



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 33631 B1** (51) Cl. internationale : **C02F 1/00; C02F 1/52**

(43) Date de publication :
01.10.2012

(21) N° Dépôt :
33727

(22) Date de Dépôt :
25.03.2011

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE HASSAN 1ER SETTAT, COMPLEXE UNIVERSITAIRE, Km 3 ROUTE DE CASABLANCA BP.539 26000 SETTAT (MA)

(72) Inventeur(s) :
Loubna AMAHDAR ; Issam MEFTAH KADMIRI ; Mohammed BOUMHRAS ; Abderraouf HILALI ; Boubker NASSER ; Moha AROUCH

(74) Mandataire :
ABDERRAOUF HILALI

(54) Titre : **PROCEDE ET APPAREIL POUR L'ELIMINATION DU PHOSPHORE DES REJETS LIQUIDES DES UNITES DE PRODUCTION D'ENGRAIS PAR RECUPERATION DE CRISTAUX PHOSPHATES**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION DÉCRIT UNE MÉTHODE ET UN APPAREIL POUR LA DÉPHOSPHORATION DES EFFLUENTS LIQUIDES BRUTS DES INSTALLATIONS DE PRODUCTION D'ENGRAIS PAR PRÉCIPITATION DU PHOSPHORE DE L'AZOTE ET DU MAGNÉSIUM SOUS FORME DE CRISTAL À VALEUR AJOUTÉE. CETTE MÉTHODE PASSE PAR LES ÉTAPES SUIVANTES : (A) INTRODUCTION DES EFFLUENTS BRUTS DANS UN RÉACTEUR AGITÉ, (B) L'UTILISATION DE L'EAU DE MER DANS LE PROCESSUS DE PRODUCTION DES ENGRAIS PHOSPHORÉS SERVANT COMME SOURCE IMPORTANTE DE MAGNÉSIUM. (C) NEUTRALISATION DE L'ACIDITÉ DES EFFLUENTS PAR L'ADDITION DU NAOH 2N QUI PERMET EN OUTRE DE LES EXPOSER AUX CONDITIONS AMBIANTES DE PH (8 À 9) ET DE RAPPORTS STOECHIOMÉTRIQUES NÉCESSAIRES POUR LA PRÉCIPITATION DE CRISTAUX PHOSPHORÉS, (D) RÉCUPÉRATION D'UNE PARTIE DES CRISTAUX DU RÉACTEUR D'AUTRES CRISTAUX SERVENT COMME SUPPORT DE GERMINATION. L'APPAREIL PROPOSÉ COMPORTE UNE UNITÉ DE CONCENTRATION DES CRISTAUX ET UNE UNITÉ DE RÉCUPÉRATION DES CRISTAUX.

III. Abrégé :

La présente invention décrit une méthode et un appareil pour la déphosphoration des effluents liquides bruts des installations de production d'engrais par précipitation du phosphore de l'azote et du magnésium sous forme de cristal à valeur ajoutée. Cette méthode passe par les étapes suivantes : (a) introduction des effluents bruts dans un réacteur agité, (b) l'utilisation de l'eau de mer dans le processus de production des engrais phosphorés servant comme source importante de magnésium, (c) neutralisation de l'acidité des effluents par l'addition du NaOH 2N qui permet en outre de les exposer aux conditions ambiantes de pH (8 à 9) et de rapports stœchiométriques nécessaires pour la précipitation de cristaux phosphorés, (d) récupération d'une partie des cristaux du réacteur d'autres cristaux servent comme support de germination. L'appareil proposé comporte une unité de concentration des cristaux et une unité de récupération des cristaux.

01 OCT 2012

I. Description de l'invention:

A. *Domaine de l'invention :*

La présente invention se rapporte à un procédé d'élimination des éléments nutritifs, en l'occurrence le phosphore, l'azote et le magnésium à partir des effluents liquides bruts de l'industrie de fabrication des engrais. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de cristallisation et séparation d'une fraction solide et fraction liquide avec l'enlèvement du phosphore de la fraction liquide.

