

Récupération du phosphore à partir des eaux usées sous la forme de vivianite en utilisant la méthode d'électrocoagulation

Mémoire

Rania Souidi

Maîtrise en Génie des eaux Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Rania Souidi, 2021

Récupération du phosphore à partir des eaux usées sous la forme de vivianite en utilisant la méthode d'électrocoagulation

Mémoire

Rania Souidi

Sous la direction de:

Peter Vanrolleghem, directeur de recherche Patrick Drogui, codirecteur de recherche Céline Vaneeckhaute, codirectrice de recherche

Résumé

L'azote et le phosphore sont à l'origine de problèmes environnementaux entraînant un stress environnemental sur les écosystèmes aquatiques, comme l'eutrophisation et la toxicité. Pour contrer ces impacts, l'utilisation de procédés de traitement avancés est nécessaire pour respecter les réglementations strictes en matière de rejet.

Une augmentation annuelle de l'utilisation des nutriments par la société est observée alors que les réserves mondiales de phosphore (P) et potassium (K) sont limitées. Compte tenu de leur importance dans toute vie, la récupération de ces nutriments à partir des eaux usées a retenu l'attention des chercheurs et est devenue un domaine de recherche très important.

Les stations de traitement des eaux usées (STEP) sont considérées comme l'un des points d'accumulation importants de phosphore avec environ 1,3 million de tonnes d'élimination de P par an via le traitement des eaux usées dans le monde (Li et Li 2017). La valorisation du P des eaux usées pourrait ainsi couvrir environ 15 à 20% de la demande mondiale de phosphore (Yuan et al. 2012). Par conséquent, les stations d'épuration sont désormais considérées comme des installations de récupération des ressources de l'eau (StaRRE), un lieu où la valorisation et la gestion des biodéchets sont poursuivies.

Les procédés électrochimiques peuvent être utilisés comme traitement tertiaire pour l'élimination du P (Tran et al. 2012). De nos jours, il suscite également l'intérêt des chercheurs en tant que nouvel outil pour les processus de récupération des nutriments tels que l'électrodialyse, l'électrocoagulation, le dosage électrochimique de magnésium, etc. Par contre, des applications à l'échelle pilote et à grande échelle nécessitent encore davantage d'investigations et de recherches.

Dans ce projet de recherche, une technique d'électrocoagulation est appliquée pour la première fois pour récupérer le phosphore sous forme de vivianite à partir des eaux usées. En fait, la récupération du phosphore sous forme de vivianite, une pratique innovante, a attiré une attention considérable en raison de son omniprésence naturelle, de sa facilité d'accès et de sa valeur économique prévisible (Wu et al. 2019). Le processus d'électrocoagulation

proposé utilise une anode de fer sacrificielle pour produire des ions ferreux formés lors de la dissolution de l'anode. Ces ions réagiront avec les ions du phosphore dans les eaux usées, en particulier PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^{-}$, entraînant la formation de vivianite, $Fe_3(PO_4)_2, 8H_2O$, utilisable dans différents types d'application : engrais à libération lente, batterie Li-ion, peinture...

Dans le cadre de ce projet, la modélisation électrochimique avec PHREEQC est utilisée afin d'étudier la dissolution de l'anode de fer, les conditions optimales de la précipitation de vivianite, les facteurs limitant cette formation et le suivi du processus de la précipitation dans une matrice d'eau usées complexe. PHREEQC a été démontré d'être un outil puissant pour effectuer des calculs de spéciation et l'évaluation de l'indice de saturation qui détermine le taux de précipitation. La partie expérimentale du travail couvre la récupération de vivianite en utilisant la méthode d'électrocoagulation. Cette récupération est évaluée dans des réacteurs de laboratoire opérés en mode batch et en mode continu afin d'évaluer respectivement, la récupération de vivianite comme une nouvelle route de récupération de P et la cinétique de sa précipitation a différentes valeurs de pH.

Abstract

Nitrogen and phosphorus are causing environmental problems leading to environmental stress on aquatic ecosystems such as eutrophication and toxicity. To counteract these impacts, the use of advanced treatment processes is required to meet the strict discharge regulations. An annual increase in nutrient use by society is observed while global phosphorus (P) and potassium (K) reserves are becoming limited. Given their importance in all life, the recovery of these nutrients from wastewater has gained the attention of researchers and has become a highly important research field.

Wastewater treatment plants (WWTPs) are considered one of the important accumulation points of phosphorus with around 1.3 million tons of P-removed globally per year via sewage treatment (Li et Li 2017). P-recovery from wastewater could thus cover around 15-20% of the global phosphorus demand (Yuan et al. 2012). Therefore, WWTPs are now considered as Water Resource Recovery Facilities (WRRFs), a place where biowaste valorization and management are pursued.

Electrochemical processes can be used as tertiary treatment for P-removal (Tran et al. 2012). Nowadays, it is also gaining the interest of researchers as a new tool for nutrient recovery processes such as electrodialysis, electrocoagulation, electrochemical magnesium dosage, etc. Based on a literature review, it could be concluded that all these processes have currently only been studied at pilot-scale, and full-scale application still needs more investigation and research.

In this research project, an electrocoagulation technique was applied for the first time to recover phosphorus from wastewater as vivianite. In fact, vivianite phosphorus recovery, an innovative practice, has attracted considerable attention for its natural ubiquity, easy accessibility and foreseeable economic value (Wu et al. 2019). The proposed electrocoagulation process uses a sacrificial iron anode to produce ferrous ions formed during anode dissolution, reacting with ions in wastewater, in particular PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} and $H_2PO_4^{-}$, resulting in the formation of vivianite, $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$, that can be used in different types of application : slow release fertilizer, Li-ion battery, paint ...

As part of this project, electrochemical modelling with PHREEQC was used to study the dissolution of the iron anode, the optimal conditions for vivianite precipitation, the factors limiting its formation and the monitoring of the precipitation process in a complex wastewater matrix. PHREEQC was found to be a powerful tool to perform speciation calculations and the evaluation of the saturation index which determines the rate of precipitation. The experimental part of the work studied the recovery of vivianite using electrocoagulation. This recovery was evaluated in lab-scale reactors operating in batch mode and in continuous mode in order to evaluate respectively, the recovery of vivianite as a new route of recovery of P and the kinetics of its precipitation at different pH values.

Table des matières

Ré	ésumé	5		iii		
Ał	ostrac	et		v		
Ta	Table des matières v					
Lis	Liste des figures					
Lis	Liste des tableaux xi					
Re	emerc	iments		xv		
In	trodu	iction		1		
1	Rev	vue de l	littérature	4		
	1.1	Le ph	osphore	4		
		1.1.1	Source naturelle de P	4		
		1.1.2	Crise potentielle du phosphore	5		
	1.2	Métho	odes d'élimination du phosphore	7		
		1.2.1	Méthodes de concentration des nutriments	7		
		1.2.2	Méthodes d'élimination du phosphore des eaux usées	8		
	1.3	Les te	chnologies de récupération de P dans les StaRRE	10		
		1.3.1	Récupération chimique	10		
		1.3.2	Systèmes électrochimiques	10		
			Système bioectrochimique	10		
			Electrodialyse	11		
			Récupération électrochimique de struvite	11		
			Système d'électrocoagulation	11		
		1.3.3	Effet du fer sur les technologies de récupération de P	12		
	1.4	La chi	mie de la vivianite	13		
		1.4.1	Caractéristiques de la vivianite	13		
		1.4.2	Cristallographie de la vivianite	13		
		1.4.3	Facteurs affectant la formation de la vivianite	14		
			Effet de changement de pH sur la désorption des phosphates .	16		
	1.5	Poten	tiel de récupération du phosphore sous forme de vivianite	17		
		1.5.1	Le fer, un élément clé dans les StaRRE	17		
		1.5.2	Interaction entre fer et phosphate : FeP	18		
			Dosage des sels ferreux/Ferrique	18		

			Spéciation des orthophosphates					
			Spéciation du fer en Fe^{2+} et Fe^{3+}					
	1.5.3 Récupération du phosphore sous forme de vivianite							
	1.6	Interac	tion entre le sulfide et les composés de phosphates de fer					
	1.7	Intérac	tion entre fer et phosphate : Utilisation de la vivianite pour prévenir					
		rose du fer						
	1.8	Dispon	ibilité de la vivianite dans les sols et les lacs					
	1.9	Systèmes d'électrocoagulation						
		1.9.1	Application du système d'électrocoagulation					
		1.9.2	Contexte théorique du processus d'électrocoagulation					
		1.9.3	Dosage du fer VS électrocoagulation					
	1.10	Object	ifs de l'étude					
		Ū						
2	Mét	hodolog	ie					
	2.1	Phreeq	$_{1}C$					
		2.1.1	Introduction					
		2.1.2	Concept de base					
		2.1.3	Atouts de PhreeqC					
		2.1.4	Limites de PhreeqC					
	2.2	Utilisa	tion de PhreeqC dans le cadre de l'expérimentation de récupération					
		du pho	sphore					
		2.2.1	Réactions batch et réactions contrôlées cinétiquement					
		2.2.2	Modélisation électrochimique avec PhreeqC					
		Indice de saturation						
		Activité des électrons						
			Relation entre l'énergie de Gibbs et le potentiel électrochimique					
	2.3	2.3 Dispositifs expérimentaux						
	-	2.3.1	Introduction					
		2.3.2	Dissolution anodique des électrodes					
		2.3.3	Analyses des échantillons					
			Analyses d'orthophosphate					
			Analyses de Fer					
			Caractérisation des cristaux par la méthode de diffraction par rayons X					
		234	Évaluation de la récupération de P sous forme de vivianite en mode					
			batch					
			Premier dispositif					
			Deuxième dispositif					
			Troisième dispositif					
		235	Évaluation de la récupération de P sous forme de vivianite en mode					
		2.0.0	continu					
3	Résu	iltats et	discussion					
	3.1	Résultats de modélisation PhreeqC						
		3.1.1	Résultats de modélisation en mode batch					
		Le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+}						
			Conditions permettant la précipitation de vivianite					
			Base de données standard de PhreeoC					
			Analyse thermodynamicus an mode batch					
			mayse memodynamique en mode batti					

		Choix de la solution d'électrolytes du système d'électrocoa-			
		$\operatorname{gulation}$	59		
	3.1.2	Résultats de modélisation en mode continu	60		
Modélisation d'un réacteur en mode continu cité par (J. Liv					
		al. 2018)	60		
		Conclusion	67		
3.2	Résult	ats expérimentaux	67		
	3.2.1	Expériences en mode Batch	68		
		Premier dispositif	68		
		Étude de l'oxydation des électrodes de fer	68		
		Suivi de la précipitation de la vivianite	71		
		Deuxième dispositif	73		
		Vitesse d'agitation du mélange fixée à 900 rpm	73		
		Vitesse d'agitation du mélange fixée à 700 rpm	76		
		Vitesse d'agitation du mélange fixée à 600 rpm	77		
		Conclusion	79		
		Troisième dispositif	79		
		Confirmation de la composition du précipité par Rayons X	82		
	3.2.2	Expériences en mode continu	84		
	3.2.3	Modélisation du troisième dispositif en mode continu	87		
Conclus	sion et p	perspectives	90		
Bibliog	raphie		95		

Liste des figures

0.1	Cycle de P	2
1.1	Distribution des réserves minières de P	6
1.2	Eutrophisation des milieux naturelles	7
1.3	Projection de la structure de la vivianite (010) (Wildner et al. 1996)	14
1.4	Interactions des substances humiques avec le complexe FeP	15
1.5	Points de dosage du fer dans les StaRRE typique (Wilfert 2018)	17
1.6	Diagramme de Pourbaix	18
$1.7 \\ 1.8$	Spéciation des phosphates	19 91
1.0	Colmatage des conduites par la précipitation de la vivianite	21 91
1.9	Interactions EoS	21
1.10	Interactions se produisant dans un réacteur d'EC	$20 \\ 26$
2.1	Fichier d'entrée et interface de PhreeqC	33
2.2	Suivi des indices de saturation des minéraux ayant un potentiel de se précipiter	36
2.3	Electrodes de fer de dimension $10 \text{cm} \times 12 \text{cm}$	36
2.4	Courbe de calibration $PO_4 - P$: la courbe du haut représente la régression linéaire de $R^2 = 0.9999$, et la courbe en bas représente le pourcentage de l'erreur	
	prédit sur les concentration	41
2.5	Courbe de calibration Fe^{2+}	43
2.6	Géométrie de la diffraction de rayons X	44
2.7	Réacteur de 400 ml avec deux électrodes de fer	46
2.8	Preparation de la solution et controle du pH	40
2.9	Reacteur de 1.1L avec deux electrodes de fer et un generateur a courant constant \mathbf{D}'_{i}	47
2.10	Reacteur (a) de 400 ml connecte avec un bassin tampon (b) a travers une	10
0.11	Dispositif on mode continue	48
2.11	Echantillons de Fe^{2+} , Fe_{tot} et $PO_4 - P$	49 50
3.1	Plan du chapitre	52
3.2	Oxidation du Fe^{2+} en Fe^{3+} en milieu aérobie $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	53
3.3	Oxidation du Fe^{2+} en Fe^{3+} en milieu anaérobie $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	54
3.4	Comparaison de deux simulation de la cinétique de Fe^{2+} et $PO_4 - P$ à pH	
	6 avec (a) la base de données standard de PhreeqC, (b) la base de données modifiées	55
3.5	Sélection des minéraux selon l'indice de saturation pour la composition typique	
	d'un effluent de digesteur anaérobie	57

3.6	Evolution de Fe^{2+} et PO_4^{3-} à différentes valeurs de pH avec 30 mM de carbo-					
	nates et (a) 0.1 mM, (b) 0.5 mM et (c) 1.5mM de sulfide	58				
3.7	Évaluation du SI avec l'ajout de NaBr comme solution d'électrolyte	59				
3.8	Évaluation du SI avec l'ajout de Na_2SO_4 comme solution d'électrolyte					
3.9	Dispositif modélisée par PhreeqC (modifié) (J. Liu et al. 2018)					
3.10	Variation de $PO_4 - P$ en mode continu	64				
3.11	Variation de Fe^{2+} en mode continu en imposant differents pH (pH6 et pH8).	64				
3.12	Zone de métastabilité de la cristallisation de la vivinaite (J. Liu et al. 2018).	65				
3.13	Variation de l'IS à pH 6 et pH 8	66				
3.14	Variation du produit d'activité ionique à pH 6, 7 et 8	66				
3.15	Suivi de l'oxydation de l'électrode en Fe^{2+}/Fe^{3+} sans ajout du gaz N_2 dans					
	un système d'électrocoagulation avec intensité de courant de 0.07A	68				
3.16	Suivi de l'oxydation de l'électrode en Fe^{2+}/Fe^{3+} avec ajout du gaz N_2 dans					
	un système d'électrocoagulation avec intensité de courant de 0.07A	69				
3.17	Suivi de la concentration $PO_4 - P$ et Fe^{2+} dans le réacteur d'électrocoagulation					
	à une intensité de 0.07A	71				
3.18	Suivi de l'oxydation de l'électro de en Fe_{tot}/Fe^{2+} dans le réacteur d'électro-					
	coagulation à une intensité de 0.07A	72				
3.19	Évolution des concentrations de phosphate	73				
3.20	Suivi des concentrations des $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 900					
	rpm	74				
3.21	Suivi de l'oxydation de l'électrode en Fe_{tot}/Fe^{2+} restante dans le réacteur à					
	900 rpm	75				
3.22	Évolution des concentrations de phosphate pour trois répétitions de l'expérience					
	à 900rpm	75				
3.23	Suivi des concentrations des $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 700					
	rpm	76				
3.24	Suivi de l'oxydation de l'électrode en Fe_{tot}/Fe^{2+} restante dans le réacteur à					
	700 rpm	76				
3.25	Évolution des concentrations de phosphate pour trois répétitions de l'expérience					
	à 700 rpm	77				
3.26	Suivi des concentrations de Fe_{tot} et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 600 rpm	78				
3.27	Suivi des concentrations des $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 600					
	rpm	78				
3.28	Suivi des concentrations $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur \ldots	80				
3.29	Suivi de l'oxydation de l'électro de en Fe_{tot}/Fe^{2+} restante dans le réacteur	80				
3.30	Répétition de l'expérience de suivi de la précipitation de la vivianite dans le					
	troisieme dispositif : Evolution des concentrations de phosphate	81				
3.31	Evolution de la couleur de la solution au cours du temps à cause de la précipi-					
	tation de vivianite	82				
3.32	Diffractogramme DRX du précipité récupéré	82				
3.33	Normalisation du diffractogramme DRX	83				
3.34	Détection des pics du diffractogramme DRX y compris une liste et affectation					
	des pics	83				
3.35	Evolution des concentrations de phosphate dans un réacteur en mode continu					
	à différents pH	85				
3.36	Evaluation des concentrations des Fe^{2+} dans un réacteur en mode continu à					
	différents pH	85				

3.37	Résultats des mesures de phosphate à différents pH des travaux de (J. Liu	
	et al. 2018)	86
3.38	Évolution des concentrations de phosphate dans un réacteur en mode continu	
	à différents pH par le modèle PhreeqC : valeurs expérimentales (lisses), valeurs	
	simulées (pointillée)	88

Liste des tableaux

Fraction de stations de traitement des eaux usées qui utilisent l'élimination biologique de physicher (EBP) et l'élimination chimique de physicher (ECP)	
en quelques pays d'Europe	9
Préparation des standards de la courbe de calibration	41
Réactions ajoutées à la base de données de PhreeqC	56
Comparaison entre les valeurs du Fe_{tot} expérimentalement et avec la loi Faraday	-
à 0.1 A et dans un volume de 400 mL	70
Effet de l'ajout du N_2 dans le réacteur tout au long de l'expérience sur l'oxy-	
dation de l'électrode	70
Constantes estimées par l'ajustement du modèle aux données expérimentales	
pour la nucléation, précipitation et croissance de la vivianite	87
	Fraction de stations de traitement des eaux usées qui utilisent l'élimination biologique de phsophore (EBP) et l'élimination chimique de phosphore (ECP) en quelques pays d'Europe

"What I cannot create I do not understand"

Richard Feynman

Remerciments

Je suis arrivée au Québec en hiver 2019, excitée et heureuse de commencer ce parcours, et en effet c'était l'une des meilleures expériences que j'ai jamais eu. Quels 2 ans et demi ! L'expérience scientifique que j'ai acquise au cours de ce travail est incommensurable.

Je voudrais tout d'abord remercier mon superviseur, Peter Vanrolleghem, qui m'a donné cette opportunité, qui a cru en moi, qui m'a soutenu tout au long du chemin et surtout pendant la période difficile de la pandémie. Grâce à votre supervision attentive, j'ai appris à utiliser mon stresse et mon perfectionnisme de manière constructive.

Merci à mon co-directeur, Patrick Drogui, pour votre passion et votre enthousiasme lors de nos réunions à distance. Vos ondes positives et vos encouragements m'ont poussé à aller plus loin dans l'étude.

Merci à ma codirectrice, Céline Vaneeckhaute, pour votre disponibilité, votre temps et tout le support avec PHREEQC.

Merci à toutes l'équipe modelEAU pour les moments agréables que nous avons passés ensemble, pour nos pauses café, nos pique-niques et notre pause déjeuner. Ce fut un grand plaisir de connaître chacun d'entre vous.

Merci à toutes l'équipe de l'INRS : Yassine Ourda, Marthe Kiendrebeogo et Mahdieh Khajvand pour votre accueil chaleureux et toute votre aide et votre soutien au cours de mon travail expérimental.

Merci à mes chers amis : Hugo Gomes, Mariana Frias, Azadeh Mozafari. Je suis reconnaissante de vous connaître. Je n'oublierai jamais nos 4 heures de débat et discussion à la pyramide. Quel grand plaisir ! Mohamed Abid, merci pour ton énorme soutien, pour avoir cru en moi et pour avoir été là quand je me sentais mal. Je suis tellement excitée de commencer le prochain chapitre de notre vie ensemble.

Finalement, je tiens à remercier ma famille : À ma mère, merci pour tout l'amour et le soutien. Sans toi, je ne serais pas où je suis aujourd'hui. À mon père pour ton soutient et ton encouragement, à mes deux adorables sœurs, à mon frère, mon beau frère et ma nièce, ma belle Maya. Un merci spécial à ma grand-mère de m'appeler tous les jours pendant ces deux ans et demi.

Rania Souidi 01 Juillet 2021

Introduction

L'utilisation des fertilisants continue à augmenter ces dernières années afin d'améliorer la production agricole (Vaneeckhaute 2015). Les pays qui ont augmenté significativement leurs productions agricoles ont notamment enregistré une augmentation remarquable dans l'utilisation des fertilisants de types NPK (Hernandez et Torero 2011). L'augmentation de la population mondiale et la demande mondiale en nutriments présentera un enjeux de sécurité alimentaire. En effet, un épuisement des ressources naturelles arrivera dans les prochaines décennies. L'épuisement des ressources en phosphore est prévu d'arriver dans 93 à 291 ans, entre 235 à 510 ans pour le potassium et dans 20 ans pour le zinc (Elser et Bennett 2011; Neset et Cordell 2012; Scholz et Wellmer 2013). Le phosphore et l'ammonium causent des problèmes environnementaux menant à un stress environnemental sur les écosystèmes aquatiques, comme l'eutrophisation et la toxicité (X. Zhang et al. 2016). Pour contrer ces impacts, l'utilisation de procédés de traitement avancés est nécessaire pour respecter les réglementations strictes des rejets. Compte tenu de leurs importances dans toute vie, la récupération de ces nutriments des eaux usées a retenu l'attention des chercheurs et est devenue un domaine de recherche très important. Le flux d'eaux usées semble être une opportunité prometteuse pour la récupération du phosphore. Par conséquent, les stations de traitement des eaux usées (STEP) sont passées de la protection de la santé humaine et de la prévention de la pollution à la durabilité et à la récupération des ressources. Par conséquent, les stations d'épuration sont désormais des stations de récupération des ressources en eaux (StaRRE) (Vaneeckhaute et al. 2016), un lieu où la valorisation et la gestion des biodéchets sont fortement recommandées.

