m)e^{-sl_0} \quad (\text{A2.2})$$

$$\frac{d\hat{n}(t, 0)}{dt} = r_N(t, m) \Rightarrow \frac{d\mu_0(t)}{dt} = r_N(t, m) \quad (\text{A2.3})$$

On obtient une solution unique de cette équation dans le domaine de Laplace :

$$\hat{n}(t, s) = U(t, t_0, s, m)\hat{n}_0(s) + \int_{t_0}^t U(t, \xi, s, m)r_N(\xi, m)e^{-s\xi} d\xi \quad (\text{A2.4})$$

$$U(t, \xi, s, m) := \exp\left[-s \int_{\xi}^t G(\tau, m)d\tau\right]$$

Il est ensuite possible d'avoir une expression de la densité de nombre en utilisant la transformée de Laplace inverse :

$$n(t, l) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \exp\left[s(l - \int_{t_0}^t G(\tau, m)d\tau)\right] \hat{n}_0(s) ds \quad (\text{A2.5})$$

$$+ \int_{t_0}^t r_N(\xi, m) \left[\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \exp\left[s(l - l_0 - \int_{\xi}^t G(\tau, m)d\tau)\right] d\xi \right]$$

La solution dans le domaine des réels est donc :

$$n(t, l) = n_0 \left(l - \int_{t_0}^t G(\tau, m)d\tau \right) + \int_{t_0}^t r_N(\xi, m) \delta\left(\tilde{l} - \int_{\xi}^t G(\tau, m)d\tau\right) d\xi \quad (\text{A2.6})$$

Ce qui conduit à la solution suivante :

$$n(t, l) = n_0 \left(l - \int_{t_0}^t G(\tau, m)d\tau \right) + \left\{ \frac{r_N(\xi, m)}{G(\xi, m)}, \tilde{l} \in]0, u(t_0, t)] \right\}$$

(A2.7)

Avec la solution implicite suivante :

$$F(\xi) = \int_{\xi}^t G(\tau, m)d\tau - \tilde{l} \quad \tilde{l} := l - l_0 \quad (\text{A2.8})$$

L'algorithme de cette technique est le suivant :

1. utilisation de la densité de nombre initiale $n_0(L)$ et de la sursaturation initiale pour calculer les moments initiaux, la vitesse de nucléation et de croissance initiales. Dans notre cas, il existe un seul cristal d'une taille égale à zéro.
2. après le calcul des moments initiaux, la résolution des équations 4.32, 4.33 et 4.34 permet de calculer la valeur des moments $\mu_i(t)$ et de la sursaturation absolue $s(t)$ sur l'intervalle de temps $[t_0, t_{\text{Max}}]$
3. on calcule l'intégrale de la vitesse de croissance u . Cette intégrale peut être simplement résolue à l'aide de la méthode des trapèzes par exemple.

$$u = \int_0^t G(\tau, s) d\tau \quad (\text{A2.9})$$

4. pour retrouver la valeurs de la densité de nombre $n(t, L)$, en particulier à la fin de la simulation t_{Max} , il faut vérifier si $L > 0$ et si $L \leq u(t_0)$. Dans ce cas il faut résoudre itérativement l'équation suivante par la méthode de Newton pour calculer ξ

$$\xi^{i+1} = \xi^i - \frac{F^i(\xi^i)}{F'^i(\xi^i)} \quad (\text{A2.10})$$

$$F(\xi) = \int_{\xi}^t G(\tau, s) d\tau - \bar{l} \quad (\text{A2.11})$$

$$F'(\xi) = -G(\xi, s) \quad (\text{A2.12})$$

5. les vitesses de croissance $G(t, s)$ et de nucléation $r_N(t, s)$ sont connues uniquement pour des point discrets sur l'intervalle $[t_0, t_{\text{Max}}]$. Une interpolation est nécessaire pour pouvoir calculer $G(\xi, s)$ et $s(\xi, s)$
6. on calcule la densité de nombre $n(L, t)$ grâce à l'équation suivante :