B. *Etat de l'art de l'invention :*

Les composés phosphorés et azotés sont générés par un grand nombre d'activités industrielles et de processus biologiques. Lorsqu'ils sont déversés en grande quantité dans l'environnement, ces éléments deviennent un risque de pollution environnementale de gravité importante. Ils entraînent une hypoxie localisée du milieu récepteur à cause de la promotion d'une prolifération importante des algues, provoquant un déséquilibre de l'écosystème. Les déversements excessifs de l'azote et du phosphore dans les eaux résiduaires peuvent causer des dommages environnementaux selon trois niveaux :

- Pollution des eaux de surface
- Pollution de la nappe phréatique
- Pollution du sol

L'enlèvement des composés phosphorés contenus dans les solides entraînés peut être obtenu par centrifugation ou par déposition. En revanche, les composés phosphorés dissouts ne peuvent pas être enlevés par ces techniques. Un grand nombre de techniques pour l'enlèvement du phosphore dissout sont connues, comprenant l'élimination par les microorganismes en conditions anaérobiques, l'enlèvement par les microorganismes

accumulant le phosphate, précipitation par addition de fer ou de calcium et la précipitation sous forme de struvite. L'utilisation des microorganismes pour l'enlèvement du phosphore tend à exiger des unités et des équipements relativement conséquents et coûteux. En outre elle génère des boues avec des cellules microbiennes difficilement manipulables. La précipitation par le fer ou le calcium implique un coût supplémentaire pour l'addition de ces composés et un procédé de traitement des phosphates de calcium ou des phosphates de fer récupérés.

Dans la littérature, de nombreuses inventions et études décrivent la précipitation du phosphore et de l'ammonium à partir des effluents liquides sous forme de struvite ($Mg^{2+}NH_4^+PO_4^{3-} \cdot 6H_2O$) grâce à une réaction avec le magnésium. Plusieurs études ont indiqué que la précipitation à partir des eaux usées peut avoir lieu à des valeurs de pH de 6.5 à 10 ; à des températures de 25°C à 35°C ; en utilisant l'oxyde de magnésium, le sulfate de magnésium, le chlorure de magnésium ou le carbonate de magnésium comme source de magnésium. On utilise également l'acide phosphorique, le potassium hydrogène phosphate et le potassium dihydrogène phosphate comme source supplémentaire de phosphore. Enfin, le pH est ajusté en utilisant l'hydroxyde de sodium, ou l'hydroxyde de potassium avec un temps de réaction de 25min. Il existe un grand intérêt dans le recyclage du phosphore (P) en struvite et ses analogues, selon des considérations philosophique, environnementale, économique et commerciale. Ainsi plusieurs techniques et méthodes sont proposées dans la littérature pour le recyclage du phosphore et des éléments nutritifs à partir des effluents liquides. En se basant sur ces techniques plusieurs programmes pilotes sont lancés dans différents pays, en se basant surtout sur les effluents à traiter. Ainsi une méthode inclut l'utilisation de lits fluidisés sans aucun ajout de produits chimiques supplémentaires. Néanmoins, avec cette méthode il existe une quantité insuffisante de Mg permettant la précipitation propre de la struvite. Plusieurs autres méthodes comme celle utilisée à Trévise en Italie inclut l'utilisation d'une combinaison



de $Mg(OH)_2$ et de NaOH afin d'amener le rapport stœchiométrique Mg/P à 1 et augmenter le pH de la solution nécessaires pour la précipitation de la struvite dans les réacteurs à lit fluidisé.

Dans un programme pilote au Japon, l'eau de mer est utilisée comme source de Mg pour la récupération de struvite de petite taille, alors que dans un autre projet pilote, le pH est ajusté par le biais du NaOH.

Occasionnellement, le stripping du CO_2 est utilisé pour augmenter le pH afin d'obtenir des conditions favorables de la précipitation de la struvite. Cependant, les microorganismes présents dans les déchets phosphorés à traiter produisent du CO_2 continuellement. Par conséquent cette méthode reste inefficace et ne permet pas d'atteindre des niveaux de pH nécessaires pour la précipitation de la struvite.

Dans un autre programme pilote, les déchets riches en matières organiques et en P sont injectés dans un réacteur contenant une biomasse oxydante de la demande biologique en oxygène « BOD », ensuite l'effluent est introduit dans un réacteur équivalent à ceux décrits précédemment pour avoir les rapports stœchiométriques et le pH adéquats à la précipitation.