La consommation mondiale du phosphore augmente d'une façon linéaire. En 2000, 19.7 millions de tonnes de phosphate ont été extraits des roches minières dont 15.3 Mt ont été utilisés comme fertilisants (Daneshgar et al. 2018). Les fertilisants de phosphate sont très importants pour la maintenance d'une productivité élevée des cultures agricoles. Néanmoins, la chaine de production-consommation des ressources en phosphore est unidirectionnelle, utilisée d'une manière non durable (Wilfert 2018; Desmidt et al. 2015). Des études récentes ont rapporté qu'avec l'augmentation de la demande en phosphore et la disponibilité des ressources naturelles qui sont limitées dans quelques pays, un épuisement de 50 à 100% des ressources naturelles en phosphore est prévue vers la fin du 21 siècle. De plus, l'utilisation

excessive des fertilisants dans les terres agricoles afin de garder une productivité alimentaire qui répond au besoin de la population mondiale amène à une surcharge des concentrations de P dans les eaux de surfaces, causant ainsi le développement massif des algues dans les écosystèmes aquatiques et une diminution de la concentration de l'oxygène dissous(Figure 1). Cela provoquera l'eutrophisation et la toxicité des écosystèmes aquatiques (Daneshgar et al. 2018). Des préoccupations géopolitiques et économiques sollicitent la récupération du phosphore (Desmidt et al. 2015; Vaneeckhaute 2015; Cordell et al. 2009). Par conséquent, des technologies de récupération des nutriments à partir les eaux usées ont été largement développées (Van Vuuren et al. 2010).



FIGURE 0.1 – Cycle de P (Neset et Cordell 2012)

Les StaRRE sont considérées l'un des plus grands points accumulateurs de phosphate avec environ 1,3 million de tonnes de P éliminé par an via le traitement des eaux usées dans le monde (Reijnders 2014; Van Vuuren et al. 2010). La valorisation du P des eaux usées pourrait ainsi couvrir environ 15 à 20% de la demande mondiale de phosphore (Marchi et al. 2015). Le phosphore est éliminé dans les StaRRE soit par le procédé d'élimination biologique soit par l'élimination chimique par dosage de fer ou d'aluminium. La méthode largement utilisée est celle du dosage de sel de fer en raison de son faible prix comparé au dosage de sel d'aluminium (Paul et al. 2001). Par ailleurs, dans les StaRRE où le traitement du phosphore par le procédé biologique est adopté, le dosage de fer est souvent présent aussi pour améliorer et supporter l'élimination du phosphore par voie biologique pour qu'il répondra par la suite aux normes de rejets exigées. En plus, dans les StaRRE, le fer est dosé pour d'autres raisons que l'élimination du phosphore. Il est utilisé pour prévenir l'émission du sulfide d'hydrogène et comme un coagulant dans le processus de déshydratation de boues (Li 2005) et de décantation primaire assistée chimiquement qui permettra une meilleure élimination des solides totaux en suspension (Bachis et al. 2015). Par conséquent, le fer joue un rôle très important dans les StaRRE où des particules de phosphate de fer ferreux $(Fe_3(PO_4)_2.8H_2O)$

ont été trouvées dans des systèmes anaérobies.

Pour le moment, la majorités des intérêts des chercheurs se concentrent sur la récupération du phosphore sous forme de struvite malgré son taux de récupération relativement faible (entre 10 et 40% de la charge de l'affluent en phosphate) (Egle et al. 2015). De plus, la récupération de struvite demande l'application d'un traitement biologique d'élimination des phosphates afin de concentrer le phosphate suffisamment pour que le processus de précipitation fonctionne (Wilfert et al. 2015). Dans cette perspective, la récupération de phosphate sous forme de vivianite, un minéral de FerII et phosphate, offre une route prometteuse et une alternative de récupération qui peut être valorisée non seulement dans l'agriculture comme fertilisant mais aussi comme pigment et dans la production des batteries de lithium (Coccato et al. 2017).

Chapitre 1

Revue de littérature

1.1 Le phosphore

1.1.1 Source naturelle de P

Le phosphore est essentiel pour toute vie sur terre. C'est un nutriment vital quant à la reproduction de l'ADN des organismes vivants, au mécanisme de transfert d'énergie (ATP) et à la contribution de la formation des cellules membranaires (Daneshgar et al. 2018). Ainsi, le phosphore comme fertilisant est responsable au développement et aux croissances des plantes. Au niveau du sol, le phosphore se trouve dans différentes formes solubles et minérales. Cependant, la fraction soluble ($PO_4 - 3$) est la seule fraction assimilable par les plantes et les cultures (Daneshgar et al. 2018).

Le phosphore est principalement appliqué en agriculture avec 95% du phosphore total produit à partir des roches minières. Les autres 5% du phosphore mondial produit sont appliqués dans le secteur non agricole, notamment dans l'industrie pour la production de batteries de lithium, production de détergents, les produits de nettoyage et autres (Daneshgar et al. 2018). Sachant que le phosphore est une source finie et non remplaçable, le phosphore n'est toujours pas utilisé d'une manière durable et il est encore déposé sans possibilités de recyclage. Le phosphore s'accumule dans les régions où une concentration de population exige l'existence intensive de fermes agricoles et l'élevages d'animaux. Par conséquent, des concentrations importantes en phosphates finissent dans les eaux de surfaces, s'accumulent dans le sol ou s'infiltrent dans les nappes phréatiques. La récupération du phosphore à partir de ces points d'accumulations a attiré l'intérêt et plusieurs études ont concentré sur le développement des nouvelles technologies qui produisent des fertilisants purs à partir des flux concentre en phosphates comme les eaux usées qui constituent une source secondaire pour la récupération de P (Dijk et al. 2016).

1.1.2 Crise potentielle du phosphore

L'élément P se trouve souvent sous la forme la plus abondante, en phosphate à cause de sa haute réactivité. Les minéraux de phosphore contiennent environ 15 à 20% de phosphate, ce qui est considèré une quantité importante. Les roches minières contiennent approximativement 2.7 to 3.7% de phosphore par masse. Au niveau du sol, le phosphore se trouve sous différentes formes, soluble, minérale, organique et absorbé. La forme soluble (les orthophosphates) est directement assimilée par les plantes qui les utilisent pour leur croissance. La forme insoluble, constituée de minéraux et P organique, est fractionnée par les microorganismes du sol par un processus de minéralisation lent (Desmidt et al. 2015).

Les réserves minières du phosphore : consommation et production

Le phosphore, se trouvant dans les roches sédimentaires, est distribué sur la planète terre sous sa forme minérale. La déposition des roches phosphatés dépend des conditions physiques et chimiques des zones côtières et les changements du niveau de la mer. Cette combinaison complexe fait que la formation et déposition des roches phosphorés est inégalement repartie au monde (Daneshgar et al. 2018).

Les roches de phosphore sont extraites à partir des sédiments souterrains, où après que leur contenu en P a été évalué si la quantité est considérée suffisante pour être appelée par la suite Ore. Le mot Ore est donné au processus de valorisation où la pureté et l'élimination de tous les autres minéraux seront en question (élimination du sable et de calcaire) pour obtenir un produit de roche de phosphore (RP).

En 2014, les réserves minières mondiales en phosphore ont été estimées à 67,776 Mt (correspondant avec approximativement 9000 Mt de P) localisées majoritairement au Maroc et au Sahara occidentale avec un pourcentage de 73%. La Chine représente la deuxième réserve mondiale en P avec un pourcentage de 5.3%. La répartition mondiale des réserves minières en phosphore est illustrée dans la Figure 1.1.



FIGURE 1.1 – Distribution des réserves minières de P (Jasinski 2017)

Les roches minières de P sont des ressources naturelles finies, irremplaçables et non renouvelables (Cordell et White 2011). Étant donné la tendance de la production et consommation, les roches de phosphores sont estimées d'être complètement épuisés dans 50 et 400 ans. Il est estimé que la population mondiale va augmenter, ce qui va résulter en une augmentation remarquable en demande de phosphore afin de couvrir le besoin inévitable de produire plus de nourriture (Jasinski 2017).

Effets environnementaux de la pollution en phosphore

La présence de charges importantes en phosphore dans les systèmes aquatiques provoque le phénomène d'eutrophisation (Conley et al. 2009). La présence d'une charge importante en phosphore dans les eaux douces (lacs et rivières) contribue à une prolifération des algues engendrant ainsi un épuisement de l'oxygène dissous dans la colonne d'eau. L'enrichissement du milieu aquatique en phosphore (ruisselées à partir des parcelles agricoles et des sites d'enfouissement) entraine une fluctuation quotidienne de l'oxygène dissous et du pH (acidification due aux CO_2 dissous). Ensemble, les charges de nutriments et les conditions aquatiques provoqueraient l'eutrophisation qui altère la qualité de l'eau qui par conséquent impacte négativement les écosystèmes aquatiques (Daneshgar et al. 2018).



FIGURE 1.2 – Eutrophisation des milieux naturelles

Pour ces raisons, les règlementations ont été révisés en faveur de la protection de l'environnement et les efforts ont été multipliés pour éliminer l'azote et le phosphore et ainsi respecter les normes de rejets.

1.2 Méthodes d'élimination du phosphore

1.2.1 Méthodes de concentration des nutriments

Pour séparer et concentrer des nutriments qui se trouvent dans les eaux usées (tels que NH_4^+ , PO_4^{3-} , K^+ ...), plusieurs technologies ont été développées. L'électrodyalise (ED) est l'une des technologies la plus connue pour l'élimination et la récupération des nutriments à partir d'un flux d'eaux usées dilué (Ren et al. 2017). Le même système était utilisé dans le domaine pharmaceutique. L'ED était évalué afin d'étudier la mobilité des micropolluants (tels que le diclofenac, la carbamzepine..). Les résultats ont montré qu'avec un système d'ED utilisant des membranes d'échange cationique et anionique, la concentration des nutriments était 5 fois plus importante que la concentration de l'affluent. Les ions NH_4^+ , PO_4^{3-} et K^+ ont été concentrés respectivement jusqu'à 3700-4000 mg- NH_4^+ /L, 21-25 mg-P/L et 990-1040 mg-K/L) (Arola et al. 2019).

Ainsi, les technologies membranaire comme l'Osmose Indirecte (OI), couramment employé pour le dessalement des eaux de mer, sont utilisées aussi pour la concentration des éléments nutritifs à partir de flux concentrés en nutriments (digesteur anaérobie, boues activées et eaux usées brutes). Dans un système d'OI, une membrane semi-perméable est placée entre deux solutions de concentrations différentes : une solution concentrée en nutriments en un côté et dans l'autre côté une solution diluée où tout le processus est contrôlé par la pression osmotique. Xie et al, (2016) ont indiqué que la boue a été concentré par OD, conduit par la solution de tirage $MgCl_2$, et a atteint un facteur de concentration de cinq, résultant en un flux de faible conductivité électrique comprenant des concentrations élevées d'ammonium (1210 mg / L), et de phosphate (615 mg / L).

La distillation membranaire (DM) est une autre technologie qui se base sur le principe de concentration des nutriments cette fois-ci grâce à une force motrice thermique qui utilise une faible énergie thermique pour entraîner la séparation des ions. Le flux d'alimentation est séparé du distillat par une membrane hydrophobique microporeuse. En d'autres termes, la phase liquide ne peut être transportée que sous la forme vaporisée grâce aux propriétés de la membrane. Grâce à ce mécanisme de transport unique qui dépends avec la pression de vapeur, la DM est capable de concentrer les nutriments dans le flux d'alimentation ou dans le flux de perméat (Xie et al. 2016).

Toutes ces technologies sur base membranaire citées ci dessus, sont au même temps des technologies de récupération de nutriments qui peuvent assurer une industrie d'eau et d'agricultures plus durable (Xie et al. 2016).

1.2.2 Méthodes d'élimination du phosphore des eaux usées

Le phosphore touche deux problèmes majeurs; c'est une ressource naturelle en épuisement et une source de pollution environnementale sévère (eutrophisation etc.). Afin de réduire l'impact du P sur l'environnement et précisément sur le système aquatique, plusieurs technologies d'élimination de phosphore des eaux usées ont été développées. Parmi les technologies les plus connues et les plus utilisées, on trouve l'élimination par voie chimique et l'élimination par voie biologique ("Enhenced biological phosphorus removal", EBPR). Pour assurer des meilleurs résultats et des concentrations faibles de P à l'effluent, les deux technologies peuvent être combinées (Daneshgar et al. 2018; Paul et al. 2001; Carliell-Marquet et Cooper 2014). L'ouest du Canada applique principalement l'élimination biologique du phosphore, tandis que dans l'est du Canada l'élimination chimique de P domine (Oleszkiewicz et al. 2015). Pour les pays de l'Europe nord-ouest, pour lesquels des données peuvent être trouvées, l'élimination chimique de P domine mais il est souvent combiné avec l'EBPR (Tableau 1). TABLE 1.1 – Fraction de stations de traitement des eaux usées qui utilisent l'élimination biologique de physphore (EBP) et l'élimination chimique de physphore (ECP) en quelques pays d'Europe

Pays	EBP	ECP	EBP supportée par ECP	Référence
Allemagne	6%	61%	31%	(Wilfert 2018)
Angleterre	1.3%	94.5%	3.8%	(Cooper 2015)
France	17%	47%	36%	(Paul et al. 2001)

Élimination chimique du phosphore

Vue leur faible prix, les sels de sulfate d'aluminium et de chlorure ferrique sont les coagulants les plus utilisés pour l'élimination chimique de P. Les ions de fer et d'aluminium forment des complexes avec les orthophosphates présents dans les eaux usées. Ces complexes seront par la suite précipités, décantés et séparés par combinaison avec un système de filtration et décantation (Ahmad et al. 2016). Avec les méthodes chimiques, la concentration du phosphore à l'effluent peut atteindre 0.05mg-P/L (Daneshgar et al. 2018). La formation des complexes de phosphate de fer ou d'aluminium dépend du pH. Pour une efficacité d'élimination sous forme de phosphate d'aluminium, l'alcalinité doit être élevée pour amortir l'effet tampon des sulfates d'aluminium. Cependant, les méthodes chimiques génèrent beaucoup de boues qui ne sont pas exploitables en termes d'application comme amendement à base de P à cause des risques de pathogènes et des métaux toxiques pour la santé publique. Ainsi, la récupération de phosphore via les boues nécessite des opérations complexes et coûteuses pour le rendre récupérable et réutilisable (Daneshgar et al. 2018).

Élimination biologique du phosphore

A partir des années 60, des chercheurs ont découvert que sous certaines conditions les systèmes de boues activées sont capable d'adsorber le phosphore. L'élimination biologique du phosphore a graduellement été introduite dans les stations de traitement des eaux usées. Les eaux usées contiennent une quantité suffisante de matières organiques qui peuvent être fermentées dans des conditions anaérobies produisant ainsi des acides gras volatiles (AGV). Les bactéries spécifiques connues sous le nom d'organismes accumulateurs de polyphosphate utilisent l'énergie des polyphosphates intracellulaires pour convertir les AGV dans des stocks organiques nommés polyhydroxyalkanoates (PHA). Sous cet effet, la concentration de phosphates augmente dans la liqueur mixte par relargage des orthophosphates libérés du polyphosphate. Dans une étape ultérieure, la liqueur mixte passe par une zone aérée, où les OAP profitent de ces conditions pour régénérer avec l'énergie disponible dans les PHA produites en éliminant en excès les orthophosphates en solution. De cette manière, la concentration des orthophosphates diminue en solution. L'élimination biologique peut atteindre jusqu'à 75 et 93% d'efficience. Cependant, des pannes du système et des réductions soudaines de l'élimination du phosphore pour des raisons inconnues ont également été rapportées et c'est pour cette raison que l'EBP est souvent combiné avec l'ECP (Gebremariam et al. 2011).

1.3 Les technologies de récupération de P dans les StaRRE

1.3.1 Récupération chimique

La récupération des nutriments par la précipitation et la cristallisation est la technologie la plus utilisée pour récupérer des fertilisants, liquides ou solides de haute qualité et qui respectent les normes d'application et d'utilisation (Forrest et al. 2008; Münch et Barr 2001). La récupération de P sous forme de struvite est devenue une technologie adoptée à grande échelle dans les StaRRE. Cette technologie nécessite généralement l'ajout de magnesium Mg sous forme de $MgO/MgCl_2$ à une solution riche en orthophosphates $PO_4 - P$ et d'ammonium pour avoir le produit final $MqNH_4PO_4.6H_2O$. Ce procédé requière aussi une augmentation du pH de la solution entre 8.3 et 10. La récupération de P sous forme de struvite comme fertilisant à été rapporté d'atteindre seulement entre 10 et 50% de la charge total de P à l'affluent (Schaum et al. (2009) et Wilfert (2018)). Le phosphore est récupéré sous forme de phosphate de calcium comprenant principalement le phosphate dicalcique $(CaHPO_4.2H2_O)$, le phosphate octacalcique $(Ca_8H(PO_4)_6.5H2_O)$ et l'hydroxyapatite $(Ca_5(PO_4)_3OH)$. Cette méthode est aussi considérée rentable pour la récupération de phosphore à partir des eaux usées. Cependant, la cristallisation de CaP requière des degrés de supersaturation élevée ce qui limite son application dans les StaRRE (Zhang et al. 2019) et demande des processus de pré-concentration, comme l'électrodialyse (Tran et al. 2014).

1.3.2 Systèmes électrochimiques

Système bioectrochimique

Le développement des systèmes bioélectrochimiques (SBE) pour le traitement des eaux usées permet l'élimination ainsi que la récupération des éléments nutritifs tels que N et P. Ce type de système inclut à la fois les cellules combustibles microbiennes (Microbial Fuel Cell), les cellules d'électrolyse microbienne (Mircrobial Electrolysis Cell) et les cellules de dessalement microbiennes (Microbial Dessalination Cell) où il y a une conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique (Zhang et Angelidaki 2014). Ce système présente un potentiel intéressant par rapport aux autres technologies de récupération d'énergies de la matière organique (Kelly et He 2014). L'application de SBE pour la récupération de l'azote est plus avantageuse que pour la récupération de P vue que le processus de précipitation de P n'inclut pas de transfert d'électrons à travers des réactions redox. Kelly et He (2014) ont montré dans une revue de littérature récente sur ces technologies que l'application des SBE pour l'élimination et la récupération des nutriments reste un défi et nécessiterait une application spécifique qui dépend des caractéristiques initiales des eaux usées. Cela montre les limites de ces systèmes en termes de son application pour le traitement de différents types d'eaux usées (Thompson Brewster 2017).

Electrodialyse

L'électrodialyse (ED) est un processus électrochimique où un courant électrique est appliqué comme une force motrice séparatrice des éléments chargés en solution. Le système est composé de membranes échangeuses d'ions (MEI) (Brewster et al. 2016). Cela signifie qu'il y'a une migration d'ions $(K^+, NH_4^+, PO_4^{3-}, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^-)$ selon le type de membrane constituant le système, soit une membrane d'échange cationique ou une membrane d'échange anionique. Le système ED peut concentrer n'importe quel type d'ions en vue de valoriser et récupérer le produit sous forme de fertilisant liquide. L'ED a été utilisée comme prétraitement d'élimination de NH_3 où les membranes servent à concentrer les ions NH_4^+ . Les systèmes d'ED ont récemment été considérés comme technologies de récupération de nutriments et leur utilisation principale se trouve dans le domaine du dessalement des eaux de mer, la déminéralisation et le traitement des eaux usées industrielles (Thompson Brewster 2017).

Récupération électrochimique de struvite

Généralement, pour assurer la récupération de struvite, l'ajout de sels de magnésium est indispensable pour la précipitation de $MgNH_4PO_4.6H_2O$. Des études plus récentes examinent le potentiel de récupération de struvite par voie électrochimique où il y'a une dissolution d'ions de Mg à partir d'une électrode sacrificielle de magnésium. Hug et Udert (2013) ont montré que le dosage de Mg électrochimiquement est efficace avec des eaux concentrées et des réacteurs simples qui peuvent être utilisés pour l'assainissement décentralisé des eaux résiduaires. En termes d'énergie, une comparaison économique a montré que les électrodes sacrificielles de magnésium sont compétitifs avec le dosage des sels de magnésium $MgCl_2$ et $MgSO_4$, toutefois cette approche est plus chère que le dosage de MgO (Hug et Udert 2013).

Système d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un système électrochimique utilisé surtout pour le traitement des eaux usées domestiques et industrielles. C'est une technologie qui utilise une cellule électrochimique où un courant électrique est appliqué aux électrodes de fer ou d'aluminium. Tran et al (2012) ont montré que le système d'électrocoagulation est efficace pour l'élimination du phosphore des eaux usées à des faibles coûts, avec des concentrations en P_{tot} à l'effluent en dessous de la norme de rejet (valeur limite de 1mg P_{tot} /L). Généralement, le fer est libéré à partir des anodes sous forme de Fe^{2+} , et ensuite oxydé en Fe^{3+} en présence d'oxygène (Mishima et al. 2018). Les orthophosphates, la forme la plus abondante dans les eaux usées, peuvent être éliminés facilement par la formation d'un précipité de $FePO_4$ (Tran et al. 2012). La récupération du phosphore en utilisant la méthode d'électrocoagulation n'a pas encore été investiguée.

1.3.3 Effet du fer sur les technologies de récupération de P

L'ajout du fer dans les stations de traitement des eaux usées a prouvé son efficacité pour l'élimination de P. Une étude récente a montré que 99% de la charge de P a l'affluent ont été éliminés majoritairement par les ions de fer (Fe2+/Fe3+). Un système de fer activé était utilisé pour l'élimination de P (par sorption ou précipitation) et ces résultats ont montré que les ions d'orthophosphates sont plus facilement liés au fer qu'à d'autres ions existants dans la matrice d'eaux usées, notamment les ions de SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- et la matière organique (Wan et al. 2018). L'ajout de fer est un moyen pratique pour éliminer le phosphore des eaux usées, mais il est souvent considéré un facteur limitant la récupération du phosphore (Wilfert et al. 2015).