Pour $x \in [0, u]$

$$n(L, t) = \frac{r_N(\xi, s)}{G(\xi, s)} \quad (\text{A2.13})$$

3. Calcul de la distribution de taille

Tableau 2: Calcul de la distribution de taille

Taille (m)	Série 1 SI = 1.61	Série 2 SI = 1.47	Série 3 SI = 1.37	Série 4 SI = 1.16	Série 5 SI = 1.06	Série 6 SI = 0.81
0,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	1,E-44	2,E-51	2,E-60
1,5	6,E-21	2,E-25	8,E-43	9,E-16	6,E-18	5,E-24
2,5	4,E-12	6,E-15	1,E-22	3,E-09	2,E-10	5,E-14
3,5	2,E-08	2,E-10	7,E-15	1,E-06	2,E-07	9,E-10
4,5	2,E-06	6,E-08	7,E-11	2,E-05	8,E-06	2,E-07
5,5	3,E-05	2,E-06	2,E-08	2,E-04	8,E-05	4,E-06
6,5	2,E-04	2,E-05	5,E-07	6,E-04	4,E-04	4,E-05
7,5	9,E-04	2,E-04	7,E-06	2,E-03	1,E-03	2,E-04
8,5	3,E-03	6,E-04	5,E-05	4,E-03	3,E-03	7,E-04
9,5	7,E-03	2,E-03	2,E-04	7,E-03	6,E-03	2,E-03
10,5	1,E-02	5,E-03	7,E-04	1,E-02	1,E-02	4,E-03
11,5	2,E-02	9,E-03	2,E-03	2,E-02	2,E-02	7,E-03
12,5	4,E-02	2,E-02	4,E-03	2,E-02	2,E-02	1,E-02
13,5	6,E-02	3,E-02	9,E-03	3,E-02	3,E-02	2,E-02
14,5	9,E-02	5,E-02	2,E-02	4,E-02	4,E-02	3,E-02
15,5	1,E-01	7,E-02	3,E-02	5,E-02	5,E-02	4,E-02
16,5	2,E-01	1,E-01	4,E-02	7,E-02	7,E-02	5,E-02
17,5	2,E-01	1,E-01	6,E-02	8,E-02	9,E-02	7,E-02
18,5	3,E-01	2,E-01	8,E-02	1,E-01	1,E-01	9,E-02
19,5	4,E-01	2,E-01	1,E-01	1,E-01	1,E-01	1,E-01
20,5	4,E-01	3,E-01	2,E-01	1,E-01	1,E-01	1,E-01
21,5	5,E-01	4,E-01	2,E-01	2,E-01	2,E-01	2,E-01
22,5	6,E-01	4,E-01	2,E-01	2,E-01	2,E-01	2,E-01
23,5	7,E-01	5,E-01	3,E-01	2,E-01	2,E-01	2,E-01
24,5	9,E-01	6,E-01	4,E-01	2,E-01	3,E-01	3,E-01
25,5	1,E+00	7,E-01	5,E-01	3,E-01	3,E-01	3,E-01
26,5	1,E+00	8,E-01	5,E-01	3,E-01	3,E-01	4,E-01
27,5	1,E+00	1,E+00	6,E-01	3,E-01	4,E-01	4,E-01
28,5	1,E+00	1,E+00	7,E-01	4,E-01	4,E-01	5,E-01
29,5	2,E+00	1,E+00	8,E-01	4,E-01	5,E-01	5,E-01
30,5	2,E+00	1,E+00	1,E+00	4,E-01	5,E-01	6,E-01
31,5	2,E+00	2,E+00	1,E+00	5,E-01	6,E-01	7,E-01
32,5	2,E+00	2,E+00	1,E+00	5,E-01	6,E-01	8,E-01
33,5	3,E+00	2,E+00	1,E+00	6,E-01	7,E-01	8,E-01
34,5	3,E+00	2,E+00	2,E+00	6,E-01	7,E-01	9,E-01
35,5	3,E+00	2,E+00	2,E+00	7,E-01	8,E-01	1,E+00
36,5	3,E+00	3,E+00	2,E+00	8,E-01	9,E-01	1,E+00
37,5	4,E+00	3,E+00	2,E+00	8,E-01	1,E+00	1,E+00
38,5	4,E+00	3,E+00	2,E+00	9,E-01	1,E+00	1,E+00
39,5	4,E+00	3,E+00	2,E+00	1,E+00	1,E+00	1,E+00

Annexes

40,5	5,E+00	4,E+00	3,E+00	1,E+00	1,E+00	2,E+00
41,5	5,E+00	4,E+00	3,E+00	1,E+00	1,E+00	2,E+00
42,5	5,E+00	4,E+00	3,E+00	1,E+00	1,E+00	2,E+00
43,5	6,E+00	4,E+00	3,E+00	1,E+00	1,E+00	2,E+00
44,5	6,E+00	5,E+00	4,E+00	1,E+00	2,E+00	2,E+00
45,5	6,E+00	5,E+00	4,E+00	1,E+00	2,E+00	2,E+00
46,5	7,E+00	6,E+00	4,E+00	2,E+00	2,E+00	2,E+00
47,5	7,E+00	6,E+00	4,E+00	2,E+00	2,E+00	3,E+00
48,5	8,E+00	6,E+00	5,E+00	2,E+00	2,E+00	3,E+00
49,5	4,E+00	7,E+00	5,E+00	2,E+00	2,E+00	3,E+00
50,5	0,E+00	7,E+00	5,E+00	2,E+00	2,E+00	3,E+00
51,5	0,E+00	7,E+00	6,E+00	2,E+00	2,E+00	3,E+00
52,5	0,E+00	4,E+00	6,E+00	2,E+00	3,E+00	3,E+00
53,5	0,E+00	0,E+00	6,E+00	2,E+00	3,E+00	4,E+00
54,5	0,E+00	0,E+00	7,E+00	2,E+00	3,E+00	4,E+00
55,5	0,E+00	0,E+00	7,E+00	3,E+00	3,E+00	4,E+00
56,5	0,E+00	0,E+00	4,E+00	3,E+00	3,E+00	4,E+00
57,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	3,E+00	3,E+00	4,E+00
58,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	3,E+00	4,E+00	5,E+00
59,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	3,E+00	4,E+00	5,E+00
60,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	3,E+00	4,E+00	5,E+00
61,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	4,E+00	4,E+00	5,E+00
62,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	4,E+00	4,E+00	6,E+00
63,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	4,E+00	5,E+00	6,E+00
64,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	4,E+00	5,E+00	3,E+00
65,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	4,E+00	5,E+00	0,E+00
66,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	4,E+00	5,E+00	0,E+00
67,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	5,E+00	6,E+00	0,E+00
68,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	5,E+00	3,E+00	0,E+00
69,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	5,E+00	0,E+00	0,E+00
70,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	5,E+00	0,E+00	0,E+00
71,5	0,E+00	0,E+00	0,E+00	3,E+00	0,E+00	0,E+00