La première installation à grande échelle pour la récupération de la struvite à partir des effluents urbains est celle d'Unitka Ltd (Japon) utilisant le procédé Phosnix. Cette installation a permis la commercialisation des produits récupérés comme fertilisant « boutique » à des prix de 300 à 800\$/ton.

La meilleure analyse économique de l'enlèvement du P et son recyclage en cristaux à valeur ajoutée reste de loin celle de l'installation de Slough au Royaume Uni pour le traitement des effluents. Cette installation reçoit 520kg de P dissout dans $64\,000\text{m}^3$ d'eaux usées par jour pour une population de 250 000 habitants. La construction du réacteur de précipitation est estimée à 27.000\$US. La précipitation de 42 à 99 tonnes de struvite par an coûterait 86.000 à 88.000\$US par an. Pratiquement toutes les charges d'exploitation sont les coûts des produits

chimiques ; 97% de ces coûts sont liés au NaOH pour l'augmentation du pH et le reste est lié au $MgCl_2$. Les revenus de la commercialisation de la struvite produite par cette installation sont estimées à 13.000 – 32.000\$US pour un prix de vente de 320\$/tonne.

Par conséquent, le besoin est grand pour développer de nouvelles méthodes de la cristallisation du phosphore et des autres nutriments pour un recyclage efficient et économique de ces éléments.

C. Présentation de l'invention :

L'invention présentée permet le recyclage du phosphore, à partir des effluents liquides bruts d'une installation de production d'engrais utilisant l'eau de mer pour le lavage du phosphate, et la récupération de cristaux à base de nutriments avec l'ajout du NaOH uniquement. Cette invention permet de réduire considérablement les coûts liés à l'addition de produits chimiques nécessaires pour atteindre les équilibres stœchiométriques de la précipitation de cristaux à base de nutriments et principalement la struvite.

L'invention est basée également sur les caractéristiques chimiques de l'effluent traité. Ces caractéristiques sont présentées sur le tableau 1.

Ainsi, l'invention consiste en deux étapes majeures :

- i. Neutralisation de l'acidité de l'effluent par l'addition du NaOH 2N, ainsi le pH de la réaction a atteint 9.
- ii. L'agitation de la solution qui permet d'homogénéiser la solution et la précipitation du phosphore avec les nutriments (Mg, N et Ca).

Après les premières minutes de la réaction des cristaux qui apparaissent servent de support de germination pour les autres cristaux.

Tableau 1 : caractéristique des effluents bruts de l'installation de productions d'engrais phosphorés :



Elément	concentrations
Orthophosphate mg/L	964,3
Ion ammonium mg/L	43,67
Mg mg/L	4998,6
Ca mg/L	8657,28
HCO ₃ ⁻ mg/L	366
Conductivité ms/cm	70,8
pH	3,06

La réaction commence ainsi par l'introduction des effluents bruts dans un réacteur agité, la neutralisation de l'acidité par l'ajout unique du NaOH permet également d'atteindre des niveaux de sursaturation grâce à l'augmentation du pH qui atteint 8.5 à 9. Aucun produit chimique n'a été additionné, l'eau de mer utilisée dans l'installation de production des engrais a permis un apport considérable en magnésium pour atteindre les ratios molaires nécessaire à la cristallisation des nutriments. Ainsi les rapports molaires suivants sont obtenus :

$$\text{Mg/ P} = 4.87$$

$$\text{N/P} = 0.35$$

Le temps de séjour est de 5 minutes. Il permet le traitement d'une quantité importante d'effluents par unité de temps, avec un taux de recyclage de phosphore de 99.6% et une quantité de 12.5g de cristaux est obtenue à partir d'un litre d'effluents bruts (Fig.3). L'analyse par diffraction X des cristaux récupérés a montré deux types de cristaux : la struvite et le phosphate de calcium (Fig1).