Les technologies de récupération de P incluent l'utilisation directe des boues en agriculture, l'application de struvite récupérée à partir des eaux usées avec des systèmes d'élimination de phosphore biologique renforcé et par la récupération de P à partir des cendres de boues. Certaines études ont soulevé la question de l'effet de l'application de ces biosolides contenant des métaux sur la santé publique (Clarke et Smith 2011). Mais d'autres études ont montré que les risques sont minimes. La présence du fer dans les biosolides peut réduire la solubilité de P. Il existe d'autres technologies de récupération de P qui créent un produit de haute qualité comme la struvite, le produit attirant le plus d'attention malgré son faible taux de récupération en P. Cette technologie requiert une combinaison de l'élimination biologique de P et la digestion anaérobie. Cependant, pour assurer une bonne qualité d'effluent en termes de P, la combinaison des traitements biologique et chimique est souvent adaptée. La plupart des pays utilisent un traitement chimique pour l'élimination de P par un dosage de fer (surtout en lien avec son faible coût) ou d'aluminium. Le taux de récupération de struvite est typiquement faible entre 10 et 50% de la charge totale de P a l'influent (Cordell et al. 2009). Cela est expliqué par l'existence d'une fraction de P qui ne peut pas être extractible, et qui est liée à la matière organique et aux métaux, majoritairement le fer.

Pour assurer la récupération de P à partir des cendres de boues, l'incinération et les technologies thermiques et chimiques sont utilisées. Ces technologies sont aussi influencées par la présence de fer qui joue un rôle important dans la mobilisation de $PO_4 - P$. Le fer influence l'extractibilité du phosphore ou la solubilité du P dans le produit final.

1.4 La chimie de la vivianite

1.4.1 Caractéristiques de la vivianite

La vivianite est le composé de phosphates de fer le plus abondant dans la nature. On le trouve au niveau des sédiments dans les lacs et les rivières et dans les sols riches en fer (Wu et al. 2019). Sa formation requièrt la présence de fer ferreux. Dans les StaRRE, le sel de fer est généralement dosé ou produit via électrocoagulation et la vivianite peut être détecté au niveau des boues digérées, les boues activées et dans le digesteur anaérobie (Poffet et al. 2008) (Wilfert et al. 2016). Historiquement, la vivianite était utilisée dans la peinture référant à la couleur bleue. En fait, la couleur pure de la vivianite est bleue grise qui se transforme en bleu vert après son exposition à l'air qui cause une oxydation du Fe^{2+} au Fe^{3+} . Plus est l'oxydation, plus la vivianite se transforme aux composés ferreux moins complexes, résultant à la libération des ions de phosphates (Roussel et Carliell-Marquet 2016).

1.4.2 Cristallographie de la vivianite

La vivianite, de formule chimique $Fe(II)_3(P0_4)_2.8H_20$, considérée un minéral monoclinique, appartient au groupe de composés naturels de formule générale $A_3^{II}(X^V0_4)_2.8H_20$ où A= Fe, Mg, Ni, Co ou Zn et X = P ou As.

La vivianite a une structure constituée de trois entités différentes : les groupes octaédriques $Fe_I 0_2 (H_2 0)_4$, les groupes doubles octaédriques $Fe_{II} O_6 (H_2 0)_4$ et les groupes PO_4 (Wildner et al. 1996). La liaison hydrogène entre les ligands H et O maintient ensemble des feuilles constituées de Fe et PO, polyèdres liés.

Dans les octaèdres isolés, les ions Fe^{2+} sont liés aux quatre ligands d'eau Wl (Figure 1.3) qui sont situés dans un plan parallèle à l'axe de symétrie et au groupe tétraèdre PO_4 . Les deux ions Fe_{II} partagent une bordure commune de $O_{II} - O_{II}$ ou chacune est liée au deux molécules d'eau dans un arrangement de type Cis. Les quatre atomes d'oxygène du tétraèdre PO_4 fournissent le reste des ligands du double octaèdre (Wildner et al. 1996). La projection de la crisstallographie de la vivinaite est présentée par la Figure 1.3.



FIGURE 1.3 – Projection de la structure de la vivianite (010) (Wildner et al. 1996)

1.4.3 Facteurs affectant la formation de la vivianite

Substances humiques

Les substances humiques incluent l'acide humique, l'acide fulvique et les humines. Ils sont tous des sous-produits de la matière organique dégradée (Stevenson 1994). En effet, la matière organique joue un rôle important quant à la recuperation des ressources dans les StaRRE et à la chimie et la spéciation du fer et du phosphore, où elle constitue 40-80 wt% de la partie solide des boues. Pour cette raison sa présence affecte les technologies de récupérations du phosphore. Rasmussen et Nielsen 1996 ont rapporté que 22% du fer ajouté pourrait être lié à la matière organique dans les boues. Vu la présence abondante de matière organique dans les StaRRE, son effet est considérable sur les interactions entre fer et phosphates (Figure 1.4).

Les substances humiques réagissent avec le fer et les composés de fer qui résultent ont un effet potentiel sur l'interaction phosphore fer. La liaison entre le fer et les substances humiques peut être relativement forte. (Karlsson et Persson 2012) ont démontré que cette liaison peut inhiber l'hydrolyse et la polymérisation des composés de fer. Il a également été démontré que la liaison fer et substances humiques peut présenter différents types de forces et que différents complexes humiques de fer mononucléaire et polymériques peuvent se produire Karlsson et Persson 2010; Karlsson et Persson 2012; Morris et Hesterberg 2012. A son tour, le type de composés humique de fer formé influence la spéciation du fer et par la suite le processus de formation des différents types d'espèces chimiques (Karlsson et Persson 2012; Mikutta et Kretzschmar 2011; Puccia et al. 2009; Sjöstedt et al. 2013).



FIGURE 1.4 – Interactions des substances humiques avec le complexe FeP (Wilfert et al. 2016)

La présence de substances humiques peut être à la fois à avantageuse et limitante sur la liaison des ions de fer et d'orthophosphates. Gerke 2010; Weir et Soper 1963 ont rapporté que les substances humiques peuvent augmenter l'adsorption des ions d'o-P. Ainsi, (Paing et al. 1999) ont montré qu'au niveau des sédiments, le phosphore est adsorbé à la surface des substances humiques ou en formant un complexe organique métal/phosphate/organique. Ces complexes présentent une capacité d'adsorption de o-P huit fois plus importante que des composes de fer pures (Gerke et Hermann 1992). Des études ont montré aussi que la présence de substances organiques inhibe la cristallisation des oxydes de fer amorphes en augmentant leur capacité adsorption d'o-P (Schwertmann 1966; Schwertmann 1970; Schwertmann et al. 2005). Notez aussi que la liaison du fer ferreux avec les substances humiques influence les propriétés d'oxydation des ions de fer qui résultent dans une influence sur le processus de

cristallisation des molécules d'oxydes de fer et sur la disponibilité de fer ferreux. Cependant, le fer ferrique peut rester en solution en présence des acides humiques et peut à son tour être lié aux ions d'o-P (Gerke 2010; Karlsson et Persson 2012; Weir et Soper 1963)).

Effet du pH

Le pH a un effet direct et majeur sur la récupération du phosphore sous forme de vivianite, plus précisément, sur les interactions entre le fer et les phosphates et sur la spéciation du fer et du phosphore. L'effet du pH sur l'adsorption et la désorption de o-P sur la surface des oxides de fer a été étudié pour comprendre la mobilité du phosphore dans le sol et à quel point la désorption pourrait avoir un effet limitant sur l'adsorption du phosphore chez les plantes (Cabrera et al. 1981). L'équilibre entre les orthophosphates dans la solution et les surfaces solides est gouverné par le pH de la solution, la concentration des ions de phosphates en solution, par la force ionique, la température et d'autres variables ayant moins d'influences (Cabrera et al. 1981). L'investigation de l'adsorption d'o-P sur les surfaces de deux types d'oxydes de fer (goethite ($\alpha - FeOOH$) et lépidocrocites ($Fe^{3+}OOH$) a montré un effet direct du pH sur l'adsorption/désorption des ions d'orthophosphates en solution. A pH 3.5, l'oxyde de fer ferrique lepidocrocite a montré une libération en solution en o-P beaucoup plus important qu'a pH 7. Cela s'explique par le nombre élevé des micropores et de charge électrique développée par l'oxyde. A pH 7, pour le lepdocrocite, le point isoélectrique ainsi que la charge en surface de l'oxyde est faible et pose une difficulté d'adsorption des ions de phosphates.

Effet de changement de pH sur la désorption des phosphates

Le pH des eaux usées, de boues et de l'effluent d'un digesteur anaérobie est entre 6 et 8. Des technologies de récupération du phosphore requièrent souvent un pH plus élevé ou plus faible. L'extraction des ions de phosphates en solution se fait en milieu acide (<2) ou milieu basique (>12) (Antakyali et al. 2013; Xu et al. 2015). La quantité d'acide ou de base utilisée pour la désorption des ions de phosphates dépend du type d'oxyde de fer formé. Ainsi, en milieu basique, la concentration de phosphates en solution après désorption dépend significativement de la présence des ions compétitifs (calcium, magnésium, aluminium) causant la coprécipitation des phosphates. (Stumm et al. 1992) ont rapporté que dans le cas de la formation du compose FeP, le pH a un effet sur l'adsorption des ions o-P et la charge de l'adsorbant. L'augmentation du pH au-delà du point isoélectrique engendre une répulsion électrostatique qui diminue l'adsorption de o-P (Yoon et al. 2014).

1.5 Potentiel de récupération du phosphore sous forme de vivianite

1.5.1 Le fer, un élément clé dans les StaRRE

L'ajout de fer dans les StaRRE est utilisé principalement pour l'élimination chimique du phosphore et le contrôle d'émissions du sulfide d'hydrogène. Cariell-Marquet et al (2010) ont estimé que la concentration du fer dans les StaRRE a significativement augmenté avec le dosage du fer pour l'élimination du phosphore (Carliell-Marquet et al. 2010). En effet, la concentration moyenne de fer dans les boues municipales a été reportée à 17g/Kg MS, 10 fois plus importants que les autres métaux lourds, notamment le zinc avec une concentration moyenne de 1.7g/Kg MS.



FIGURE 1.5 – Points de dosage du fer dans les StaRRE typique (Wilfert 2018)

Il existe 16 types d'oxide de fer, dont les plus connues sont les oxides ferriques : goethite, hematite, ferrihydrite et lepidocrocite. La surface de ces oxides de fer est corrélée avec la capacité d'adsorbance d'o-P. Les oxides de fer ayant une structure amorphe ont une capacité d'adsorbance plus élevée que ceux ayant une structure plus complexe et crystalline. Les composants phosphate de fer sont des minéraux qui se forment en présence d'ions d'orthophosphates et fer dissous. Le fer II associé au orthophospahte sous forme de vivianite $Fe(II)_3(PO_4)_2.8H_2O$ a été trouvé dans les StaRRE ou le système fonctionnait en conditions anaérobies (Figure 1.5). De plus, Roussel et Carliell-Marquet (2016) ont montré que le fer était le métal le plus abondant dans le digesteur anaérobie indiquant que la précipitation du phosphore sous forme de vivianite était dominante, avec 70% des précipités (Wilfert et al. 2015). Dans les digesteurs anaérobies, la formation des composants de sulfide de fer tel que la pyrite (FeS_2) et le mackinawite (FeS) ont aussi été détectés agissant comme des ions concurrents pour la précipitation de fer. Cependant, la présence des ions de sulfide dans le digesteur anaérobie contribue seulement de 10 à 30% de la précipitation de fer sous forme de pyrite et autres composants de sulfide ferreux (Wilfert et al. 2016). Des études sur le devenir du fer dans les digesteurs anaérobies, ont montré que malgré la présence du sulfide, la formation des composants de phosphate ferreux n'est pas inhibée ou arrêtée. Au contraire, les phosphates agissent et créent une phase autour des ions dissous de fer II qui limite sa disponibilité pour les ions de sulfide en favorisant la précipitation du complexe de phosphate ferreux (Roussel et Carliell-Marquet 2016).

1.5.2 Interaction entre fer et phosphate : FeP

Dosage des sels ferreux/ Ferrique

Le fer joue un rôle important dans l'élimination du phosphore afin de prévenir la pollution des milieux naturels et protéger la vie aquatique. La cinétique d'oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}) dépend du potentiel d'oxydation réduction (POR), la concentration de l'oxygène dissous et de la valeur de pH (Cornell et Schwertmann 2003). La formation des oxydes de fer dépendent du pH et du POR. En effet, en augmentant le pH et le POR, le fer ferreux a tendance a s'oxyder rapidement en fer ferrique formant ainsi des composés d'oxydes de ferIII (Figure 1.6).



FIGURE 1.6 – Diagramme de Pourbaix (Ning et al. 2015)

Rasmussen et Nielson (1996) ont suggéré que la plupart du fer se trouvaiebt sous la forme ferrique qu'à partir de mesures de boues au niveau du bassin aéré qui a subi un dosage de sel ferreux. D'autres études ont mesuré que jusqu'à 50% de la totalité du fer dans les boues

activées situées avant le digesteur anaérobie est sous la forme de phosphate de fer ferreux. Cela affirme que l'oxydation et la réduction en fer ferreux dépend significativement de la quantité d'oxygène dissous qui résultera soit en une réduction importante du fer ferrique durant le processus du traitement des eaux usées, soit en une oxydation partielle de sel ferrique dosé au niveau du bassin aéré (Rasmussen et Nielsen 1996). De plus, la cinétique d'oxydation et de réduction du fer varie avec la présence d'autres ions, notamment les phosphates et les substances humiques (Wilfert 2018).

Spéciation des orthophosphates

Les phosphates peuvent exister sous la forme soluble appelés orthophosphates o-P, la différence de mesures entre les deux formes se réalise par la séparation avec un filtre de porosité 0.2 à 0.45µm. La spéciation des o-P dépend de la valeur du pH d'une solution selon les équilibres suivants (Grenthe et al. 1992) Avec l'augmentation du pH, les ions d'orthophosphates changent de formes en devenant de plus en plus protonnés comme l'indique la figure 1.7. (Everaert 2018).

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad K_a 1 = 6.761 \times 10^{-3}$$
 (1.1)

$$H_2 PO_4^{-1} \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{-2} \quad K_a 2 = 4.898 \times 10^{-8}$$
 (1.2)

$$HPO_4^{-2} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{-3} \quad K_a 3 = 4.365 \times 10^{-13}$$
 (1.3)



FIGURE 1.7 – Spéciation des phosphates (Everaert 2018)

Spéciation du fer en Fe^{2+} et Fe^{3+}

Pour un pH < 3, le fer ferrique $[Fe^{2+}]$ se trouve sous la forme dissoute. Avec l'augmentation de pH, l'oxyde de fer III et d'hydroxyde de fer III commence à se former rapidement. Le fer ferreux est stable à un potentiel redox faible, en l'absence d'oxygène et est hautement dépendant du pH. Dans des conditions anaérobies, le fer ferrique est réduit en fer ferreux qui devient l'ion le plus stable. La cinétique de l'oxydation des ions de fer dans les StaRRE n'est pas bien établie et la vitesse avec laquelle le fer est oxydé ou réduit devrait être davantage étudiée.

1.5.3 Récupération du phosphore sous forme de vivianite

Les StaRRE sont considérées des sources secondaires importantes de phosphore. Dans les StaRRE, le phosphore est éliminé chimiquement par ajout de fer sous la forme de sel ferreux ou sel ferrique ou sel d'aluminium ou encore par le procédé d'élimination biologique du phosphore (Holt et al. 2002). Pour que les concentrations de P en effluent répondent aux l'exigences des lois de rejet, les deux procédés d'élimination chimique et biologique sont souvent combinée. De plus, le fer est de plus en plus ajouté dans les réseaux d'égouts et dans les digesteurs afin de contrôler l'émission de sulfide d'hydrogène (H_2S) (Nielsen et al. 2005). Par conséquent, les ions de fer seront liés aux ions de phosphore qui existent majoritairement sous forme dissoute en orthophosphates.

Plusieurs chercheurs ont trouvé des traces de vivianite dans les StaRRE lorsque le système est soumis a des conditions anaérobies avec des concentrations faibles voir absente de sulfide ainsi qu'au niveau des boues de digesteurs anaérobies. Cependant, la quantification et la cinétique de formation de la vivianite sont presque absentes dans la littérature.

La formation de la vivianite requière des conditions de pH, de potentiel redox assez spécifique, de la disponibilité d'un environnement anaérobie avec la présence de fer ferreux de des orthophosphates libres. La vivianite pourrait soit précipité directement avec la présence directe de Fe^{2+} ou à conséquence d'une réduction du Fe^{3+} . Une réduction chimique indirecte du fer ferrique Fe^{3+} par des bactéries réductrices de sulfides, ou par les substances humiques ou encore par les bactéries réductrices de fer peuvent entraîner la formation du fer ferreux, par la suite la formation de la vivianite. De plus, dans un milieu anaérobie avec le dosage de fer dans les StaRRE, la vivianite peut se précipiter directement. Wilfert et al. 2016 ont investigué la formation de la vivianite dans les boues activées et ont trouvé que la vivianite se forme dans des étapes précoces du digesteur anaérobie ou les boues passent à travers différentes conditions aérobies/anoxiques/anaérobies. Cela était expliqué par la réduction rapide du FeIII en FeII et la faible oxydation de la vivianite formée qui pourra par la suite être détecté par DRX et par Mössbauer spectroscopie. Deux études ont été menées dans deux stations qui adoptes un traitement biologique pour l'élimination de P et l'autre un traitement chimique par dosage de
$FeCl_3$. Les résultats ont montré que la formation de la vivianite commençait où les conditions de réduction de feIII en FeII s'appliquent (Wilfert 2018).



 ${\rm FIGURE}$ 1.8 – Modèles conceptuels de formation de la vivianite dans un CPR (élimination chimique du phosphore) et EBPR

(Wilfert 2018)

Grâce à ses caractéristiques thermodynamiques, d'autres chercheurs ont rapporté la présence de la vivianite au niveau de surplus des boues avant le digesteur anaérobie (Frossard et al. 1997; Wu et al. 2019; Wilfert et al. 2016). D'autres ont indiqué le problème que la vivianite pose lorsqu'elle se forme dans les conduites de réseaux d'égout (Marx et al. 2001). En effet, autant que la struvite, la vivianite cause des problèmes aux opérateurs par colmatages des conduites, qui était l'une des raisons qui ont poussé les études sur la vivianite (Figure 1.9).



FIGURE 1.9 – Colmatage des conduites par la précipitation de la vivianite (Loosdrecht, November 2019)

L'association de fer et phosphate sous forme de vivianite permet une élimination d'o-P de 98% (Ghassemi 1971). Bien que, le FeP se trouve sous différentes formes minérales de phosphates ferreux et phosphates ferriques : vivianite et strengite, aucune trace de strengite n'ait été reportée au niveau des systèmes de traitement de boues ou dans les StaRRE. La

formation de vivianite est surtout gouvernée par le ratio Fe/P, le pH, le potentiel redox et la présence ou l'absence de l'oxygène. D'autres facteurs peuvent intervenir dans le processus de formation/précipitation de la vivianite; la présence de matière organique, l'intensité de mélange et l'âge des flocs d'oxyde de fer (WEF 2010).

Les recherches de récupération du phosphore des eaux usées ont concentré tout leur intérêt sur la récupération du phosphore sous forme de struvite malgré que cette méthode est capable de récupérer qu'entre 10 à 50% de la totalité de charge de l'affluent en phosphore. De plus, Wilfert et al (2016) ont suggéré que la récupération des phosphates par la route de struvite n'est faisable que dans les StaRRE où le phosphore est éliminé par voie biologique. Souvent, le fer ou l'aluminium sont dosés afin d'assurer une élimination du P en dessous de la norme. Par conséquent, ces métaux finissent dans les boues qui seront par la suite digérées dans le digesteur anaérobie. La présence de ces métaux, ayant réagi avec les phosphates, limite sa disponibilité pour sa récupération en struvite d'où le faible taux de récupération. Hermanussen et al. 2012 ont montré que la struvite récupérée contenait une quantité significative de fer : le fer a représentait 63g/kg de TS alors que la concentration en magnésium était beaucoup plus faible avec environ 19 g/Kg. Ainsi, 60 à 67% du fer qui fini dans les boues digérées se trouvent en forme de vivianite (Frossard et al. 1997). De plus, la récupération du phosphore sous forme de vivianite est prometteuse par rapport à la récupération en struvite vu que la vivianite a une solubilité plus faible. Cela augmente le taux de récupération du P sous forme de vivianite et la considère une voie attractive qui mérite plus de recherche.

La vivianite peut être valorisée en plusieurs formes, comme un engrais a libération lente, un pigment en peinture, ou encore dans la production de batteries de lithium. En milieu basique, le $PO_4 - P$ dans la vivianite pourra être séparés des ions de fer ou les phosphates se libèrent en solution et les ions de fer restent en précipités formant des composés d'oxyde de fer. De cette manière, le phosphate récupéré sous forme de vivianite pourra par la suite être séparé, concentré et récupèré en solution (Antakyali et al. 2013).

1.6 Interaction entre le sulfide et les composés de phosphates de fer

Le procédé de boues activées est le traitement conventionnel dans les StaRRE où une grande quantité de boue est produite. Ces boues contiennent généralement des quantités importantes de N, P, matière organique et de métaux lourds comme Fe, Al, Zn. Ces boues sont de plus en plus valorisées par la récupération d'énergie sous forme de biogaz et la récupération de nutriments sous forme de fertilisants. L'absence d'oxygène et le potentiel redox très bas dans les digesteurs anaérobies peut significativement affecter la spéciation des éléments notamment le carbone (C), les métaux lourds et les éléments nutritifs (N, P), par conséquent, affectant leur mobilité et disponibilité. Les éléments comme le fer , le sulfure et la MO, sensibles au potentiel redox, contrôlent l'environnement chimique dans lesquels ils existent et l'état des minéraux (Wang et al. 2020). Le sulfure réagit avec les métaux lourds pour former des composés de métal sulfure (par exemple FeS). Dans des milieux réducteurs, la matière organique réduit le FeIII en FeII qui pourra s'associer par la suite avec l'élément S formant divers composes de sulfure de fer (Morse et al. 1987). Smolders et al. 2006 ont montré qu'au niveau des lacs et des sédiments, le cycle de S est lié aux éléments P et Fe. S^{2-} réagie avec le fer (Fe^{2+}) formant FeSx. En effet, le développent de bactéries réductrices de sulfates qui décompose la MO épuisent la quantité réactive de Fe qui inclut l'oxyde de fer ainsi que le fer ferreux. Ainsi, ils limitent leur disponibilité pour réagir avec les ions d'orthophosphates trouvant en solution. Par conséquent, la présence de sulfure affecte l'interaction entre le Fe et le P ou les composés oxyde de fer Phosphate peuvent subir une dissolution réductrice en présence de S^{2-} ceci conduit à une augmentation de concentration PO_4^{3-} dans la colonne d'eau (Figure 1.10) (Rothe et al. 2015).