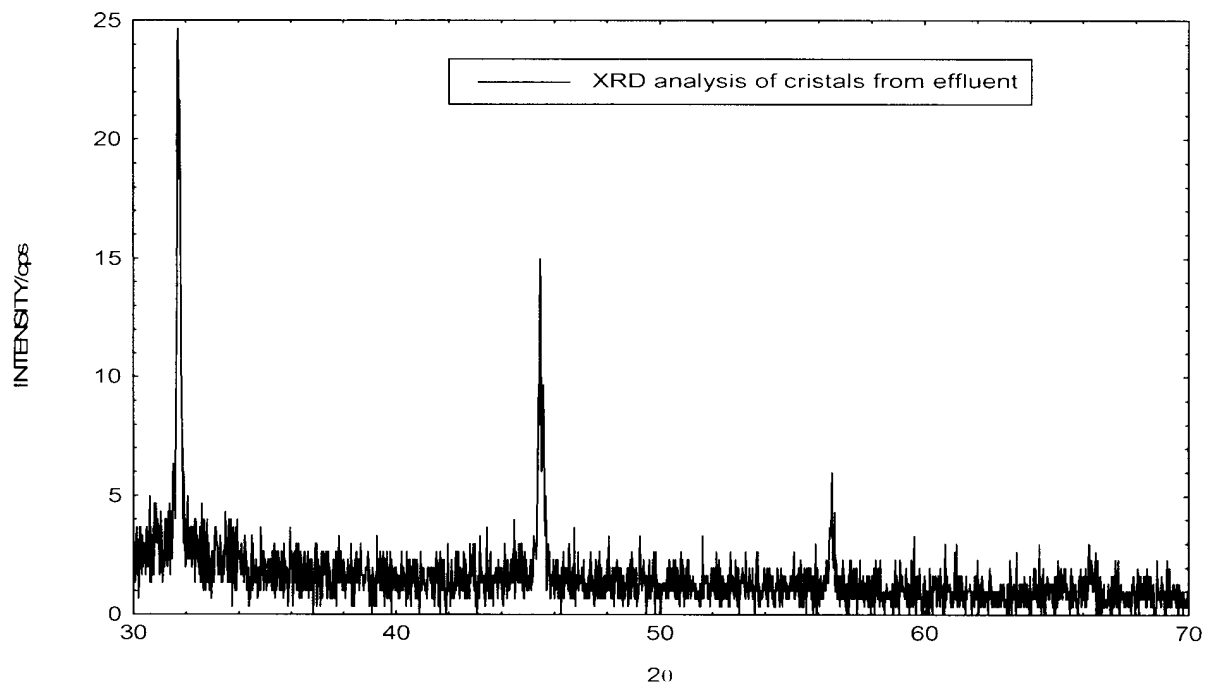


Fig1. Diagramme de diffraction des rayons X des cristaux récupérés

L'évolution de la cristallisation par la mesure de la DO à 348 est représentée sur le graphe suivant :

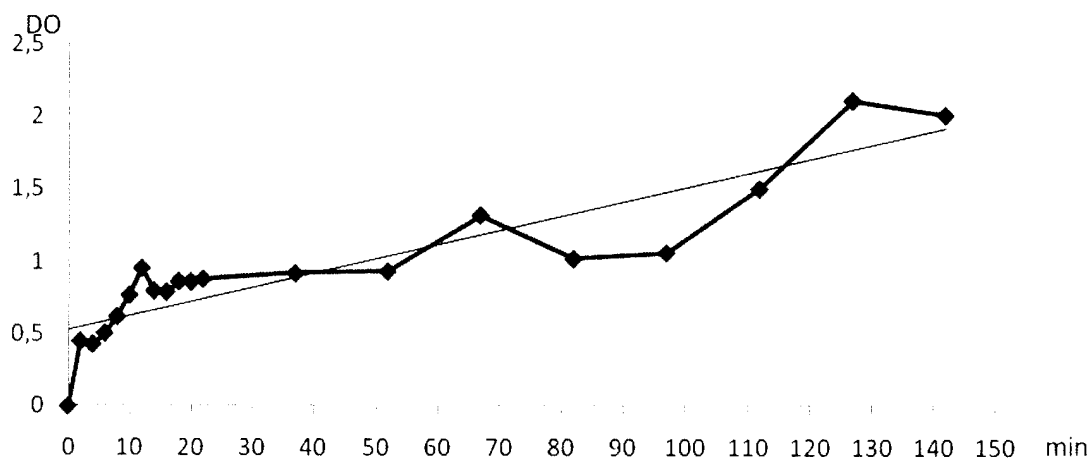


Fig2. Evolution de la DO de la solution de la réaction en fonction du temps

Le taux de recyclage du phosphore est représentée sur le graphe suivant :

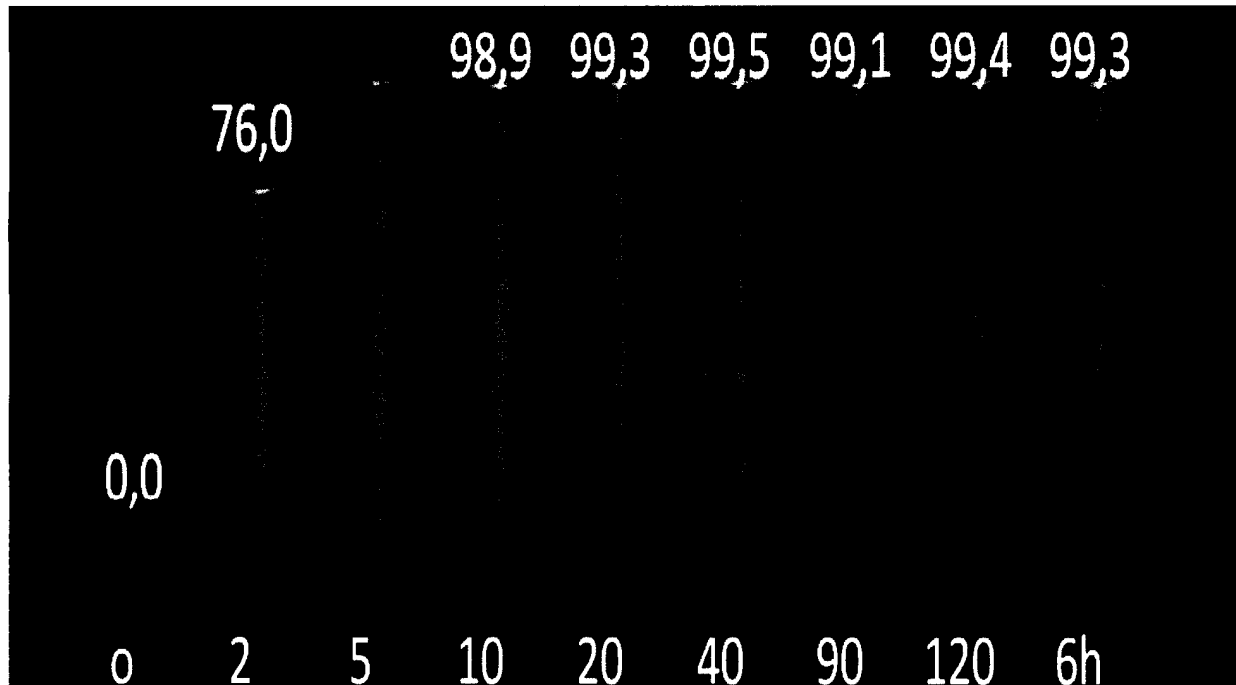


Fig3. Taux de recyclage du P en fonction du temps

Ces résultats ont permis de concevoir un appareil pilote pour le recyclage du phosphore à partir des effluents de l'installation de production des engrais sans additions de produits chimiques coûteux et sans pré-traitement biologique de ces effluents contrairement aux autres inventions fig 4.