FIGURE 1.10 – Interactions FeS (Wilfert et al. 2016)

1.7 Intéraction entre fer et phosphate : Utilisation de la vivianite pour prévenir la chlorose du fer

Le fer est essentiel pour les plantes pour la photosynthèse et le développement de la chlorophylle. Roldán et al. 2002; Eynard et al. 1992 et Diaz et al. 2009 ont montré que la vivianite est effective pour la correction, prévention du déficit ferreux dans les sols calcaires. En présence de l'air, la vivianite est facilement oxydable. Elle vire de couleur de gris bleu au bleu indigo grâce à l'auto-oxydation de 5-10% de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Roldán et al. 2002 ont travaillé sur l'altération de la vivianite en lepidocrocite (FeO) et sa dissolution dans un sol calcaire contenant une résine d'échange anionique pour piéger le phosphore. Les résultats de l'étude ont montré que la dissolution de la vivianite a été complété en 53 jours dans un système en contact avec l' O_2 et 28 jours quand le système est aéré et libre de CO_2 . Le seul produit final détecté après oxydation avec l' O_2 était la lepidocrocite. Cette dernière présentait une structure peu crystalline. Ce résultat explique la raison de l'utilisation de la vivianite comme un amendement de fer pour atténuer sa carence dans les sols. (Wilfert 2018) a reporté que le type de complexe qui lie les ions fer-phosphate joue un rôle très important dans la libération de P. Par ailleurs, l'adsorption et la désorption d'o-P varient avec ces différents types d'oxydes de fer. Abdala et al. 2015 et Arai et Sparks 2001 ont montré que la libération du P est compliquée et peut être affecté par différents autres paramètres que le type de complexe formés, notamment le pH et la concentration initiale de P.

1.8 Disponibilité de la vivianite dans les sols et les lacs

La vivianite et la strengite sont les deux formes de complexes de fer phosphate les plus connues. Leur formation et oxydation sont liées au pH du milieu et le potentiel redox. Ces deux facteurs interviennent aussi dans le processus de libération de l'O-P. Rothe et al. 2016 ont examiné l'identification et la pertinence environnementale de la vivianite dans les sols gorgés d'eau et les sédiments dans les lacs où ils ont reporté que l'ajout de fer dans les lacs eutrophisés pourra prévenir à la mobilisation de P dans les milieux aquatiques. Cependant, les réactions chimiques incluant l'élément fer sont sensibles au changement du potentiel redox. Ceci est considéré un désavantage pour assurer un effet durable sur l'immobilisation de P dans les lacs et ses sédiments. Les composés de Fe-P, sensibles au potentiel redox, peuvent libérer les orthophosphates dès que les conditions aérobies s'appliquent. Ainsi, l'ajout de sels de fer sous la forme de $FeCl_3$ et $Fe(OH)_3$ dans des milieux aquatiques souffrant d'eutrophisation n'a pas réussi a immobiliser les orthophosphates sous forme de fer phosphates (vivianite) (Welch et Cooke 2005).

La formation de vivianite est aussi influencée par les substances humiques et par la présence de sulfide qui entre en compétition avec le fer et diminue par ailleurs sa disponibilité pour la formation du complexe FeP. Une étude élaborée par Kleeberg et al. 2013 a souligné qu'afin d'assurer une élimination de P et d'améliorer la qualité de l'eau, un dosage élevé de Fe est exigé. Par ailleurs, il y aura toujours une quantité de fer disponible pour la formation de vivianite. Cependant, il est encore difficile de comprendre la nucléation, cristallisation des minéraux dans une telle matrice complexe. L'amélioration de la qualité des eaux et la quantification de la contribution de vivianite dans l'élimination d'excès de P n'ont pas encore été bien évalués.

1.9 Systèmes d'électrocoagulation

1.9.1 Application du système d'électrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est une technologie électrochimique de traitement des eaux potables, des eaux usées municipales et industrielles. Elle se déroule dans une cellule électrochimique où un potentiel électrique est appliqué. L'EC a été développé au 19ème siècle à Londres où elle était appliqué dans le traitement des eaux provenant des réseaux d'égouts mélangé avec l'eau de mer (Casillas et al. 2007; Hakizimana et al. 2017). En 1909, J.T. Harris a obtenu le brevet aux Etats-Unis pour le traitement des eaux usées par l'EC en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Par ailleurs, deja en 1940, cette technologie a été appliquée dans le traitement des eaux usées en produisant in situ des floculants et des coagulant. A partir des années 30, les traitements par EC ont été remplacés par un traitement biologique à cause de la consommation élevée d'énergie électrique requise pour le fonctionnement des systèmes d'EC (Casillas et al. 2007; Hakizimana et al. 2017). La situation a immensément changé, plusieurs études ont été menées sur les systèmes d'EC en vue d'optimiser l'efficacité du traitement, comprendre ses différents aspects et minimiser sa consommation d'énergie afin de minimiser le coût de traitement.

L'EC pose comme toutes autres technologies de précipitation chimique, des problèmes d gestion de résidus métalliques. Des études ont montré que les boues générées par l'EC ne sont pas différentes des celles générées par l'ajout des coagulants chimiques (Persin et Rumeau 1989; Lin et al. 2008). Par conséquent, la disposition des boues devrait être similaire.

1.9.2 Contexte théorique du processus d'électrocoagulation

Le système d'EC combine plusieurs processus qui peuvent être électrochimique (dissolution anodique et cathodique des électrodes, électro-réduction, réduction des molécules d'eau..), chimique (réaction d'équilibre acido-basique, interaction chimique entre les ions, réaction redox..) et physico-chimique (formation de composés insolubles, précipitation, sorption, coagulation, flottation..). Tous ces processus sont représentés dans la figure 1.11.



FIGURE 1.11 – Interactions se produisant dans un réacteur d'EC (Hakizimana et al. 2017)

Mécanisme d'électrocoagulation

L'EC sert à la production de coagulant in situ par l'application d'un courant électrique entre des électrodes métalliques. Un ajout d'une solution d'électrolyte (NaBr, $NaSO_4$, NaCl..) peut être dans certains cas indispensable afin d'assurer la conductivité électrique à travers le système.

• Dissolution anodique : L'électrode est oxydée grâce au potentiel électrique imposé et les électrons sont transférés par le processus de dissolution anodique par mole de métal.

$$M \to M^{z+} + ze^{-} \tag{1.4}$$

Dans les cas de l'utilisation d'électrodes de fer, la dissolution anodique peut conduire à la formation des ions ions ferriques et/ou ferreux dépendamment des conditions opératoires.

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{1.5}$$

$$Fe \to Fe^{3+} + 3e^{-} \tag{1.6}$$

Des études ont montré que la dissolution anodique conduit majoritairement à la formation Fe2+ dans un système d'EC, alors que les concentrations de Fe3+ peuvent être négligeables dans certains cas. L'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} est hautement influencée par la concentration d'oxygène et le pH. Le pH gouverne l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et le type d'hydroxyde de fer. A un pH acide, l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} est lente avec la présence d' O_2 (équation 1.7), Cependant, a un pH neutre voire basique, Les ions dissous de Fe^{2+} se transforment en $Fe(OH)_2$ qui s'oxyde rapidement en hydroxyde de FerIII (équation 1.9) (Hakizimana et al. 2017).

$$Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 4OH^-$$
 (1.7)

$$\operatorname{Fe}^{2+} + 2\operatorname{OH}^{-} \to \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_2$$
 (1.8)

$$Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \tag{1.9}$$

• Réduction cathodique : Au niveau de la cathode, la molécule d'eau est réduite en gaz d'hydrogène et des anions hydroxyles qui augmentent par conséquent le pH.

$$2H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$$
 (1.10)

• Réactions physico-chimiques : les cations métalliques générés résultent dans la formation des hydroxydes de métal ayant une solubilité faible et une aptitude pour se précipiter (Casillas et al. 2007). En outre, les polluants seront adsorbés physiquement et chimiquement sur les précipités. La matière organique, le phosphore et autres types de polluants vont précipiter en formant des complexes de polluant-hydroxyde de métal ou adsorber ou être attirés par force électrostatique sur la surface d'hydroxyde de métal (Hakizimana et al. 2017).

La quantité de fer dissoute par l'oxydation anodique dans la cellule électrolytique est quantifié par la loi de Faraday en fonction du temps d'électrolyse t et du courant électrique I imposé (Tran et al. 2012) :

$$m_{Fe} = (I.a.N.M.t)/(n.F.V)$$
 (1.11)

I (A/cm^2) représente la densité du courant

a (cm^2) la surface active de chaque électrode

t (s) temps de réaction

V (l) volume

n le nombre d'électrons transférés au cours de la réaction au niveau de l'électrode

M masse molaire (g/mol)

F constante de Faraday (96,500 C/mol)

N le nombre de cellules électrolytiques

1.9.3 Dosage du fer VS électrocoagulation

Le dosage chimique par ajout de sels et l'EC sont tous les deux des systèmes largement utilisés dans l'élimination des charges polluantes (DCO, turbidité, phosphore) et ils ont prouvé une bonne efficacité de rendement en termes d'élimination. Malheureusement, les études ayant

comparés l'élimination des polluants par voie chimique ou par la méthode d'EC sont limités dans la littérature. Cependant, Holt et al (2012) ont mené une étude comparative entre un dosage chimique et l'EC. L'élimination de la turbidité a été utilisée pour comparer l'efficacité des deux types de traitement. Le sulfate d'aluminium était utilisé dans le traitement chimique à un pH acide de valeur 4. Par contre, un pH basique entre 8.3 et 8.8 était adopté en EC. Le dosage chimique a montré une diminution de la valeur de pH suite à la dissociation du sel alors que le pH dans le système d'EC est resté relativement constant (autour du pH 8) (Holt et al. 2002). Une comparaison juste ne pourrait donc pas être réalisée vu la différence des conditions initiales. Alors une augmentation de la valeur de pH a été effectuée pour le système de dosage chimique. Les résultats ont montré que le système d'EC a amélioré la floculation grâce à la production du gaz d'hydrogène au niveau de la cathode. Cependant, au un pH acide le dosage chimique a montré une meilleure efficacité du traitement. L'EC a plusieurs avantages par rapport au traitement conventionnel par coagulation chimique utilisant des sels notamment de fer ou d'aluminium ($FeCl_3.6H_2O$, $KAl(SO_4)_2.12(H_2O)$). Un ajout de 1g de Fe^{3+} et Al^{3+} nécessite un ajout de 1.91 g de chlorure ferrique et 8.57 g de sulfate d'aluminium respectivement (Ahmad et al. 2016). Par conséquent, le traitement par dosage chimique nécessite la manipulation d'une grande quantité de produits chimiques comparé au traitement électrochimique. Un autre avantage de l'application de l'EC au lieu du traitement chimique conventionnel est que la formation d'hydroxyde d'aluminium ou de fer requière moins d'acidité pour maintenir le pH. Lors de la coagulation chimique, (Gu et al. 2009) ont rapporté que la formation d'un mole de $Fe(OH)_3$ ou $Al(OH)_3$ ajoute 3 moles de H^+ qui diminuent par la suite le pH fortement. Au contraire, la formation des hydroxydes de fer et d'aluminium au cours de l'EC n'ajoutent aucune acidité à la solution à traiter. Ainsi, l'EC vient avec des équipements simples qui permet permet d'éviter la manipulation de réactifs et de réduire l'utilisation de produits chimiques, offrant une meilleure floculation par la formation de bulles de gaz autour des électrodes (Ahmad et al. 2016).

1.10 Objectifs de l'étude

Cette étude vise la récupération du phosphore sous forme de vivianite

 $Fe(II)_3(PO_4)_2 8H_2O$ en utilisant la technologie d'électrocoagulation, une technologie jamais appliquée avant. La récupération de la vivianite représente une avenue prometteuse pour la récupération de P, une source essentielle, non renouvelable en épuisement et pourtant pas encore utilisée d'une manière durable. Pour ce faire, une étude expérimentale et de modélisation été effectuée afin d'étudier le mécanisme de formation de la vivianite, la cinétique de formation de la vivianite ainsi que les facteurs influençant le processus de précipitation. L'étude de modélisation (effectuée à l'aide du logiciel PhreeqC) comprenait les étapes suivantes :

- Investiguer la cinétique d'oxydation de fer ferreux en fer ferrique dans des conditions en équilibre avec l'air et dans des conditions anaérobies.
- Suivre les facteurs thermodynamiques agissant sur la formation de la vivianite.
- Effectuer des calculs de spéciation chimique et évaluer l'indice de saturation ainsi que les différents produits d'activité ionique du fer et du phosphate.
- Tester les facteurs qui limitent la formation de la vivianite et déterminer les conditions optimales de sa précipitation.

L'étude expérimentale (effectuée à l'aide d'un réacteur d'électrocoagulation) comprenait les étapes suivantes :

- Des expériences en mode batch afin de :
 - Comprendre et réduire l'oxydation du fer en Fe^{2+} et Fe^{3+} .
 - Déterminer les facteurs agissant sur la précipitation de la vivianite.
 - Déterminer les meilleurs conditions de précipitation.
- Des expériences en **mode continu** avec un réacteur à flux continu suffisamment pour :
 - Étudier la cinétique de précipitation de la vivianite à différentes conditions de pH.
 - Étudier et comprendre les mécanismes impliqués dans la précipitation de la vivianite.

Chapitre 2

Méthodologie

Deux approches complémentaires ont été mises en place dans l'optique répondre aux objectifs de l'étude et de mieux comprendre le processus de précipitation de la vivianite :

- Une approche de modélisation
- Une approche expérimentale

2.1 PhreeqC

2.1.1 Introduction

PhreeqC (pH-Redox-EQuilibrium) est un programme écrit en langage C^{++} capable d'évaluer des réactions chimiques et des processus de transport dans des eaux naturels ou polluées. Le développement de cet outil a commencé en 1980 à la commission géologique aux Etats Unis (Parkhurst et Appelo 2013). PhreeqC est un outil de modélisation avancé qui permet de résoudre des équations d'équilibre non-linéaires et calculer différentes concentrations d'espèces où le modèle prendra en compte toutes les réactions potentielles de précipitation. L'accessibilité facile et sans frais a permis son utilisation dans divers contextes scientifiques. Tous les équilibres chimiques pertinents dans l'eau telles que les réactions acide-base, les réactions de précipitation et de dissociation et les réactions de réduction-oxydation (redox) sont incorporées dans le programme PhreeqC.

2.1.2 Concept de base

PhreeqC utilise un fichier d'entrée qui contient plusieurs informations du système qu'on souhaite modéliser. Ce fichier contient la composition chimique de l'échantillon de l'eau, le pH, pe (log négatif de l'activité conventionnelle de l'électron), la température et les couples redox à considérer lors des calculs de spéciation chimique. PhreeqC commence la simulation ce qui donne une composition détaillée de tous les éléments chimiques dans la solution. Pour faire ça, le modèle convertit toutes les unités dans le fichier d'entrée en moles. Notez que toutes les concentrations sont calculées par kg d'eau. La résolution de plusieurs équations algébriques non-linéaires est obtenue à partir des réactions chimiques, des activités ioniques et de bilan de masse. Dans une étape ultérieure, le modèle résout la composition chimique non-linéaire et définit les activités de tous les éléments chimiques du système en question (Tohidi 2019).

2.1.3 Atouts de PhreeqC

La version la plus récente du PhreeqC (version 3) est utilisée dans le calcul d'indices de saturation, la distribution des espèces chimiques en solution, la densité, la conductivité, le pH et beaucoup d'autres caractéristiques chimiques. Etant donnée que la solution aqueuse n'est pas idéale, PhreeqC utilise l'association ionique et les équations de PITZER, qui sont une application de la théorie thermodynamique. Ces équations sont destinées au calcul de coefficients d'activité ionique en solution et les coefficients osmotiques, ou la théorie de l'Interaction Ionique Spécifique (SIT) (Parkhurst et Appelo 2013). Ainsi, PhreeqC est capable d'effectuer une répartition des éléments redox parmi leurs états de valence en se basant sur la valeur spécifiée de pe ou le couple redox pour lesquels les données sont disponibles dans le fichier d'entrée. En outre, PhreeqC est capable de faire un ajustement de concentration d'un élément chimique pour obtenir l'état d'équilibre (ou un indice de saturation spécifique ou une pression de gaz partielle).

PhreeqC est capable de fournir un cadre pour la modélisation de transport 1D en définissant une ou plusieurs solutions, combinées avec multiple assemblages pour déterminer une phase stable. PhreeqC est un outil performant de modélisation de systèmes de transport (transport de chaleur, système d'advection et de dispersion, transport au sein d'un milieu poreux), de modélisation inverse et de modélisation des systèmes chimiques en se basant sur les expressions de taux pour la cinétique chimique.

2.1.4 Limites de PhreeqC

PhreeqC est un programme général géochimique applicable dans divers domaines. Cependant, plusieurs travaux ont identifiés ses limites, notamment :

• Le modèle aqueux : Une des limites dans le modèle aqueux est le manque de cohérence des données dans la base de données de PhreeqC. La base de données PITZER.dat est considérée la base de données la plus complète. Cependant, elle contient un nombre limité d'éléments chimiques. De plus, les autres bases de données utilisent les constantes d'équilibre et les enthalpies des réactions citées en littérature mais aucune indication n'est faite pour déterminer les modèles qui ont été utilisés dans la détermination des log Ks ou si les modèles aqueux définis par les bases de données sont cohérents avec les données expérimentales (Parkhurst et Appelo 2013).

- Le modèle d'échange ionique : aucune tentative n'a été faite pour inclure d'autres modèles d'échange ionique plus complexes. Dans de nombreuses études, la modélisation par échange ionique nécessite des données expérimentales sur le matériel du site d'étude pour une application appropriée du modèle (Parkhurst et Appelo 2013).
- Inclusion de l'incertitude : L'inclusion de l'incertitude lors de l'identification du modèle inverse est une avancée majeure par rapport aux autres programmes de modélisation inverse. Néanmoins, la méthode numérique a montré des lacunes au niveau de l'incohérence des résultats. Cela est dû au fait que le solveur numérique n'est pas capable de gérer des petits nombres. Ceci engendre une limite considérable dans le calcul du fractionnement de Rayleigh pour les isotopes au cours de précipitation (Parkhurst et Appelo 2013).

2.2 Utilisation de PhreeqC dans le cadre de l'expérimentation de récupération du phosphore

2.2.1 Réactions batch et réactions contrôlées cinétiquement

Dans la section suivante, on s'intéressera aux réactions batch et aux réactions cinétiquement contrôlées. Ils font partie de l'objectif de l'étude qui se focalise sur la modélisation de la récupération du phosphore sous forme de vivianite.

Dans chaque simulation, un ou plusieurs calculs de spéciation peuvent être réalisés en fonction de ce qui a été spécifié dans le fichier d'entrée. Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes intéressés aux points spécifiques suivants :

- Au calcul de spéciation chimique de la solution à l'état initial.
- A la détermination de la composition d'un assemblage de surface en équilibre avec une composition de solution fixe.

• Au calcul de la composition chimique à la suite de réactions en batch qui incluent des réactions cinétiquement contrôlées, une addition ou une élimination d'un élément x.

Un fichier détaillé est par la suite généré comprenant toutes les informations citées au-dessus. Les calculs se font grâce à une base de données PhreeqC.dat. Une modification de la base de données pourrait être utile et parfois nécessaire pour répondre aux objectifs de l'étude. De plus, l'ajout de réactions chimiques (formations des phases solides, liquides, gazeuses ou de spéciation..) dans le fichier d'entrée est faisable sans toucher à la base de données originales en introduisant les blocs de données suivants : SOLUTION MASTER SPECIES, SOLUTION SPECIES, PHASES. Dans ce cas, PhreeqC les lit et les introduit dans la base de données (Figure 2.1).



FIGURE 2.1 – Fichier d'entrée et interface de PhreeqC

2.2.2 Modélisation électrochimique avec PhreeqC

Indice de saturation

• Produit de solubilité thermodynamique : dans la chimie thermodynamique, la précipitation ou la dissolution d'un minéral est contrôlée par la loi de masse où le minéral A_aB_b se dissout ou se précipite selon l'équation (3.1)

$$A_a B_b \to a A + b B \tag{2.1}$$

La constante d'équilibre est définie par Ksp :

$$K_{\rm sp} = \frac{[A]^a [B]^b}{[A_a B_b]}$$
(2.2)

a, b coefficients stœchiométriques et $[A_aB_b] = 1$

Un changement dans la concentration molaire d'un des composants (A ou B) cause un ajustement dans l'autre composant pour maintenir la valeur de la constante K_{sp} . Le principe de la loi est simple et puissant. Il décrit tous les types de réactions dans une solution aqueuse : incluant les réactions acido-basique, réactions redox, réactions des solides, des gaz, d'échange ionique, et beaucoup d'autres phénomènes chimiques. Le produit de solubilité thermodynamique K_{sp} d'un minéral est obtenu en extrapolant le produit de solubilité à force ionique non nulle à l'état standard de force ionique nulle.

$$K_{sp} = \frac{\{A\}^a \{B\}^b}{\{A_a B_b\}} \text{ ou } \{A_a B_b\} = 1$$
(2.3)

 K_{sp} est nommé produit de solubilité thermodynamique.

 $\{\}$ est désigné pour exprimer les activités et $[\]$ est désigné pour les concentrations.