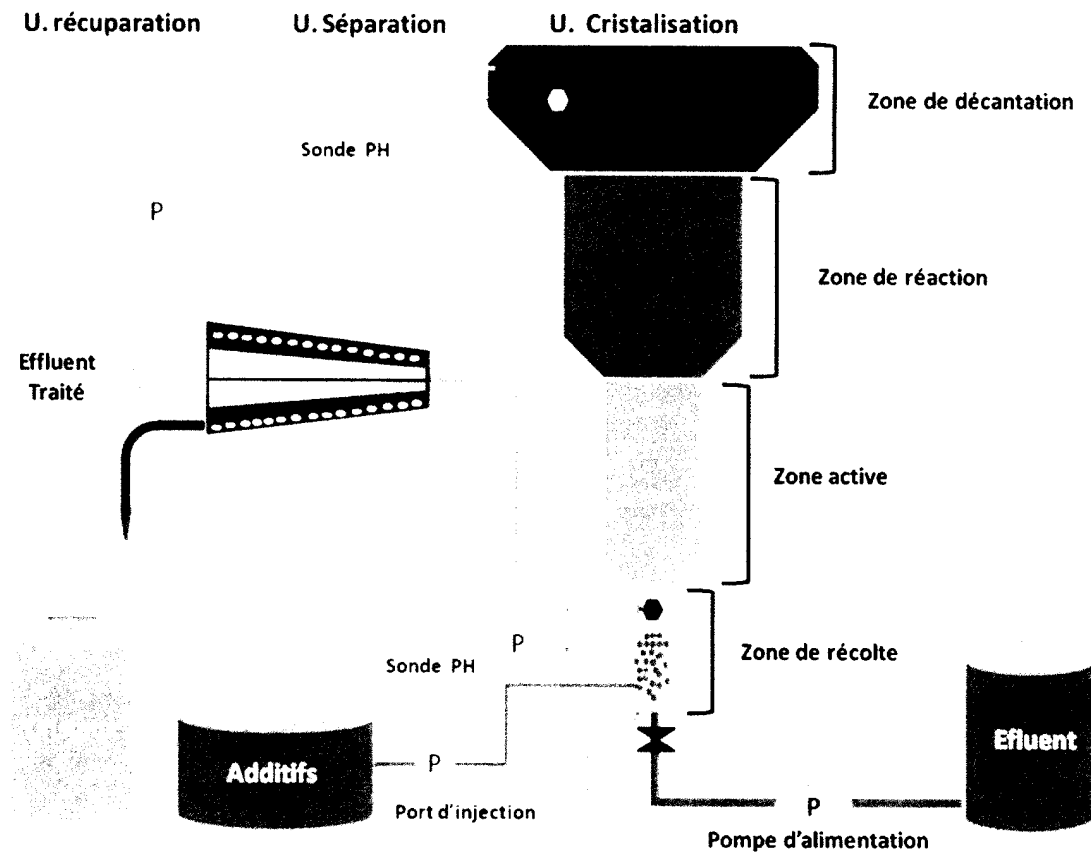


Fig4. Schéma de l'appareil de déphosphoration des effluents des installations de production des engrais

D. Architecture du pilote de cristallisation :

Le prototype du réacteur de précipitation des matières nutritives (P, Mg et N) à partir des effluents liquides de certaines industries consiste en une unité de cristallisation et de granulation, une unité de concentration des cristaux et une unité de récupération des cristaux. L'unité de précipitation est constituée d'une cuve en plexiglas avec un volume de 143L. L'influent du réacteur est assuré par une pompe et un compresseur d'air assure l'agitation au niveau du réacteur. Une pompe pulsatile assure l'alimentation en NaOH et une sonde pH permet la surveillance du pH. L'unité de récupération des cristaux consiste en un tamis de filtration en inox qui permet la séparation des cristaux à partir des effluents.

7

1. Unité de précipitation et de granulation et de concentration :

La cuve en plexiglas est segmentée en deux zones : une zone de réaction et une zone de séparation. Le diamètre interne de la zone de réaction est de 300mm et celui de la zone de séparation est de 600mm et la hauteur totale du liquide est de 1365mm.

L'air comprimé assure l'agitation de la cuve à partir de la base du réacteur. Cette agitation permet un mélange de la suspension et une croissance des particules cristallines. La sonde de pH permet de mesurer l'alcalinité de la solution avec une pompe pulsatile pour la libération de NaOH afin de garder un pH stable de 8 à 9. Le flux est envoyé vers l'unité de concentration des cristaux qui renvoi les cristaux nouvellement formés vers le réacteur et servent pour la germination des cristaux. Un mouvement de cyclone provoqué par l'agitation permet aux cristaux de passer des deux unités continuellement et par conséquent augmentent de taille et se déposent par gravitation à la base de la cuve. L'arrêt périodique du flux d'air permet de récupérer les cristaux dans l'unité de récupération des cristaux. Le temps de séjour est estimé à 25 minutes à partir des essais de laboratoire

2. Unité de récupération de cristaux :

Permet de récupérer les cristaux à partir de la solution qui se dépose à la base du réacteur après arrêt du flux d'air formé d'un tamis en inox avec un diamètre de 0.3mm. Une partie des cristaux récupérés est renvoyée dans le réacteur et sert de germe de cristallisation pour les nouveaux cristaux formés.