• Produit d'activité ionique IAP : Lorsqu'une espèce chimique est en solution, des interactions se déroulent entre le solvant-soluté. Les ions réagissent entre eux et avant l'établissement de l'état d'équilibre, la notion d'activité ionique est introduite correspondant à la concentration active en solution.

$$IAP = \{A\}^{a}_{actuel} \{B\}^{b}_{actuel}$$
(2.4)

IAP décrit l'activité ionique à l'état non-équilibre des ions chimiques impliqués dans la réaction.

$$\{A\}^a_{\text{actuel}} = \gamma_A m_A \tag{2.5}$$

où A : activité ionique de l'ion A γ_A le coefficient d'activité ionique m_A la concentration molaire (mol/L)

Dans une solution ionique, les interactions électrostatiques entre le soluté et le solvant sont considérables et ces forces sont contrôlées par la loi de Coulomb. Par conséquence, la solution électrolytique n'est plus considérée idéale. Les bases pures de la thermodynamique sont incapables de déterminer l'activité ionique ou le potentiel chimique. Cela est dû au fait que le potentiel électrochimique d'un ion n'est pas séparable en potentiel chimique et potentiel électrique. Une telle séparation ne doit pas être basée sur des principes thermodynamiques. Calculer l'activité ionique et comprendre le comportement des ions en solution revient au calcul du coefficient d'activité ionique γ_i . Il existe plusieurs modèles capables de calculer le coefficient d'activité ionique. Cependant, PhreeqC utilise l'équation de Debye-Huckel qui assume que les interactions sont uniquement d'ordre électrostatique. L'équation de Debye-Huckel utilise un modèle où chaque ion est entouré d'une atmosphère d'ions de la même charge, opposée à la charge de l'ion central. L'atmosphère ionique réduit par conséquence le potentiel chimique de cet ion central et neutralise sa charge. Dans le cas de deux ions A et B ayant des charges de même signe, une force ionique élevée est libérée favorisant la formation de paires avec une charge plus élevée et, ensuite, augmentant la vitesse de réaction.

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I} \tag{2.6}$$

A : constante qui dépend du P et T du solvant I : = force ionique z_i : la charge de l'ion central

La force ionique d'une solution est la mesure des ions dissociés dans cette solution (\sum anions + cations). La concentration totale des électrolytes en solutions a un effet sur la constante de dissociation, de la solubilité et autres caractéristiques de la solution.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \tag{2.7}$$

 c_i : concentration molaire de l'ion i (M)

 \boldsymbol{z}_i : nombre de charges de l'ion i

Grâce aux diverses capacités de PhreeqC, suivre la précipitation potentiel d'une ou plusieurs phases est possible. Dans chaque simulation, PhreeqC calcule l'indice de saturation de toutes les phases ayant un potentiel de se précipiter en se basant sur les données du fichier d'entrée. Par conséquent, les indices de saturation de chaque phase sont écrits dans le fichier de sortie. L'indice de saturation est le log décimal du produit d'activité ionique divisé par la constante d'équilibre.

$$SI = \log_{10} \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right) \tag{2.8}$$

L'indice de saturation SI est une grandeur importante et utile pour la détermination de l'état d'une solution. Il permet d'indiquer si la solution est saturée, insaturée ou encore sursaturée :

- IAP<Ks \longrightarrow SI<0 : la solution est dite insaturée;
- IAP > Ks \longrightarrow SI>0 : la solution est dite sursaturée et la précipitation du minéral se produira;
- IAP = Ks \longrightarrow SI=0 : la solution est à l'équilibre et est dite saturée;

Dans le cadre de ce travail, le suivi des indices de saturation de tous les minéraux ayant un potentiel de se précipiter est un élément clé dans l'interprétation des résultats du modèle (Figure 2.2).

		Satur	ation in	dices	
Phase	SI** log IAP		log K(298 K,		l atm)
CH4 (g)	-2.88	-42.98	-40.10	CH4	
CO2 (g)	-0.82	-18.98	-18.16	CO2	
Fe (OH) 2	-2.03	-17.13	-15.10	Fe (OH) 2	
FeS(ppt)	3.30	-0.61	-3.92	FeS	
Fix H+	-7.00	-7.00	0.00	H+	
Mackinawite	4.04	-0.61	-4.65	FeS	
02 (a)	-71.12	12.00	83.12	02	
Pyrite	12.38	-6.10	-18.48	FeS2	
Siderite	2.44	-8.11	-10.55	FeC03	
Sulfur	-3.37	-5.48	-2.11	S	
Vivianite	8.82	-27.18	-36.00	Fe3 (PO4)2:8H2O

FIGURE 2.2 – Suivi des indices de saturation des minéraux ayant un potentiel de se précipiter

Activité des électrons

L'activité des électrons est représentée par le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel redox, notée Eh, qui est une valeur empirique exprimée en Volts (V). Le potentiel standard du couple redox est mesuré par rapport à un couple de référence qui est l'hydrogène H^+/H_2 .

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^ E^\circ = -0.44 V$$
 (2.9)

$$Fe^{2+} \to Fe^{3+} + e^- \quad E^\circ = 0.80 \text{ V}$$
 (2.10)

Dans une cellule électrochimique, le calcul du potentiel électrochimique se base sur l'équation de Nernst. E° représente le potentiel standard et on introduit l'équation de Nernst qui définit le potentiel de la cellule électrochimique dans des conditions non standard.

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln Q$$
(2.11)

avec :

 E_{cell} := potentiel de la cellule électrochimique dans des conditions non standard;

 $E^o_{cell}:=$ potentiel de la cellule électrochimique dans des conditions standard ;

R := constante (8.31 J/mole K);

T := température (en Kelvin);

F := constante de Faraday (96,485 C/mole e-);

n : = nombre de moles d'électrons transférés dans la cellule;

Q := quotient de la réaction en question (voir équation 3.14);

Dans le cas de PhreeqC, la valeur pe représente l'activité des électrons. En identifiant le couple redox dans le fichier d'entrée de PhreeqC lui permettra de calculer la valeur de pe. pe sera utilisée dans le calcul de tout couple redox pour lequel une valeur de pe est nécessaire pour déterminer la distribution de l'élément parmi son état de valence.

Relation entre l'énergie de Gibbs et le potentiel électrochimique

L'énergie libre de Gibbs, notée G, combine l'enthalpie et l'entropie (équation 3.12). G sert à prédire la direction d'une réaction chimique en fonction de deux conditions : la température et la pression. La variation observée dans la valeur de G indique le comportement thermody-namique du système.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.12}$$

H : enthalpie du système/ S entropie du système/ T température

- Si $G < 0 \rightarrow$ la réaction est spontanée (se produit sans intervention extérieure);
- Si G > 0 -> la réaction est non spontanée (l'apport d'énergie externe est nécessaire pour que la réaction se produise);
- Si $G = 0 \rightarrow la$ réaction est à l'équilibre;

Soit l'équation suivante :

$$aA + bB \to A_a B_b \tag{2.13}$$

L'équation 3.13 relie l'énergie libre de la réaction chimique et l'énergie libre de Gibbs par la formule suivante :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad \text{ou } Q = \frac{[A]^a [B]^b}{[A_a B_b]}$$
(2.14)

Comme précédemment expliqué, l'équation de Nernst (3.11) relie le potentiel électrochimique standard et le potentiel de la cellule électrochimique à chaque moment t. En multipliant l'équation 3.11 par nF des deux cotés, on obtient :

$$nFE = nFE^{\circ} - RT \ln Q \tag{2.15}$$

ce qui est similaire à l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \tag{2.16}$$

On peut conclure que la relation entre l'énergie de Gibbs et le potentiel électrochimique est :

$$\Delta G = -nFE \text{ avec } \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \tag{2.17}$$

2.3 Dispositifs expérimentaux

2.3.1 Introduction

La récupération du phosphore (P) sous forme de vivianite avec la méthode d'électrocoagulation présente une opportunité prometteuse une fois le système est bien établi et optimisé. Dans le cadre de ce projet, la précipitation de la vivianite a été étudiée en quatre étapes principales, comme suit :

- 1) Assurer une oxydation optimale des électrodes sacrificielles de fer à faible intensité tout en minimisant l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique;
- Evaluer la performance de la récupération de la vivianite dans le système électrochimique en mode batch en tenant compte de tous les paramètres influençant le processus de précipitation/récupération;
- Suivre la cinétique de précipitation de la vivianite pour différentes valeurs de pH (6, 7 et 8);
- 4) Analyser le précipité obtenu à l'aide de la diffraction des rayons X afin d'identifier les minéraux précipités et confirmer la présence de vivianite.

2.3.2 Dissolution anodique des électrodes

Deux électrodes de fer ont été utilisées (Figure 2.3) : une subira l'oxydation suite à l'imposition du courant électrique I (Ampère) et du voltage V (Volt) et une cathode où la réduction des molécules est effectuée. Afin d'assurer la conductivité dans le système électrochimique, l'ajout d'une solution électrolyte est indispensable. Selon la littérature, les solutions de NaCl, $NaSO_4$, et NaBr sont souvent utilisées avec des quantités de 1g/l à 2g/l. Dans le cadre de ce travail, une solution de NaBr a été utilisée avec une concentration de 1g/L. (Le choix de la solution d'électrolyte est discuté dans le chapitre Résultats et Discussion). Ainsi, un réacteur de 400 ml a été utilisée et une solution synthétique de NaH_2PO_4 a été préparée. La solution de NaH_2PO_4 est utilisée à ce stade de l'étude comme une solution tampon pour aider à maintenir un pH acide (pH de 4 à 6) afin d'éviter la précipitation de la vivianite vu la présence simultanée des ions de fer et de PO_4^{3-} .

 $H_3 PO_4 / Na H_2 PO_4$ Ka = 7.5×10^{-3} pKa = 2.1 (2.18)

 NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 Ka = 6.2×10^{-8} pKa = 7.2 (2.19)

 Na_2HPO_4/Na_3PO_4 Ka = 3.6×10^{-13} pKa = 12 (2.20)



FIGURE 2.3 – Électrodes de fer de dimension $10 \text{cm} \times 12 \text{cm}$

Le suivi de l'oxydation de l'électrode de fer (de dimension $10 \text{cm} \times 12 \text{cm}$) a été réalisé en milieu acide (pH entre 4 et 6) et à faible intensité de courant. Deux intensités ont été évaluées de 0.07 A et 0.1A dans le réacteur de 400 ml. Une étude comparative a été effectuée entre la valeur théorique donnée par l'équation de Faraday (équation 3.21) et les valeurs expérimentales des mesures de fer.

$$m_{Fe}(g/l) = \frac{i.a.N.M.t}{n.F.V} \tag{2.21}$$

Avec :

 $I(A/cm^2)$: densité de courant;

 $a (cm^2)$: la surface active de chaque électrode;

t(s): temps de réaction;

V(l): volume;

n: nombre d'électrons transférés au cours de la réaction au niveau de l'électrode;

M: masse molaire de fer (55.84 g/mol);

F: constante de Faraday (96,500 C/mol);

N: nombre de cellules électrolytiques;

Le fer total et le fer ferreux ont été mesurés à l'aide de la méthode Phenanthroline 3500-Fe (Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater 2005). Le fer ferrique

est obtenu de :

$$[\mathrm{Fe}^{3+}] = [\mathrm{Fe \ tot}\] - [\mathrm{Fe}^{2+}]$$
 (2.22)

Le suivi de l'oxydation de l'électrode de fer a été réalisé dans les mêmes conditions mais avec l'ajout de gaz N_2 qui élimine l'oxygène dissous dans la solution. En effet, la présence d'oxygène dans la solution provoque l'oxydation de fer II en fer III, alors que dans cette étude la minimisation de l'oxydation de fer ferreux en fer ferrique est l'un des objectifs majeurs afin d'assurer le milieu nécessaire pour la précipitation de la vivianite. Avec l'ajout du N_2 , l' O_2 sera piégé et le milieu sera ainsi privé d'oxygène (milieu anoxie). Ainsi le fer ferreux sera disponible pour être associé avec les orthophosphates en solution. Par ailleurs, deux expériences ont été menées afin d'étudier l'oxydation des électrodes de fer avec et sans ajout de N_2 et à faible intensité de courant.

2.3.3 Analyses des échantillons

Analyses d'orthophosphate

Durant les expériences, un échantillon est prélevé à chaque pas de temps t bien déterminé selon la durée de l'expérience pour mesurer les concentrations de $PO_4 - P$. Les analyses de $PO_4 - P$, sont faites avec la méthode colorimétrique LACHAT (Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater 2005). Pour les mesures des orthophosphates en solution, 2 ml d'échantillon est pris et 0.2 ml de H_2SO_4 de 10% est ajouté à l'échantillon afin de reduire le pH et arrêter la précipitation de vivianite. Ensuite, l'échantillon est filtré avec un filtre de 0.22µm et conservé a 4°C jusqu'au moment d'analyse avec la méthode LACHAT.

Courbe de calibration :

Une courbe de calibration doit être préparée avant chaque mesure des orthophosphates avec la méthode colorimétrique LACHAT. Une solution mère de KH_2PO_4 de 10mg P/l est préparée. L'appareil LACHAT est capable de mesurer au maximum 1 mg-P/L. Pour cette raison, une courbe de calibration allant de 0 à 1 mg/l doit être réalisée en faisant des dilutions de la solution mère. La démarche est présentée dans le tableau 3.1.

tandard	mg-P/l	Volume final	Standard 10 mg-P/l
S6	0.025	$50 \mathrm{ml}$	0.125 ml
S5	0.05	$50 \mathrm{ml}$	$0.25 \ \mathrm{ml}$
S4	0.1	$50 \mathrm{ml}$	$0.5 \ \mathrm{ml}$
S3	0.25	$50 \mathrm{ml}$	1.25 ml
S2	0.5	50 ml	2.50 ml
S1	1	50 ml	5 ml
S_limite	0.005	50 ml	$5~\mathrm{ml}$ du 0.05 mg/l

TABLE 2.1 – Préparation des standards de la courbe de calibration



FIGURE 2.4 – Courbe de calibration $PO_4 - P$: la courbe du haut représente la régression linéaire de $R^2 = 0.9999$, et la courbe en bas représente le pourcentage de l'erreur prédit sur les concentration.

Préparation des échantillons :

Une dilution de 100 fois a été utilisée pour diminuer la concentration de l'échantillon, qui peut atteindre 62 mg-P/L. La dilution a été réalisée en deux phases : une première qui consiste à diluer l'échantillon 10 fois en prenant 0.5 ml de l'échantillon et en ajoutant de l'eau nanométrique jusqu'à 5 ml et une deuxième phase qui repose sur la dilution de 100 fois l'échantillon en prenant 1 ml de l'échantillon résultant de la première phase de dilution (c'est-à-dire dilué 10 fois) et en ajoutant 10 ml d'eau nanométrique. A l'issue de cette

opération, les échantillons sont considérés prêts pour les mesures de $PO_4 - P$.

Vérification d'interférence :

Lors de la préparation de l'échantillon de 2 ml au cours des expériences, il était nécessaire d'ajouter 0.2 ml de 10% H_2SO_4 pour arrêter la précipitation des orthophosphates avec le Fe^{2+} dans l'échantillon. Après une dilution de 100 fois, l'échantillon n'est plus acide et l'utilisation d'une matrice d'eau nanométrique lors des mesures est donc indispensable. Par ailleurs, dans l'objectif d'éviter l'effet potentiel de la matrice sur les mesures de $PO_4 - P$, une vérification de l'interférence par cette matrice a été réalisée pour chaque expérience en suivant les étapes suivantes :

- 1. On calcule le facteur de dilution à partir de l'échantillon de départ avec ajout d'une solution standard de concentration connue.
- 2. On prépare un échantillon avec le même facteur de dilution calculé à l'étape précédente (par exemple : On prend 3 ml de l'échantillon de concentration x de $PO_4 - P$ et on ajoute 0.2 ml d'une solution standard de concentration connue de P et on fait la mesure de la concentration du nouvel échantillon avec l'appareil LACHAT.)
- 3. On calcul le pourcentage de récupération qui doit être strictement entre 80 et 120%.

Analyses de Fer

Durant les expériences, deux échantillons sont prélevés à des fréquences de prélèvement bien déterminées selon le type et la longueur de l'expérience. A chaque pas de temps deux échantillons sont pris pour des analyses de fer total et de fer ferreux avec la méthode Phenanthroline 3500-Fe (Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater 2005). Le dosage des solutions d'acétate d'ammonium, de solution phenanthroline et d'hydroxylamine doit être rapide après la prise de l'échantillon pour limiter toute oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} lors de la manipulation de l'échantillon.

Courbe de calibration

La méthode phenantroline 3500-Fe nécessite un spectrophotomètre pour les mesures de Fe^{2+} et Fe_{tot} . Dans le cadre de ce travail, le fer a été mesuré à une longueur d'onde de 510nm où l'absorbance maximale de 0.9 correspondent à une concentration de 20mg Fe/L (Figure 2.5). D'après le calcul d'oxydation de l'électrode avec la loi de Faraday, une estimation du facteur de dilution necessaire a été calculé.

Une courbe de calibration a été préparée avec une solution mère de $Fe(NH_4)$ $(SO_4)_26H_2O$ comme l'indique la Figure 2.4.



FIGURE 2.5 – Courbe de calibration Fe^{2+}

Nettoyage des électrodes

L'entretien des électrodes de fer est indispensable pour éliminer tout dépôt sur leurs surfaces. Le nettoyage est réalisé après chaque expérience en suivant les étapes suivantes :

- 1) Les électrodes sont frottés avec du filtre à sable afin d'éliminer la rouille due à l'oxydation.
- 2) Les électrodes sont immergées pendant 10 à 15 minutes dans une solution acide diluée de 0.1M de H_2SO_4 .
- 3) Les électrodes sont nettoyées avec une solution d'acétone. Cette étape a été ajoutée au protocole de nettoyage des électrodes vue que le gaz N_2 avait un effet inhibiteur à l'oxydation anodique.

Caractérisation des cristaux par la méthode de diffraction par rayons X

Principe du test de diffraction par rayons X

Dans une expérience de diffraction par rayons X, un échantillon est placé au centre d'un instrument et illuminé par un faisceau de rayons X. Le tube émetteur des rayons X et le détecteur se déplacent dans un mouvement synchronisé. Le signal provenant de l'échantillon est enregistré et représenté graphiquement, où les pics observés sont en relation avec la structure atomique de l'échantillon.



FIGURE 2.6 – Géométrie de la diffraction de rayons X

Les minéraux sont formés par des cristaux et chaque cristal est formé par un arrangement régulier des atomes. Ces derniers à leur tour sont composés par des noyaux entourés d'électrons. Le principe de diffraction par rayons X se base à ce niveau. Les rayons X sont des rayons de hautes énergies avec des petites longueurs d'onde . Notant que la longueur d'onde d'un rayon X est similaire à la distance entre les atomes d'un cristal, un effet d'interférence spécial appelé diffraction permet dans la mesure des distances entre les atomes.

Quand un rayon X rencontre un atome, son énergie sera absorbée par les électrons. Par définition, les électrons occupent un état d'énergie spécifique autour de l'atome. Puisque l'énergie est insuffisante pour que l'électron se libère de son orbite, l'énergie est réémise sous la forme d'une nouvelle énergie de rayon X mais à la fois similaire à l'originale. Ce processus est appelé diffusion élastique.

Quand les plans des atomes sont exposés a des faisceaux de rayons X, ses rayons sont dispersés par les espaces réguliers des atomes. Une amplification élevée se produit suite à l'émission du signal à des angles très spécifiques où les ondes dispersées interfèrent d'une manière constructive. Cet effet est dit diffraction et l'angle entre le rayon incident et le faisceau dispersé est appelé 2θ .

Test de Rayon X

Le test par rayons X a été utilisé pour identifier le type de fer phosphate précipité avec les différentes liaisons chimiques et pour évaluer la cristallographie de la vivianite. L'échantillon solide a été séparé de la solution liquide avec un filtre de 0.22 µm. Les granules de l'échantillon ont été finement étalés sur des plaques, séchés a 25 ° C pendant 24 h et à l'obscurité. Après 24h l'échantillon a été broyé pour commencer le test par rayons X. La vivianite peut être trouvée lorsque les échantillons sont séchés à une température ambiante et même en présence d'oxygène. Pour le séchage des échantillons des températures élevées doivent être évitées. En effet, au-dessus de 70 ° C et en présence d'oxygène, la vivianite se transforme en quelques heures en un amorphe composé de phosphate de fer (Wilfert 2018).

2.3.4 Évaluation de la récupération de P sous forme de vivianite en mode batch

Dans le cadre de ce travail, trois dispositifs ont été utilisés afin d'évaluer le potentiel de récupération de P sous forme de vivianite et d'optimiser le processus de récupération.

Premier dispositif

Un réacteur de 400 ml a été utilisé dans lequel ont été placées deux électrodes de fer de dimension 10cm × 12cm à l'intérieur, à 1cm d'espacement (Figure 2.7). Une solution synthétique de NaH_2PO_4 et de NaBr a été préparée. Pour arriver à des concentrations de 62 mg-P/lPO₄ – P et de 1g/l de NaBr, 0.24 g de NaH_2PO_4 et 0.4 g de NaBr ont été ajoutées respectivement. Avant le début de l'expérience le pH a été ajusté avec deux solutions de HCl de 1M et NaOH de 1M jusqu'à une valeur de pH =7 (le pH initial de la solution synthétique est de 4.9). Ensuite, le gaz N_2 a été purgé dans la solution pendant 15 à 20 min afin d'éliminer l'oxygène dissous présent dans la solution (Figure 2.8(b)).

Une fois la solution prête, une faible intensité de 0.07A a été appliquée (avec courant constant et voltage variable), tout en maintenant l'agitation magnétique à 600 rpm pour maintenir l'homogénéité de la solution. Tout au long de l'expérience, le pH était mesuré avec un pH mètre de type AE150 Benchtop et une sonde de pH de type Fisher TO1-17316 et ajusté à une valeur de pH =7 afin d'assurer le pH optimal de formation de vivianite (Figure 1.8(a)). Deux échantillons ont été prélevés toutes les dix minutes pour les mesures de Fe_{tot} , Fe^{2+} et PO_4-P .



FIGURE 2.7 – Réacteur de 400 ml avec deux électrodes de fer



(a) Contrôle continu du pH avec dosage de *HCl* et *NaOH*



(b) Purge de N_2 gaz dans la solution pendant 15 à 20 minutes

FIGURE 2.8 – Préparation de la solution et contrôle du pH

Deuxième dispositif

Un réacteur de 1.1 L a été étudié et les mêmes deux électrodes de fer agissant comme anode et cathode ont été placées à l'intérieur en gardant la même distance que le dispositif précédant, soit 1cm (Figure 2.9). Une solution synthétique a été préparée à partir d'une solution de 1.1 g/l de NaBr et 0.26 g de NaH_2PO_4 pour une concentration initiale de P équivalente de 62 mg-P/l. Le pH initial de la solution était de 4.9 et a été ajusté en utilisant une solution basique de NaOH de 1M jusqu'à atteindre un pH neutre (pH= 7). Pendant 20 à 30 min, le gaz N_2 a été utilisé pour saturer la solution et éliminer par conséquent l'oxygène dissous dans la solution et garder un milieu anaérobie, indispensable pour la formation de la vivianite.

Une intensité de 0.1A a été utilisée pour toutes les expériences dans ce deuxième dispositif. L'effet de l'agitation magnétique et l'intensité de mélange ont été étudié dans des conditions d'intensité différentes : 600 rpm, 700 rpm et 900 rpm. Tout le long de cette expérience, le pH était maintenu à des valeurs entre 7 et 7.5 en dosant acide et base avec une pipette de 0.1 µl. Afin d'optimiser le dispositif, le réacteur était fermé du haut avec des plaques de plexiglas pour limiter le contact de la solution avec l'air ambiant. Par ailleurs, le N_2 a été introduit au-dessus de la solution pour créer une couche de N_2 à la surface du liquide.

La durée de toutes les expériences était de 3h. Les échantillons ont été prélevés pour les mesures de fer et $PO_4 - P$ toutes les 10 minutes durant la première heure, toutes les 20 minutes durant la deuxième heure et toutes les 30 minutes durant la troisième heure. Pour analyser les échantillons prélevés, les mêmes protocoles expérimentaux de mesure de Fe et de PO_4 ont été suivis ainsi que les étapes de conservation des échantillons (voir section 3.3.3).



FIGURE 2.9 – Réacteur de 1.1L avec deux électrodes de fer et un générateur à courant constant

Troisième dispositif

Ce dispositif consistait de deux réacteurs connectés avec circulation continue entre eux. Le premier est un réacteur (a) de 400 ml où les deux électrodes sont placées avec une inter-distance de 1cm. Le deuxième réacteur est un réacteur (b) d'un volume de 700 ml agissant comme bassin tampon où le pH est ajusté et où la vivianite se forme et se précipite (Figure 2.10).

La solution de 1.1 L a été préparée dans les mêmes conditions que le deuxième dispositif contenant 62mg-P/l et 1.1 g/l de NaBr comme solution d'électrolyte. Le gaz N_2 a

été purgé dans la solution pendant presque 30 minutes et le pH initial de valeur 4.9 a été ajusté jusqu'à une valeur de 7 avec 1M NaOH. Les deux réacteurs ont été fermés avec du plexiglas pour conserver le milieu anaérobie en éliminant tout contact avec le milieu extérieur (l'air) et une agitation magnétique a été maintenue à 600 rpm dans le réacteur a.

L'oxydation se fait dans le réacteur (a) en imposant une intensité constante de 0.1 A tout au long de l'expérience. Une pompe péristaltique a été utilisée pour que la solution circule en continu du réacteur a vers le bassin b. L'eau passe par gravité du bassin b vers le réacteur a. Le débit de la pompe a été choisi tel que la solution est bien mélangée. Le débit de la pompe a été fixé à 80 ml/min. La sonde de pH a été placée dans le bassin tampon et le pH a été ajusté en ajoutant des solutions de HCl et de NaOH. Afin de bien homogénéiser pendant l'ajustement du pH, un mélange manuel a été fait.

Les échantillons sont prélevés à la même fréquence que dans le deuxième dispositif et les échantillons sont préparés et conservés selon les protocoles cités dans la section 3.3.3.1.



FIGURE 2.10 – Réacteur (a) de 400 ml connecté avec un bassin tampon (b) à travers une pompe péristaltique avec circulation continue

2.3.5 Evaluation de la récupération de P sous forme de vivianite en mode continu

Le suivi de la cinétique de formation et de précipitation de la vivianite et des concentrations des orthophospates et des ions de fer a été évalué en mode continu à différentes valeurs de pH 6, 7 et 8. Le troisième dispositif a été adopté (réacteur de 400 ml avec les deux électrodes de fer et le bassin tampon sont remplis a t=0 avec une solution de 1.1 L qui contient seulement du NaBr (solution d'électrolyte assurant la conductivité électrique) mis en circulation en continu avec une pompe péristaltique de débit de 80 ml/min) (Figure 2.11). Une solution de NaH_2PO_4 de concentration 62mg-P/l et d'électrolyte de 1.1g/l de NaBr a été introduite pendant toute l'expérience avec une pompe péristaltique de débit de 36 ml/min. Afin de maintenir un volume stable dans les deux réacteurs (réacteur a et b), une pompe a été connecté au réacteur a avec un débit sortant de 36 ml/min. Ainsi, les mêmes débits de la solution à l'entrée et à la sortie sont obtenus.

Trois expériences ont été réalisées où le pH a été ajusté pendant toute l'expérience à une valeur fixe 1) à pH 6, 2) à pH 7 et 3) à pH 8. Le pH de toutes les solutions préparées a été ajusté selon l'exigence de l'expérience avec deux solutions de HCl et NaOH. Le N_2 gaz a été introduit pendant 20 à 30 min dans toutes les solutions préparées et les réacteurs ont été fermées avec du plexiglas. Pour des mesures et ajustements en continu, une sonde de pH a été placé dans le bassin tampon et un ajout de NaOH et HCl a été fait manuellement à l'aide d'une pipette pour garder le pH à la valeur souhaité. Tout au long de l'expérience, le gaz N_2 a été introduit au-dessus de la solution du bassin tampon créant une couche de N_2 qui limite la diffusion d'oxygène dans la solution. Le courant a été maintenu constant à 0.1A grâce à un générateur avec option courant constant.

La durée de l'expérience a été de 3h et des échantillons ont été pris pour des mesures d'orthophosphates, fer total et fer ferreux (les échantillons ont été pris chaque 5min pour la première heure, chaque 10min pour la deuxième heure et chaque 20min pour la troisième heure) (Figure 2.12). La conservation des échantillons pour les mesures est faite de la même façon que cité auparavant.



FIGURE 2.11 – Dispositif en mode continu



FIGURE 2.12 – Echantillons de Fe^{2+} , Fe_{tot} et $PO_4 - P$

Chapitre 3

Résultats et discussion

Les résultats de ce chapitre sont présentés en deux parties principales, et la démarche est illustrée par la figure 3.1 :

- Résultats de modélisation par PhreeqC en mode batch et en mode continu. Les simulations en mode batch ont permis de comprendre le processus de précipitation de la vivianite en suivant les différents paramètres thermodynamiques, en identifiant les conditions optimales de sa formation et les ions compétitifs. Les simulations en mode continu ont permis de suivre et de comprendre la cinétique de formation de la vivianite à différents pH.
- Résultats du travail expérimental. Des expériences en mode batch et en mode continu ont été élaborées pour suivre et évaluer l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} en conditions anaérobies et aérobies, pour suivre la précipitation de vivianite et pour suivre en mode continu la cinétique de réaction de Fe^{2+} et $PO_4 - P$ à différentes valeurs de pH.



FIGURE 3.1 – Plan du chapitre

3.1 Résultats de modélisation PhreeqC

PhreeqC est un outil de modélisation performant qui permet de déterminer les conditions de formation de la vivianite et investiguer les ions compétitifs qui réduisent sa précipitation. Deux types de simulations ont été exécutées; l'une dans un réacteur en mode batch et l'autre en mode continu.

3.1.1 Résultats de modélisation en mode batch

Le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+}

L'oxydation des ions de fer ferreux en fer ferrique se produit dans des conditions aérobies ou l'oxygène est présent dans le milieu. Limiter cette oxydation est un élément clé afin d'assurer les conditions nécessaires pour la précipitation de la vivianite. En absence d'oxygène le milieu est dit anaérobie et l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} est réduite, voir absente. PhreeqC a été utilisé afin d'investiguer et de comparer les concentrations de Fe^{2+} et Fe^{3+} sous deux conditions :

- Milieu aérobie : PhreeqC impose que la solution est en équilibre avec l'air
- Milieu anaérobie : absence de l'oxygène dans la simulation

Les résultats ont montré qu'en milieu aérobie avec un nombre de moles initial de Fe^{2+} de 0.1 mole = 8.4 g, toute la quantité de Fe^{2+} a été oxydée en Fe^{3+} au bout de 5 min (Figure 3.2). Cela confirme que la présence d'oxygène dans la solution provoque l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} .



L'étude de l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} dans le cadre de ce travail, où le procédé d'électro-

FIGURE 3.2 – Oxidation du Fe^{2+} en Fe^{3+} en milieu aérobie

coagulation est utilisé, a été étudié dans un milieu anaérobie avec dosage de 4.5 mM de Fer. L'objectif de cette simulation est de calculer la quantité en mole des ions libres de Fe^{2+} et Fe^{3+} en mode anaérobie et s'il y'aura suffisamment de Fe^{2+} pour la formation de la vivianite. La Figure 3.3 montre qu'avec le dosage de Fe_0 et en absence d'oxygène, l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} est limitée, ce qui est considéré avantageux pour la formation de vivianite. Les ions libres de Fe^{2+} sont de l'ordre 10^{-4} M et les ions libres de Fe^{3+} sont de l'ordre de 10^{-20} M. Une différence de molarité considérable, permettent d'assurer un milieu convenable et approprié à l'association de PO_4^{-3} et Fe^{2+} .



FIGURE 3.3 – Oxidation du Fe^{2+} en Fe^{3+} en milieu anaérobie

Conditions permettant la précipitation de vivianite

Base de données standard de PhreeqC

La base de données standard de PhreeqC a été utilisée telle quelle ou elle a été modifiée pour certains calculs. Les réactions qui d'une part incluent l'effet tampon de PO_4^{3-} et d'autre part incluent les interactions entre fer ferreux et les ions d'orthophosphates sont très limitées. Ce manque d'informations dans la base de données standard de PhreeqC est une de ses limites majeures. L'absence de certaines réactions chimiques dans la base de données restreint la simulation des interactions entre fer-phosphate ce qui amène à une meilleure compréhension du système chimique et par conséquent donne une représentation irréelle du système en question.

Pour combler cet écart, une comparaison des bases de données de MinteQ et de PhreeqC a été réalisée dans le but d'ajouter les réactions chimiques manquantes à la base de données de PhreeqC. Les réactions, représentées par les équations 4.1 et 4.2, existaient dans la base de données de MinteQ mais manquaient dans la base de données de PhreeqC et ont été rajoutées dans le bloc **"SOLUTION-SPECIES"** du fichier d'entrée de PhreeqC.

$$Fe^{2+} + PO_4^{3-} + 2H^+ \longrightarrow FeH_2PO_4^+$$

$$\log_k = 22.253$$
(3.1)

$$Fe^{2+} + PO_4^{3-} + H^+ \longrightarrow FeHPO4$$

$$\log_{-} k = 15.95$$
(3.2)

Une simulation a été réalisée afin de voir l'effet de l'ajout de ces équations à la base de données de PhreeqC sur les calculs de spéciation et réactions chimiques entre le fer ferreux et les orthophosphates en suivant la cinétique de Fe^{2+} et $PO_4 - P$ à pH 6.

La Figure 3.4 montre que la modification de la base de données de PhreeqC a entraîné l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} et $PO_4 - P$. Ceci montre l'importance de la vérification de la base de donnée et les équations chimiques introduites. (Vaneeckhaute et al. 2013) a utilisée une base de donnée réduite où les équations pertinentes dans le cadre du projet ont été sélectionnées.



FIGURE 3.4 – Comparaison de deux simulation de la cinétique de Fe^{2+} et $PO_4 - P$ à pH 6 avec (a) la base de données standard de PhreeqC, (b) la base de données modifiées

Analyse thermodynamique en mode batch

La base de données modifiée de PhreeqC a été utilisée dans toutes les simulations des réactions chimiques entre fer-phosphate. Les réactions tampons des orthophosphates utilisées sont représentées dans le tableau 4.1. La considération de l'ion H^+ dans la plupart de ces réactions mets l'accent sur l'effet du pH sur la précipitation de la vivianite.

No.Réactionlog K1 $H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$ -2.142 $H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$ -7.213 $Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$ -15.10

TABLE 3.1 – Réactions ajoutées à la base de données de PhreeqC

Une solution contenant du fer ferreux avec molarité de 3mM, des phosphates de 2mM (assurant un ratio de Fe/P = 1.5), des carbonates de 30 mM et de la sulfide en variant sa molarité de 0.1mM, 0.5 mM à 1.5 mM. Cette composition décrit la composition typique de l'effluent d'un digesteur anaérobie. La simulation de PhreeqC a permis d'étudier la spéciation de toutes les espèces liées à la précipitation de la vivianite et de suivre la précipitation potentielle de tous les minéraux à l'équilibre à différentes valeurs de pH de 0 à 14.

Afin de suivre tous les minéraux ayant un potentiel de se précipiter à l'équilibre, une simple simulation avec PhreeqC a été réalisée à pH 7 avec la même composition citée ci-dessus et les indices de saturation (SI) des différents minéraux ont été évalués. Tous les minéraux réagissant avec du Fe^{2+} ou les ions d'orthophosphates avec un SI >0 ont été sélectionnées afin de suivre le nombre de moles précipités à chaque valeur de pH à l'équilibre (Figure 3.5). À partir des résultats de cette simulation, les minéraux ayant un potentiel de se précipiter sont les suivants :

- Vivianite $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$
- Siderite *FeCO*₃
- Mackinawite FeS
- Hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$
| | | Satur | ation in | dices | | |
|-------------|--------|---------|----------|-----------|----------|--|
| Phase | SI** | log IAP | log K(| 298 K, | l atm) | |
| CH4 (g) | -2.88 | -42.98 | -40.10 | CH4 | | |
| CO2 (g) | -0.82 | -18.98 | -18.16 | CO2 | | |
| Fe (OH) 2 | -1.92 | -17.02 | -15.10 | Fe (OH) 2 | | |
| FeS(ppt) | 3.11 | -0.80 | -3.92 | FeS | | |
| Mackinawite | 3.85 | -0.80 | -4.65 | FeS | | |
| 02 (g) | -71.12 | 12.00 | 83.12 | 02 | | |
| Pyrite | 11.90 | -6.58 | -18.48 | FeS2 | | |
| Siderite | 2.54 | -8.01 | -10.55 | FeC03 | | |
| Sulfur | -3.67 | -5.78 | -2.11 | S | | |
| Vivianite | 9.02 | -26.98 | -36.00 | Fe3 (PO4 |) 2:8H2O | |
| | | | | | | |

FIGURE 3.5 – Sélection des minéraux selon l'indice de saturation pour la composition typique d'un effluent de digesteur anaérobie

Les réactions chimiques ajoutées à la base de données de PhreeqC sont représentées dans le Tableau 4.1. Afin d'assurer l'activité des électrons, la valeur de pe a été spécifiée par le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} où PhreeqC effectuera une répartition des éléments redox parmi leurs états de valence. La température a été fixé à 25°C pour toutes les simulations. Trois simulations ont été exécutées où la valeur de pH varie de 0 à 14 et dans chacune des simulations la concentration de sulfide varie de 0.1 mM, 0.5 mM à 1.5 mM. Les résultats sont présentés par les trois graphiques de la Figure 3.6.

La Figure 3.6 (a) montre que la vivianite est le précipité de fer phosphate qui commence à se précipiter à partir d'un pH 4 en atteignant une molarité maximale à des valeurs de pH entre 6 et 8. Une précipitation faible de mackinawite est observé avec une concentration faible de sulfide qui n'a pas d'influence à ce stade la précipitation de la vivianite. À pH 6.5, le minéral siderite commence à se précipiter, atteignant un pic qui diminue soudainement à pH 10 à la suite de la formation de l'hydroxyde de fer. En augmentant la molarité des ions de sulfides, la vivianite est affectée directement : elle est réduite. À 1.5mM, la précipitation de mackinawite domine le système, affectant considérablement la vivianite et la siderite en limitant leurs précipitations étant donné qu'il n'y a pas un dosage excessif de Fe^{2+} . Notez que dans le système d'électrocoagulation, une oxydation des électrodes de fer en Fe^{2+} sera mise en place et une augmentation des concentrations des ions libres de Fe^{2+} sera observée. De cette manière, il y'aura une quantité suffisante de Fe^{2+} pour la formation de vivianite et de mackinawite. Dans plusieurs systèmes de digesteurs anaérobies recevant les boues de traitement biologique avec élimination de P, les concentrations de P sont beaucoup plus importantes que les concentrations de sulfides. Le ratio Fe/S = 2/3 sera plus faible que le ratio Fe/P = 1.5/1, ce qui réduit également l'effet de compétition des ions de sulfide. Comme l'indique la Figure 3.6 (c) à 1.5mM de sulfide, la concentration de vivianite sera réduite, mais la précipitation n'est pas complètement inhibée.



FIGURE 3.6 – Evolution de Fe^{2+} et PO_4^{3-} à différentes valeurs de pH avec 30 mM de carbonates et (a) 0.1 mM, (b) 0.5 mM et (c) 1.5mM de sulfide

Choix de la solution d'électrolytes du système d'électrocoagulation

Cette étape de l'étude a permis de suivre l'oxydation de l'électrode de fer en Fe^{2+} et Fe^{3+} et de mener une comparaison avec la quantité de Fe^{2+} calculée théoriquement avec la loi Faraday et celle obtenue expérimentalement. Avant de commencer les expériences, le choix de la solution électrolyte, qui assurera la conductivité électrique dans la solution, était important. Dans un système d'électrocoagulation, les sulfates de sodium (Na_2SO_4) , le bromure de sodium (NaBr) et le chlorure de sodium (NaCl) sont des électrolytes supports largement utilisées avec des concentrations autour de 1g/L (Tran et Drogui 2013) (Jardak et al. 2016). NaCl n'a pas été sélectionnée vue son effet corrosif sur les électrodes de fer. La solution de NaBr a les mêmes propriétés chimiques que le NaCl. Par conséquent, le choix de la solution a été limité entre Na_2SO_4 et NaBr. Pour voir l'effet de de ces deux solutions sur la précipitation de la vivianite, PhreeqC a été utilisé. Une composition initiale contenant ; 2 mM de NaH_2PO_4 , 3 mM de Fe^{2+} , Na_2SO_4 avec une concentration de 1g/L ou NaBr avec concentration égale a 1g/l. La simulation a été réalisée à pH =7 et à 25 °C. L'indice de saturation de la vivianite a été suivi ainsi que tous les autres minéraux ayant un potentiel de se précipiter.

		Satur	ation in	dices	
Phase	SI**	log IAP	log K(298 K, 1 atm)	
Fe (OH) 2	-1.01	-16.11	-15.10	Fe(OH)2	
Fe3 (OH) 8	-3.12	17.10	20.22	Fe3 (OH) 8	
Ferrihydrite	-2.29	2.61	4.89	Fe(OH)3	
Fix H+	-7.50	-7.50	0.00	H+	
Goethite	2.11	2.61	0.50	FeOOH	
Hematite	- 9.22	5.21	-4.01	Fe203	
Lepidocrocite	1.23	2.61	1.37	FeOOH	
Maghemite	-1.17	5.21	6.39	Fe203	
Magnetite	- 13.36	17.10	3.74	Fe304	
02 (g)	-68.13	14.99	83.12	02	
Strengite	-1.77	-28.17	-26.40	FePO4:2H2O	
Vivianite	10.11	-25.89	-36.00	Fe3(PO4)2:8H20	

FIGURE 3.7 – Évaluation du SI avec l'ajout de NaBr comme solution d'électrolyte

Les résultats des deux simulations représentées par les Figures 4.7 et 4.8 montrent qu'en utilisant $NaSO_4$ l'indice de saturation de la vivianite était égale à 9.65 et en regardant les autres minéraux une précipitation de la pyrite FeS_2 est détectée avec un IS = 3.64. Cependant, la simulation avec NaBr a permis d'avoir un IS de 10.11 plus élevé que celle de la simulation avec Na_2SO_4 . De plus, aucune autre forme de précipités ne se produit en conditions anaérobies à pH 7. Ces résultats ont conduit à identifier la solution de bromure de sodium comme meilleure solution d'électrolytes support pour précipitation de la vivianite

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K, 1 atm)
Fe (OH) 2	-1.18	-16.28	-15.10	Fe (OH) 2
Fe2 (SO4) 3	-49.22	-45.64	3.58	Fe2 (SO4) 3
Fe3 (OH) 8	-2.63	17.59	20.22	Fe3 (OH) 8
Ferrihydrite	-1.95	2.94	4.89	Fe (OH) 3
FeS(ppt)	-1.90	-5.82	-3.92	FeS
Fix H+	-7.50	-7.50	0.00	H+
Goethite	2.44	2.94	0.50	FeOOH
Greigite	-7.50	-52.54	-45.03	Fe3S4
Hematite	9.88	5.88	-4.01	Fe203
Jarosite-H	-13.43	-25.53	-12.10	(H3O) Fe3 (SO4) 2 (OH) 6
Jarosite-Na	-8.42	-19.62	-11.20	NaFe3 (SO4) 2 (OH) 6
Lepidocrocite	1.57	2.94	1.37	FeOOH
Mackinawite	-1.17	-5.82	-4.65	FeS
Maghemite	-0.51	5.88	6.39	Fe203
Magnetite	13.86	17.59	3.74	Fe304
Melanterite	-2.99	-5.46	-2.47	FeS04:7H20
Mirabilite	-4.24	-5.35	-1.11	Na2SO4:10H2O
02 (g)	-66.11	17.01	83.12	02
Pyrite	3.64	-14.84	-18.48	FeS2
Strengite	-1.41	-27.81	-26.40	FePO4:2H2O
Sulfur	-6.92	-9.03	-2.11	S
Thenardite	-5.17	-5.35	-0.18	Na2504
Vivianite	9.65	-26.35	-36.00	Fe3(PO4)2:8H2O

-----Saturation indices------

FIGURE 3.8 – Évaluation du SI avec l'ajout de Na_2SO_4 comme solution d'électrolyte

dans nos conditions opérations.

3.1.2 Résultats de modélisation en mode continu

Modélisation d'un réacteur en mode continu cité par (J. Liu et al. 2018)

Dans cette section, la cinétique d'élimination du phosphate sous différentes conditions de pH a été analysée par modélisation afin d'explorer les mécanismes impliqués. Une simulation qui suit la cinétique de $PO_4 - P$ et Fe^{2+} a été exécutée à des valeurs de pH = 6, 7 et 8 afin de comprendre la cinétique de formation de la vivianite. Ainsi, un suivi des paramètres thermodynamiques, notamment l'indice de saturation de la vivianite et du produit d'activité ionique, a été fait. Ces informations seront utiles dans l'interprétation des données de la cinétique et dans la détermination de l'état du système (équilibre, saturation, sursaturation).