3. Caractéristiques principales du pilote (prototype) :

- Volume : 143L
- Temps de séjour : 25min

- Débit de l'air (Agitation) : $30\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$
- Tamis de séparation : 0,3mm
- Abattement : 97%
- pH : 8 à 9

4. Composants du prototype :

- Cuve en plexiglas de 143L munis de sorties pour les prélèvements
 - Hauteur 1365mm
 - Largeur de la zone de séparation : 600mm (moitié supérieur de la cuve)
 - Largeur de la zone de réaction : 300mm (moitié inférieure de la cuve)
- Compresseur d'air
- Pompe pulsatile pour le NaOH
- Sonde de pH
- Pompe pour l'introduction des effluents dans le réacteur (influent)
- Pompe pour aspirer les cristaux déposés vers l'unité de récupération
- Tamis de récupération des cristaux
- Tuyaux en plastic de 3mm de diamètre (10m)

II. Revendications :

Ce qui est revendiqué est ce qui suit :

1) une méthode pour la déphosphoration ^{et/ou} des effluents bruts, à partir des installations de productions des engrais, comprenant les étapes suivantes :

- a) Introduction des effluents liquides bruts directement dans un réacteur agité. Aucun prétraitement n'est préconisé dans une optique de réduire considérablement les coûts de déphosphoration.
- b) Neutralisation de l'acidité des effluents bruts par l'ajout du NaOH 2N. Le NaOH reste le seul produit chimique additionné, il permet à la fois de neutraliser l'acidité des effluents bruts et d'atteindre la sursaturation de la solution.
- c) Utilisation de l'eau de mer pour le lavage dans l'installation de production des engrais. Cette eau de mer s'avère une source importante du magnésium et permet d'avoir un rapport stœchiométrique pour la précipitation du phosphore sous forme de cristaux
- d) Utilisation d'un réacteur agité grâce à un flux d'air comprimé.
- e) Aucun matériau de germination des cristaux n'est utilisé, les cristaux formés servent de support de germination.

2) La méthode, conformément à la revendication 1) élimine également l'azote contenu dans les effluents bruts des unités de production d'engrais

3) La méthode conformément à la revendication 1) ou 2) élimine en outre le magnésium présent dans les effluents bruts et dont la principale source est l'eau de mer utilisée pour le lavage au cours du procédé de production des engrais

4) La méthode conformément à la revendication 1), où le flux d'air comprimé a été choisi pour assurer l'agitation de la solution parmi plusieurs possibilités dont le stripping du CO₂ ou l'utilisation d'un agitateur

- 5) La méthode conformément à la revendication 4) utilise un réacteur à forme conique pour une meilleure agitation par l'air comprimé dans les différents compartiments et assurer un pH uniforme.
- 6) La méthode conformément à la revendication 1) et 2) comprend une étape supplémentaire :
- f) Séparation et collecte des cristaux phosphorés dont la struvite à partir des effluents traités de l'étape e) par passage dans une unité de séparation des cristaux et le largage des eaux usées.
 - g) Le séchage des cristaux récupérés à l'air libre
- 7) La méthode conformément à l'étape 6) où l'unité de séparation des cristaux peut être une cuve de précipitation, une cuve de flottation, une centrifugeuse hydrique, un décanteur ou une membrane de séparation.
- 8) la méthode conformément à la revendication 6) où une partie ou la totalité des effluents récupérés après précipitation des cristaux sont retournés au réacteur à cuve agitée pour maintenir une concentration de P de 1 mg/L ou inférieur à ça.
- 9) La méthode conformément à la revendication 1) comprend l'étape d'injection de substance alcaline au début, au milieu ou à la fin de la réaction afin de neutraliser l'acidité des effluents
- (b)
- 10) la méthode conformément aux revendications 1) ou 2) où aucun composé chimique contenant le magnésium l'azote ou le phosphore n'est injecté durant toute la réaction de déphosphoration.
- 11) La méthode conformément aux revendications 1) ou 2) ou 6) où un réacteur à cuve conique agitée est utilisé pour la déphosphoration des effluents bruts des installations de production d'engrais.