Cette partie du travail a été basée sur un article qui a abordé la récupération de phosphate à partir des solutions aqueuses par cristallisation de la vivianite (J. Liu et al. 2018).

Conditions initiales

Dans un réacteur à flux continu, deux solutions de NaH_2PO_4 et $FeCl_2$ de molarité respectivement de 0.001 mole et 0.0015 mole, ont été alimentées à un réacteur de volume 800 ml à t=0min avec une pompe péristaltique avec débit égale à 5 ml/min. À t=0, les concentrations de Fe^{2+} et $PO_4 - P$ sont égales à 0 et le temps de rétention hydraulique du système est égal à 200min. Dans chaque simulation, le pH a été fixé à pH = 6, 7 et ensuite 8. La Figure 3.9 donne un schéma du réacteur à flux continu utilisé pour la simulation.



FIGURE 3.9 – Dispositif modélisée par PhreeqC (modifié) (J. Liu et al. 2018)

Équations différentielles

La variation des concentrations de $PO_4 - P$ et de Fe^{2+} a été évaluée avec les équations différentielles qui décrivent les mécanismes impliqués dans la formation des cristaux : la précipitation (4.3), la nucléation (4.4) et la germination (4.5).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot Q}{V} - k_P \cdot \left\{ \text{PO}_4^{3-} \right\}^{2m} \cdot \left\{ \text{Fe}^{2+} \right\}^{3m}$$
(3.3)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot Q}{V} - k_N \cdot \left\{ \text{PO}_4^{3-} \right\}^{2n} \cdot \left\{ \text{Fe}^{2+} \right\}^{3n}$$
(3.4)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot Q}{V} - k_G \cdot \{\mathrm{PO}_4^{3-}\}^{2u} \cdot \{\mathrm{Fe}^{2+}\}^{3u} \cdot A_T$$
(3.5)

avec :

Ci : Concentration à l'entrée de $PO_4 - P$;

C : la concentration dans le réacteur à t ;

Q : le débit de la pompe;

V : volume du réacteur;

 k_p, k_n, k_g : constantes cinétiques pour chaque mécanisme, respectivement la précipitation, la nucléation et la germination;

n,m,u : constantes de l'ordre des réactions;

 A_T : la surface totale du cristal avec un diamètre ϕ considéré constant;

 $A_T = \mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\varnothing}_{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{L}^2$ où \mathbf{N} est le nombre des cristaux et \mathbf{L}^2 son diamètre

Sachant que l'activité ionique est en fonction du coefficient d'activité ionique γ_{Fe} et γ_{PO_4} , de la fraction ionisée α_{Fe} et $\alpha_{PO_4^{3-}}$ et la concentration C. On écrit alors selon l'équation de la formation de la vivianite :

$$\left\{ PO_4^{3-} \right\} = C \cdot \alpha_{PO_4^{3-}} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}} \tag{3.6}$$

$${\rm Fe}^{2+} = 1.5 \cdot C \cdot \alpha_{\rm Fe} \cdot \gamma_{\rm Fe} \tag{3.7}$$

En combinant les equations (4.3) à (4.5) et (4.6) et(4.7), on obtient :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot Q}{V} - k'_{\rm P} \cdot C^{5m}$$
(3.8)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot Q}{V} - k'_N \cdot C^{5n}$$
(3.9)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot \mathbf{Q}}{V} - k'_{\mathbf{G}} \cdot C^{5u}$$
(3.10)

avec :

$$\begin{split} k'_{\rm N} &= k_{\rm N} \cdot 3.375^n \alpha_{\rm P}^{2n} \cdot \gamma_{\rm P}^{2n} \cdot \alpha_{\rm Fe}^{3n} \cdot \gamma_{\rm Fe}^{3n} \\ k'_{\rm P} &= k_{\rm P} \cdot 3.375^m \alpha_{\rm P}^{2m} \cdot \gamma_{\rm P}^{2m} \cdot \alpha_{\rm Fe}^{3m} \cdot \gamma_{\rm Fe}^{3m} \\ k'_{\rm G} &= k_{\rm G} \cdot 3.375^u \alpha_{\rm P}^{2u} \cdot \gamma_{\rm P}^{2u} \cdot \alpha_{\rm Fe}^{3u} \cdot \gamma_{\rm Fe}^{3u} \cdot {\rm N} \cdot \varnothing_{\rm A} \cdot L^2 \end{split}$$

D'après l'article cité, les résultats expérimentaux ont pu déterminer les constantes cinétiques $(k_p, k_n, \text{ et } k_g)$. Ces résultats ont été ajustés dans le modèle, ce qui a permis de modéliser tous les mécanismes de cristallisation de la vivianite. Dans le but de reprendre ce travail, les mêmes constantes ont été utilisées ainsi que l'ordre de l'équation a été changé en 0. Par ailleurs, les équations 4.3 à 4.5 définies seront écrites comme suit :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot Q}{V} - k'_{\rm P} \tag{3.11}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot \mathbf{Q}}{V} - k'_{\mathrm{N}}$$
(3.12)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(C_i - C) \cdot \mathbf{Q}}{V} - k'_{\mathrm{G}}$$
(3.13)

Simulations

La valeur du pH imposée a un effet significatif sur la formation de la vivianite. En effet, à pH 6, aucune élimination de PO_4^{3-} n'est observée. Les concentrations de $PO_4 - P$ et de Fe^{2+} s'accumulent tout au long de la simulation de 200min. Les résultats sont compatibles à une simulation où aucune réaction n'est considérée. Cela prouve qu'a pH 6 aucune réaction ne se produit entre $PO_4 - P$ et Fe^{2+} . La Figure 3.11, montre que l'indice de saturation a atteint une valeur égale à 5.3 à la fin de la simulation. Par conséquent, un indice de saturation plus élevé est nécessaire afin d'assurer une cristallisation et précipitation de la vivianite. Afin de comprendre les résultats du modèle à pH 7 et 8, l'exploitation de l'une des figures de l'article qui illustrait la zone de métastabilité de la vivianite était complémentaire.

En effet, la zone de métastabilité se situe entre l'état de solubilité et de sursaturation. Elle est souvent déterminée par le mécanisme de surfusion auquel une première nucléation est



FIGURE 3.10 – Variation de $PO_4 - P$ en mode continu



FIGURE 3.11 – Variation de Fe^{2+} en mode continu en imposant differents pH (pH6 et pH8)

détectée. La zone de métastabilité de la vivianite, représentée à la Figure 3.12, indique une borne inférieure à une valeur d'IS =4 et une borne supérieure à une valeur de IS = 11. À pH 6, la valeur de l'IS augmente à une valeur égale à 6.5, qui semble insuffisante pour induire un début de nucléation de la vivianite.



FIGURE 3.12 – Zone de métastabilité de la cristallisation de la vivinaite (J. Liu et al. 2018)

À pH 7, le modèle n'a pas pu simuler les résultats expérimentaux de l'article. Cette étape sera discutée dans la partie expérimentale où des expériences en mode continu et à différentes valeurs de pH ont été exécutées.

À pH 8, les valeurs de l'IS ont augmenté en dépassant la borne supérieure à 11 à partir de 60 min. Le système se trouve alors dans un état de sursaturation et la précipitation sera le mécanisme dominant à ce pH. Les concentrations de PO_4^{3-} restantes dans le réacteur atteignent 13 mg/L. Conséquemment, les concentrations de Fe^{2+} restantes atteignent presque 40 mg/L.



FIGURE 3.13 – Variation de l'IS à p
H 6 et p H 8



FIGURE 3.14 – Variation du produit d'activité ionique à pH 6, 7 et 8 $\,$

Les simulations ont montré que le pH a un effet significatif sur la précipitation de la vivianite en affectant directement la valeur de l'IS. Par conséquent, un changement des activités ioniques de PO_4^{3-} et de Fe^{2+} a été observé. D'une part, la Figure 3.14 montre qu'en augmentant le pH, l'activité ionique de PO_4^{3-} augmente. Cela est expliqué par le fait qu'en augmentant le pH, la spéciation de PO_4^{3-} augmente. D'autre part, l'activité ionique de Fe^{2+} diminue légèrement à cause de la formation des ions et molécules d'hydroxyde de Fer. Les ions Fe^{2+} libres s'associent avec les ions OH^- pour former $FeOH^+$. Ainsi, le pH gouverne l'activité de H^+ et de OH^- , ce qui influencera la force ionique de la solution et l'activité ionique de PO_4^{3-} et de Fe^{2+} .

Conclusion

Les résultats de modélisation ont permis de comprendre les mécanismes impliquées à la précipitation de la vivianite à différents pH. Le pH est le paramètre le plus important dans la récupération de P sous forme de vivianite notant qu'il a un effet direct sur la spéciation de Fe^{2+} et de PO_4^{3-} et donc la précipitation de vivianite. Les simulations en mode batch ont aussi déterminé que le pH idéal de précipitation de P sous forme de vivianite est égale à pH 7. Par ailleurs, la récupération de P sous forme de vivianite au niveau d'un flux riche en orthophosphate comme un effluent de digesteur anaérobie avec pH = 7 diminuera les coûts d'augmentation de pH dont on a typiquement besoin pour assurer la récupération sous forme de struvite NH_4MgPO_4 qui nécessite un pH entre 8.5 et 9.5.

3.2 Résultats expérimentaux

Toutes les connaissances obtenues grâce à la modélisation concernant les caractéristiques thermodynamiques de la fonction de vivianite, les ions/minéraux compétitifs, les conditions idéales et les paramètres affectant directement sa formation/ précipitation et la cinétique de formation à différentes valeurs de pH, ont été exploités dans la partie expérimentale. Différentes essais ont été effectués en mode batch et en mode continu. La Figure 3.1 regroupe les différentes étapes suivies.

3.2.1 Expériences en mode Batch

Premier dispositif

Étude de l'oxydation des électrodes de fer

• Oxydation des électrodes sans et avec l'ajout du gaz N_2 :

L'ajout de gaz N_2 dans une solution permet d'éliminer l'oxygène dissous de la solution. Par conséquent, un milieu anaérobie est obtenu et l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} sera réduite significativement. Dans l'optique de vérifier cette hypothèse, des tests de dissolution anodique de l'électrode de fer ont été réalisés en l'absence et en présence du gaz N_2 . Le barbotage du N_2 dans l'eau a été réalisé pendant 15 à 30 min dans la solution. Les résultats des deux tests où l'oxydation anodique du fer a été suivie sans ajout de N_2 gaz et avec ajout sont représentés dans les deux Figures 4.15 et 4.16.



FIGURE 3.15 – Suivi de l'oxydation de l'électrode en Fe^{2+}/Fe^{3+} sans ajout du gaz N_2 dans un système d'électrocoagulation avec intensité de courant de 0.07A



FIGURE 3.16 – Suivi de l'oxydation de l'électrode en Fe^{2+}/Fe^{3+} avec ajout du gaz N_2 dans un système d'électrocoagulation avec intensité de courant de 0.07A

Le suivi de l'oxydation sans ajout de gaz N_2 au début de l'expérience et en imposant 0.1A comme intensité de courant montre que l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} peut être détectée à partir de 45 minutes de l'expérience. À la fin la concentration de Fe^{3+} a atteint 60 mg/L, alors qu'une concentration de Fe^{2+} de 286 mg/L a été enregistré avec une concentration de fer totale de 345 mg/L. La concentration de Fe^{3+} n'a pas été plus élevée parce que le système n'est pas aéré. L'oxydation est fonction du temps de rétention hydraulique et de l'intensité de courant imposée (intensité du courant relativement faible dans le cadre de ce travail)

Avec l'ajout du N_2 dans la solution pour une durée entre 15 et 20 minutes avant le début de l'expérience, l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} a été significativement diminuée. Une concentration de Fe^{3+} de seulement 20 mg/L a été mesurée à la fin de l'expérience.

Afin d'assurer les conditions optimales pour la précipitation de la vivianite, le système est optimisé en barbotant le gaz N_2 pour réduire l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique pour la suite des expériences.

Comme expliqué ci-dessous, la quantité de fer oxydée à partir de l'électrode de fer a été estimée à partir de la loi de Faraday. Le Tableau 4.2 montre qu'une grande différence existe entre la valeur théoriquement estimée et la valeur mesurée expérimentalement. Il est important de noté que la loi de Faraday ne tient pas en considération l'état du matériel de l'électrode ainsi que son état de surface. Ceci influence la dissolution anodique et la performance de la cellule électrolytique. Par conséquent, la différence

entre les valeurs calculées théoriquement et mesurées expérimentalement est expliquée par le fait qu'une tension limite existe qui empêche d'atteindre les valeurs théoriques. L'évaluation du rendement faradique est représentés dans le tableau 4.2. Cependant, au bout de 2h, une quantité de Fe^{2+} suffisante pour la précipitation de la vivianite est présente dans la solution.

TABLE 3.2 – Comparaison entre les valeurs du Fe_{tot} expérimentalement et avec la loi Faraday à 0.1A et dans un volume de 400 mL

Temps(min)	Fe_{tot} oxydé	Fe_{tot} estimé en (mg/L)	Rendement Faradique (%)
	expérimentalement (mg/L)	par la loi Faraday	
10	38	43	88
20	64	86	74
45	130	173	75
60	213	260	81.9
90	263	410	64
120	301	520	57.8

• Effet du gaz N₂ sur les électrodes :

Lorsque le gaz N_2 a été introduit dans le réacteur (tout au long de l'expérience) afin de minimiser l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et d'établir un milieu anaérobie, les électrodes ont perdu leur pouvoir d'oxydation (voir Tableau 4.3 qui compare l'oxydation des électrodes dans les mêmes conditions sans contact avec N_2 et après l'introduction du gaz N_2 dans la solution). Le contact entre les électrodes et le gaz N_2 a développé une couche protectrice sur les électrodes de fer provoquant le phénomène de passivation ou les bulles de gaz couvre la surface active des électrodes de fer, résultant en une diminution remarquable de la dissolution anodique du fer. Afin de surmonter ce problème, les deux électrodes de fer ont été nettoyées avec une solution d'acétone [P.Drogui, communication personnelle]. L'ajout de cette étape dans la procédure de nettoyage de l'électrode a permis d'améliorer le protocole d'entretien des électrodes. Pour toutes les expériences suivantes, le gaz N_2 a été bouillonné seulement avant l'expérience pour une durée déterminée.

TABLE $3.3 - \text{Effet}$ de l'ajout du N_2 dans le réacteur tout au long de l'expérience sur l'oxydation
de l'électrode

Temps(min)	Fe_{tot} oxydé sans ajout	Fe_{tot} oxydé avec l'ajout
	du gaz N_2 (mg/L)	du gaz $N_2 (mg/L)$
10	38	10
20	64	22
45	130	35
60	213	23
90	263	16
120	301	30

Suivi de la précipitation de la vivianite

Avec les conditions initiales citées dans la section 3.3.3.2, la précipitation de la vivinaite a été évaluée. L'expérience a été réalisée avec un $PO_4 - P_{initial} = 62 \text{ mg/L}$, une intensité I de 0.07A et à pH 7. Le pH de la solution a été ajusté avant et au cours de l'expérience en ajoutant NaOH et HCl. Ainsi, une agitation magnétique de 600 rpm a été maintenue tout au long de l'expérience. Les résultats de cet essai sont présentés dans les Figures 4.17 et 4.18.



FIGURE 3.17 – Suivi de la concentration $PO_4 - P$ et Fe^{2+} dans le réacteur d'électrocoagulation à une intensité de 0.07A



FIGURE 3.18 – Suivi de l'oxydation de l'électro de en Fe_{tot}/Fe^{2+} dans le réacteur d'électro-coagulation à une intensité de 0.07 A

Les résultats montrent que la concentration de $PO_4 - P$ n'a pas diminué après 2h de l'expérience, la concentration de phosphore est passée d'une initiale de de 62 mg/L à une valeur finale de 62 mg/L. Les ions libres de Fe^{2+} se sont accumulés dans le réacteur de 400 ml. Les mesures de $PO_4 - P$ et de Fe^{2+} montrent qu'aucune précipitation de vivianite n'a été enregistrée. Cela s'explique par le fait que dans un système d'électrocoagulation, la réaction cathodique conduit à la formation des ions de OH^- entraînant une augmentation du pH. L'électrode de pH était plongée entre les électrodes qui ont une interdistance de 1cm. Le contrôle de pH dans un petit bassin de largeur 5cm était difficile et la valeur mesurée n'était pas la valeur réelle du pH de la solution. Une répétition de la même expérience a été faite afin de mieux comprendre et de s'assurer qu'il sagissait bel et bien d'un problème de mesure du pH. Malheureusement, le même résultat a été obtenu (Figure 3.19).

Répétition de l'expérience de suivi de la précipitation de la vivianite



FIGURE 3.19 – Évolution des concentrations de phosphate

Par conséquent, il a été conclu que le pH était le paramètre le plus important dans la formation de la vivianite. Un mauvais contrôle de sa valeur a inhibé toute possibilité d'association de $PO_4 - P$ et de Fe^{2+} pour la précipitation de vivianite. Afin de régler le problème de la mesure du pH, un deuxième dispositif a été suggéré.

Deuxième dispositif

L'évaluation de la précipitation de la vivinaite a été réalisée en deuxième étape avec le dispositif de 1.1L. Avec les mêmes conditions initiales citées dans la section 3.3.4.2, l'expérience a été effectuée avec différentes intensités de mélange : 900rpm, 700rpm et 600rpm. Les résultats sont par la suite présentés par cet ordre. Ainsi, le pH de la solution a été contrôle tout au long de l'expérience a pH 7-7.5 en ajoutant de NaOH et de HCl.

Vitesse d'agitation du mélange fixée à 900 rpm

En se basant sur les résultats du test précédent, un plus grand réacteur de 1.1L a été utilisé. La distance inter-électrodes a été maintenue 1cm et le contrôle du pH était beaucoup plus facile. Une agitation vigoureuse (agitation suffisante) a été testé pour assurer une bonne homogénéité du réacteur. Les résultats ont montré que la concentration de $PO_4 - P$ est passée de 62 mg/L

à 51.5 mg/L (Figure 3.20). Pendant les 3h de l'expérience, une récupération de $PO_4 - P$ sous forme de vivianite de seulement 16% a été observé. Un suivi de Fe^{2+} et de Fer_{tot} a permis de conclure qu'il y'avait une accumulation de fer dans le réacteur, mais il y'avait une réaction de Fe^{2+} avec d'autres ions pour former des composes d'oxides de ferII (ex : $Fe(OH)_2$) autres que la vivianite. Les ions $Fe(OH)_2$. Fe^{2+} et Fer_{tot} ont augmenté en concentration dans le réacteur au cours du temps d'électrolyse jusque'à 120 minutes, suivi d'diminution de leurs concentrations comme l'indique la Figure 3.21. Cela est expliqué par le dépôt de particules de fer solubles et insolubles sur les parois du réacteur, sur la surface des électrodes ou en flottant en surface de la solution. Une intensité importante de mélange a eu un effet direct sur la précipitation de la vivianite induisant un faible taux de récupération. Cette intensité de 900rpm semble avoir inhibé la formation de la vivianite et sa précipitation.



FIGURE 3.20 – Suivi des concentrations des $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 900 rpm



FIGURE 3.21 – Suivi de l'oxydation de l'électro
de en $Fe_{tot}/\ Fe^{2+}$ restante dans le réacteur à 900 rpm

L'expérience a été répétée trois fois afin de confirmer l'effet de l'intensité de mélange sur la précipitation de la vivianite. Les trois courbes ont convergé vers les mêmes concentrations à la fin de l'expérience à des concentration de $PO_4 - P$ élevées à 50 mg/L



FIGURE 3.22 – Évolution des concentrations de phosphate pour trois répétitions de l'expérience à 900rpm

Vitesse d'agitation du mélange fixée à 700 rpm

Une vitesse d'agitation de 700 rpm a été fixée afin de vérifier l'hypothèse proposée dans la section précédente qu'il y a un effet direct du degré du mélange sur la précipitation de la vivianite.



FIGURE 3.23 – Suivi des concentrations des $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 700 rpm



FIGURE 3.24 – Suivi de l'oxydation de l'électro
de en $Fe_{tot}/\ Fe^{2+}$ restante dans le réacteur à 700 rpm

Les résultats de l'évolution du Fe_{tot} et Fe^{2+} montrent la même tendance qu'à 900rpm mais leurs concentrations tout au long de l'expérience étaient plus basses que celles de l'essai précédent. En analysant les résultats de $PO_4 - P$, la concentration a diminué de 62 mg/L à 30 mg/L après 180 min. La concentration de $PO_4 - P$ a diminué de moitié et un taux de récupération de la vivianite a été estimé à 50%. Ce résultat confirme qu'avec les mêmes conditions initiales que les tests précédants et en changeant seulement l'intensité de mélange de 900 rpm a 700 rmp, l'hypothèse proposée peut être retenue.

Les trois répétitions de l'expérience à une intensité de mélange de 700 rpm ont montré le même effet observe avant. Les concentrations de $PO_4 - P$ ont diminué entre 20 et 30 mg/L. Ces répétitions ont montré qu'on diminuant l'intensité de mélange de 900rpm a 700rpm les concentrations finales de $PO_4 - P$ diminuaient en assurant un taux de récupération entre 45 et 50%.



FIGURE 3.25 – Évolution des concentrations de phosphate pour trois répétitions de l'expérience à 700 rpm

Vitesse d'agitation du mélange fixée à 600 rpm

La vitesse minimale d'agitation du mélange dans le système d'électrocoagulation est fixée à de 600 rpm. La Figure 3.26 montre que les concentrations de Fe^{2+} et Fe_{tot} ont augmenté par rapport à l'essai avec 700 rpm. On trouve la même tendance : une augmentation au début et à partir de 100 minutes, une diminution des concentrations de Fe^{2+} et de Fe_{tot} . La même explication du dépôt des particules solubles et solides sur les parois du réacteur et la flottation de flocs verts due à la formation de $Fe(OH)_2$ a été retenue.



FIGURE 3.26 – Suivi des concentrations de Fe_{tot} et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 600 rpm

Les résultats de $PO_4 - P$ (Figure 3.27) ont montré une diminution de 62 mg/L à 45 mg/L. Le taux de récupération est estimé à 27.5%, donc une augmentation additionnelle par rapport au dernier essai ou l'intensité de mélange était fixée à 700 rpm. Ceci est expliqué par l'effet direct du pH. Une intensité de mélange de 600 rpm avec un contrôle continu de pH n'a pas permis d'homogénéiser le pH dans la solution de 1.1L où la cathode émets des ions OH^- et augmente le pH.



FIGURE 3.27 – Suivi des concentrations des $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur à 600 rpm

Conclusion

- L'intensité de mélange a un effet direct sur la formation et la précipitation de la vivianite. En effet, adapté une intensité élevée dans un volume de 1.1L a inhibé la formation de la vivinaite et la concentration de PO₄ P est restée presque constante avec un taux de récupération de P faible avec un pourcentage de 16%. En diminuant l'intensité, un taux de récupération plus important a été estimé à 30%.
- Le pH est l'un des paramètres les plus importants pour la récupération de P sous forme de vivianite. En électrocoagulation, la cathode réduit les molécules d'eaux en produisant des ions de OH⁻ qui augmentent à leur tour le pH de la solution. Par ailleurs, le pH dans un tel système change rapidement. Pour assurer la précipitation de la vivianite, le pH de la solution dans le réacteur devrait être homogène et égal à 7 voire 7.5.

Troisième dispositif

Afin d'assurer une meilleure récupération de P sous forme de vivianite, un troisième dispositif a été adopté, où un réacteur de 400 ml est connecté en circuit fermé à un autre bassin tampon par une pompe péristaltique d'un débit de 80 ml/min. Le débit de la pompe a été choisi afin d'assurer un mélange rapide entre les deux réacteurs où le système d'électrocoagulation est rétabli dans l'un et le contrôle de pH dans l'autre. Le temps de rétention hydraulique dans le réacteur de 400 ml est de 4min ce qui assure une homogénéité des deux réacteurs.

Les résultats de cet essai, réalisé avec les mêmes conditions initiales que les autres essais expérimentaux, sont représentés dans les Figures 4.28 et 4.29.



FIGURE 3.28 – Suivi des concentrations $PO_4 - P$ et Fe^{2+} restantes dans le réacteur



FIGURE 3.29 – Suivi de l'oxydation de l'électrode en Fe_{tot}/Fe^{2+} restante dans le réacteur

Les courbes de Fe^{2+} et de Fe_{tot} montrent que l'écart entre les deux n'est pas élevé ce qui permet de conclure qu'il n'y'a pas d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . La quantité de Fe^{2+} oxydée n'est pas utilisée seulement pour la formation de la vivianite mais aussi pour la formation d'ions d'oxyde de fer II (comme l'explique le diagramme de Pourbaix(voir section 1.4.2.1)).

La concentration de $PO_4 - P$ a diminué de 62 mg/L a 1.8 mg/L après 180 minutes. Dans les conditions imposées au système, la vivianite est le seul précipité formé qui consomme les ions d'orthophosphates dans la solution. Par conséquent, le taux de récupération de la vivianite a été estimé d'être 97%. L'expérience a été répliqué plusieurs fois et le même résultat a été

obtenu. Les deux principaux paramètres, le pH et l'intensité du mélange, qui affectent la précipitation de la vivianite ont été bien contrôlés dans cette troisième configuration où le réservoir tampon a été ajouté. Le taux de récupération a été estimé de se trouver entre 95 et 98%.

Répétition de l'expérience de suivi de la précipitation de la vivianite

Trois autres expériences ont été réalisées afin de valider que le système à deux réacteurs peut atteindre un taux de récupération au dessus de 90%. La Figure 3.30 montre que toutes les expériences réalisées avec les mêmes conditions opérationnelles ont donné des concentrations finales très proches entre 1.8 mg/L et 3.2 mg/L assurant un taux de récupération entre 95 et 98%.



FIGURE 3.30 – Répétition de l'expérience de suivi de la précipitation de la vivianite dans le troisieme dispositif : Évolution des concentrations de phosphate

La vivianite s'est précipitée au niveau du bassin tampon et avait une couleur bleu indigo qui commençait a se développer à partir de deux heures dans l'expérience. La Figure 3.31 Présente le développement de la couleur de la solution au cours du temps.



FIGURE 3.31 - Évolution de la couleur de la solution au cours du temps à cause de la précipitation de vivianite

Confirmation de la composition du précipité par Rayons X

Le précipité de l'expérience réalisée avec le troisième dispositif a été récupéré et préparé pour un test de diffraction par rayons X. Le précipité a été étalé sur une plaque en verre, laissée se sécher pendant 24h, à l'air à 25°C et dans l'obscurité. Après 24h, l'échantillon a été broyé jusqu'à une poudre. Les résultats du test par rayons X sont présentés dans les Figures 4.32 à 4.34.



FIGURE 3.32 – Diffractogramme DRX du précipité récupéré



FIGURE 3.33 – Normalisation du diffractogramme DRX



FIGURE 3.34 – Détection des pics du diffractogramme DRX y compris une liste et affectation des pics

Les diffractogrammes DRX ont montré la position des pics observés qui est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Ces pics sont par la suite normalisées (représentées par les deux Figures 4.33 et 4.34) où chaque position des pics est déterminée par correspondance de la maille de la phase cristalline de la vivianite.

Les résultats du test DRX ont montré que la vivianite était le seul précipité obtenu. Tous les pics qui ont été normalisés correspondaient avec la vivianite : la distribution des longueurs d'onde correspondait avec la distance des atomes formant la vivianite. Un seul pic n'a pas été identifié dans le diagramme. Une étude comparative entre ce dernier résultat et la littérature Wilfert 2018 a montré des résultats conformes. Par conséquent, on peut conclure que :

- La vivianite est le seul précipité obtenu.
- La concentration de PO₄ − P a été tout consommée pour la formation de vivianite. On pourrait conclure que le précipité obtenu dans les autres expériences avec les mêmes conditions initiales pour lesquelles on n'a pas fait de tests de DRX est bien la vivianite.
- Le milieu idéal et les conditions optimales pour assurer une récupération à presque 100% de P sous forme de vivianite a été établie avec le troisième dispositif qui a été adopté pour le reste des essais en mode continu.

3.2.2 Expériences en mode continu

L'objectif de cet essai était de suivre la formation de la vivianite dans un réacteur en mode continu en suivant l'évolution des concentrations de $PO_4 - P$ et de Fe^{2+} . L'expérience a été réalisée à pH 6, 7 et 8 afin de comprendre les mécanismes impliqués dans la formation de la vivianite.



FIGURE 3.35 – Évolution des concentrations de phosphate dans un réacteur en mode continu à différents pH



FIGURE 3.36 – Évaluation des concentrations des Fe^{2+} dans un réacteur en mode continu à différents pH



FIGURE 3.37 – Résultats des mesures de phosphate à différents pH des travaux de (J. Liu et al. 2018)

Les résultats de ces trois essais sont représentés dans les Figures 3.35 et 3.36. À t=0 min, on a commencé avec $[Fe^{2+}]=[PO_4 - P]=0$ et ces concentrations augmentent au cours du temps suite a l'oxydation de l'électrode de fer à 0.1A et au pompage avec un débit de 36 ml/min d'une solution avec NaH_2PO_4 de concentration $[PO_4 - P]$ égale à 62 mg/L.

À pH 6, les concentrations de $PO_4 - P$ ont augmentées dans le réacteur (le réacteur de 400 ml et le bassin tampon peuvent être considérés comme un seul réacteur en assurant une recirculation rapide entre les deux de 80 ml/min) jusqu'à une valeur finale de 60 mg/l. Le système n'a donc pas présenté de consommation d'ions d'orthophosphate. Ces résultats sont conformes avec les résultats de modélisation (section 4.1.2.1, Figure 3.10). La simulation en PhreeqC ainsi que les résultats expérimentaux montrent qu'à pH= 6, aucune formation de vivianite peut être observée. Les concentrations de $PO_4 - P$ accumulaient jusqu'à atteindre le régime permanent.

À pH 7, le modèle était incapable de suivre l'évolution qui s'est produit dans le système. Cependant, les résultats expérimentaux ont montré que l'élimination de $PO_4 - P$ a commencé dès le début. A partir de 55 minutes, la concentration de $PO_4 - P$ diminue plus rapidement jusqu'à 20 mg/L et set stabilisée à une valeur près de 28 mg/L. Cela pourrait être expliqué par la nucléation qui s'est déroulée dés le début de l'expérience jusqu'à 55 minutes suivi par une cristallisation qui s'est maintenue jusqu'à atteindre le régime permanent. À pH 8, la concentration de $PO_4 - P$ a augmenté jusqu'à atteindre un équilibre à 36 mg/L. Le mécanisme dominant à ce pH est la précipitation, et un précipité a été récupéré à la fin de l'expérience. Le système était dans un état de sursaturation qui provoque la précipitation de la vivianite. Ces résultats expérimentaux réalisés pendant 3h, ont été cohérant avec les résultats de modélisation où l'IS a joué un rôle très important dans la dominance de la précipitation à ce pH. En comparant les résultats à pH 7 et 8, la précipitation et la récupération de la vivianite sont optimales à pH 7 où une meilleure élimination de $PO_4 - P$ a été observée.

Les concentrations de Fe^{2+} , n'ont pas montré la même dynamique que les concentrations de $PO_4 - P$ a pH 6, 7 et 8. Dans nos experiences en électrocoagulation, l'oxydation des électrodes n'était pas stable et le rapport Fe/P de 1.5 n'est pas toujours maintenu. Ainsi, la formation des divers ions d'hydroxyde de FerII est toujours favorisée selon l'intensité électrique imposée. L'oxydation dépend aussi du pH. Par conséquent, on s'attend à avoir différentes quantités de Fe^{2+} en variant le pH.

3.2.3 Modélisation du troisième dispositif en mode continu

Dans cette partie du travail, les résultats de la partie expérimentale en mode continu ont été exploités. Le dispositif expérimentales de cette étude en mode continu est expliqué dans la section 3.3.4.

La figure 3.35 montre les résultats expérimentaux réalisés en mode continu a pH = 6, 7 et 8. Les variations des concentration de $PO_4 - P$ au sein des deux réacteurs, considérés homogènes et parfaitement mélangés, sont cohérents avec les résultats de (J. Liu et al. 2018) (Figure 3.37). Notez qu'on a dû considérer que la cinétique de la formation de vivianite suit des réactions d'ordre 0. Ceci a permis d'utiliser les équations 3.11, 3.12 et 3.13. Ainsi, les constantes de précipitation, de germination et de nucléation ont été estimé à partir de la figure 3.35. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.4

TABLE 3.4 – Constantes estimées par l'ajustement du modèle aux données expérimentales pour la nucléation, précipitation et croissance de la vivianite

pН	Nucléation/Précipitation	Germination
6	0.03/-	-
7	-/0.5	1.04
8	-/0.88	-

Un modèles PhreeqC a été utilisé afin d'avoir un meilleur ajustement des données expérimentales aux modèles de cinétiques développées pour décrire les mécanismes impliqués dans la nucléation germination et précipitation de vivianite.



FIGURE 3.38 – Évolution des concentrations de phosphate dans un réacteur en mode continu à différents pH par le modèle PhreeqC : valeurs expérimentales (lisses), valeurs simulées (pointillée)

Conclusion :

- À différentes valeurs de pH, différents mécanismes ont dominé le système en mode continu. Cela peut être expliqué par l'évolution des concentrations de PO₄ P à pH 6,7 et 8.
- À pH 6, aucune formation de vivianite a été observée et la concentration de $PO_4 P$ augmente jusqu'à atteindre l'équilibre de 62 mg/L.
- À pH 7, la dynamique de $PO_4 P$ a montré une meilleure élimination de $PO_4 P$ qui atteignait à l'équilibre une concentration de 28 mg/L.
- À pH 8, le seul mécanisme qui dominait le système est la précipitation directe de la vivianite.
- Les résultats de ces essais expérimentaux sont compatibles avec les résultats de modélisation. Une analyse simultanée et l'exploitation des deux résultats ont permis une meilleure compréhension du système. En effet, l'IS gouverne le comportement du système en menant à une nucléation/cristallisation à pH 7 et une précipitation directe à pH 8. Ainsi, l'effet de l'IS, expliqué par une zone de métastabilité, est corrélé à l'effet du pH d'où l'importance du pH dans la formation et la précipitation de la vivianite.

- De ce point de vue, la voie de récupération de P sous forme de vivianite réduirait éventuellement le coût lié a l'ajustement du pH comme l'exige la récupération de P sous forme de struvite $(KNH_4PO_4 \text{ et } MgNH_4PO_4)$ où le pH doit être ajusté entre 8.5 et 10.
- Des études ont montré que, une meilleur production du biogaz exige un fonctionnement d'un digesteur anaérobie à pH neutre d'où une récupération de P en vivianite est beaucoup plus avantageuse comme aucun ajustement de pH ne doit être fait (C.-f. Liu et al. 2008; J. Liu et al. 2018; Ward et al. 2008).
- Un test aux rayons X n'a pas été réalisé sur les précipités obtenus en mode continu suite à une quantité insuffisante du précipité et de contraintes de temps et de ressources.

Conclusion et perspectives

Conclusion

La vivianite est un composant de fer II phosphate qui a un potentiel d'être valorisé dans différentes utilisations; en agriculture comme un fertilisant de phosphate à libération lente, pour la production de batteries de lithium et en peinture. Les études sur la vivianite et les interactions fer II – phosphates sont limitées en littérature. Cependant, de nouvelles études ont prouvé la présence de la vivianite dans les StaRRE sous conditions anaérobies. Par ailleurs, la vivianite offre une opportunité prometteuse pour la récupération de P à partir des eaux usées avec des concentrations importantes de P.

Le but de ce travail était d'investiguer la récupération potentielle de phosphate sous forme de vivianite en utilisant la méthode d'électrocoagulation. L'étude de la récupération de la vivianite a été faite selon les étapes suivantes : i) comprendre l'effet de conditions sur la précipitation de la vivianite et déduire les conditions optimales par suivi des paramètres thermodynamiques en mode batch, ii) suivre la cinétique sur la précipitation de la vivianite à pH 6, 7 et 8 par modélisation et par expérimentation afin de comprendre les mécanismes dominants à chaque pH, et iii) investiguer et optimiser les dispositifs expérimentaux d'électrocoagulation afin de maximiser le taux de récupération de la vivianite.

En se basant sur les résultats de modélisation et de la partie expérimentale, les conclusions suivantes sont à retenir :

Les conditions optimales de précipitation de la vivianite dans une solution synthétique ainsi que les ions compétitifs ont été déterminés avec succès grâce à l'outil de modélisation PhreeqC. Une description de la solution initiale à l'aide des simulations de PhreeqC a été obtenue et on a pu élaborer une analyse et interprétation détaillées de la solution initiale. Cela a permis d'étendre la base de données de PhreeqC en ajoutant des réactions chimiques de spéciation de phosphates, de fer et d'interaction fer II-phosphates qui sont nécessaires pour la modélisation d'un système réel. L'indice de saturation (IS) et le produit d'activité ionique (PAI) ont été les paramètres thermodynamiques clés à la compréhension de la précipitation de la vivianite. En effet, la précipitation de n'importe quel minéral est possible lorsque l'IS > 0 ou PAI > Ksp. En suivant la précipitation de P en vivianite, une simulation à différentes valeurs de pH de 0 à 14 avec des concentrations fixes de Fe^{2+} , PO_4^{3-} et de carbonate mais en variant la concentration de sulfide a été réalisée. Une précipitation optimale de la vivianite a été observée entre pH 6 et 8. La siderite et la mackinawite ont été en compétition pour les ions libres de Fe^{2+} . La précipitation de vivianite a été significativement réduite en augmentant les concentrations de sulfide. Cependant, le minéral d'hydroxyde de fer II n'avait pas d'effet direct sur la formation de vivianite vu que sa précipitation ne débute qu'à partir d'un pH 10.

• Le contrôle de l'oxydation de fer II en fer III est un élément clé dans la formation de la vivianite. La formation de la vivianite nécessite la présence d'ions libres de Fe^{2+} qui s'oxydent en Fe^{3+} en présence d'oxygène dissous. Afin de limiter cette oxydation dans des conditions expérimentales, l'ajout du gaz N_2 était indispensable. Un bouillonnement de 15 à 30 minutes avec du gaz N_2 dans la solution avant chaque expérience était suffisant pour diminuer la concentration de O_2 de 8 ou 9 mg/L à 0 mg/L. Par conséquent, un système anaérobie était établi avec succès.

Le contact entre les électrodes et le gaz N_2 a développé une couche protectrice sur les électrodes de fer provoquant le phénomène de passivation ou les bulles de gaz couvrent la surface active des électrodes de fer, résultant en une diminution remarquable de la dissolution anodique du fer. Afin de surmonter ce problème, un nettoyage approprié des électrodes a été adapté.

• La partie expérimentale en mode batch a permis de prouver l'effet du pH et de l'intensité de mélange sur la formation de vivianite. En effet, à des valeurs de pH plus importantes que 8, aucune précipitation de vivianite a été observé. Cela prouve que le pH a un effet direct sur la formation de $Fe_2(PO_4)_{3.8}H_2O$. L'électrocoagulation est un système qui nécessite un mélange continu afin que le pH soit homogène et afin de former des flocs. Une série d'expériences a été réalisée avec différentes intensités de mélange (900, 700 et 600 rpm). Les résultats dans les deux premiers dispositifs ont montré un faible taux de récupération de la vivianite entre 16 et 50%. Ces faibles récupérations s'expliquent par le contrôle difficile du pH dans le premier réacteur et l'effet de l'intensité du mélange dans le second réacteur qui était soit une intensité élevée empêchant la formation de vivianite, soit une intensité faible entraînant l'inhomogénéité de la solution. Les résultats du troisième dispositif ont montré un taux élevée de récupération de vivianite entre 95 et 98%. Une série de répétitions de cette expérience a été réalisée où les mêmes résultats ont été obtenus confirmant l'efficacité de la récupération de la vivianite avec ce dispositif.

- Le suivi de la précipitation de la vivianite en mode continu et à différents pH a permis d'atteindre une meilleure compréhension des mécanismes qui dominent le système et qui décrivent son état de saturation. Les résultats de modélisation et des expérimentations ont été cohérents. En effet, à pH 6, aucune élimination de $PO_4 P$ n'a été observée dans les deux; expériences et simulation. PhreeqC a permis de suivre l'IS à ce pH et son évolution au cours du temps. Les valeurs de l'IS étaient faibles et légèrement supérieures à la limite de la zone de stabilité. Ainsi, les résultats du modèle de variation des concentrations de $PO_4 P$ et de Fe^{2+} ont été compatibles avec les résultats sans aucune réaction entre les deux ions. Les résultats expérimentaux n'ont montré aucune formation de vivianite. À pH 7, les résultats expérimentaux ont permis de déduire qu'une nucléation suivi par une recristallisation dominaient le système permettant une diminution considerable des PO_4 . À pH 8, les résultats du modèle et de l'expérience ont montré une précipitation directe de la vivianite car le système avait un IS proche de la limite supérieure de la zone de stabilité.
- Des études ont affirmé qu'une meilleure récupération de P a été observée à pH 7. De ce point de vue, la voie préférée de récupération de P sous forme de vivianite réduirait éventuellement le coût lié à l'ajustement du pH comme l'exige la récupération de P sous forme de struvite (KNH_4PO_4 et $MgNH_4PO_4$) où le pH doit être ajusté entre 8.5 et 10.
- Les conditions optimales de précipitation de la vivianite ont été établies avec succès et sont confirmées par les résultats du test de diffraction aux rayons X. Un test DRX sert à identifier le type du minéral obtenu grâce à un graphique d'intensités de pics liés à la structure atomique d'un échantillon. Ce test a prouvé qu'à partir d'un échantillon en poudre, le seul minéral détecté est bien la vivianite.
- Le fonctionnement d'un système d'électrocoagulation est facile une fois le système et ses différents paramètres établis. L'installation d'un système d'électrocoagulation à l'effluent d'un digesteur anaérobie avec une production in situ de fer semble être avantageuse pour éliminer la compétition entre mackinawite et vivianite pour les ions libres de Fe^{2+} .

Ce travail a permis d'étudier la précipitation de la vivianite en mode batch et en mode continu grâce à l'outil de modélisation PhreeqC. Les expériences ont trouvé les conditions assurant un taux de récupération élevé. La vivianite offre une route potentielle de récupération de P en réduisant les coûts liés à l'ajustement du pH. Toutefois, les recherches scientifiques sur la récupération de P sous forme de vivianite à partir des eaux usées restent limitées et l'application des eaux réelles et des eaux synthétiques plus complètes à grande échelle
nécessite encore plus d'investigations et de recherches.

Perspectives

Les résultats expérimentaux et de modélisation de cette étude de maîtrise ont fourni une meilleure compréhension du processus de précipitation de la vivianite, les meilleures conditions de précipitation de la vivianite et les paramètres affectant sa formation. Cependant, il existe plusieurs aspects qui peuvent être améliorés :

- Dans la partie expérimentale de ce travail, une matrice simple a été utilisée afin de comprendre les paramètres et les conditions optimales de précipitation de la vivianite. Une matrice plus complexe pourrait être suivi en ajoutant des ions existant dans les eaux usées et l'effluent d'un digesteur anaérobie et qui réagissent avec les orthophosphates notamment : Mg^{2+} , Ca^{2+} .. Ainsi, suivre la précipitation simultanée de la vivianite et de la struvite dans un système réel et mener une étude comparatif pourraient améliorer considérablement les recherches et pourraient pousser les prochaines études à considérer la récupération de P sous forme de vivianite.
- Le phosphate pourrait être adsorbé sur des parties particulaires et les minéraux de fer notamment la goethite et la magnetite. PhreeqC a la capacité de développer un modèle qui décrit les processus d'adsorption/désorption de P. Des résultats de simulations pourraient améliorer les études de récupération de P.
- La documentation des interactions fer-phosphate reste encore limitée dans la littérature. Ainsi, il existe deux idées controversées que l'une supportent que la vivianite est un fertilisant a libération lente et l'autre affirment que la libération de P est beaucoup plus lente. Le type de complexe qui lie les ions fer-phosphate joue un rôle très important dans la libération et devrait être étudié davantage. Des essais sous serre doivent être établis afin de confirmer à quel point ces hypothèses sont correctes. Ainsi, l'optimisation de la formulation des engrais à base de vivianite pour une libération optimale du phosphore pourrait être intéressante dans cette perspective.
- La majorités des études de récupération de P se sont concentrées sur la struvite malgré son faible taux de récupération (entre 10 et 50%). Suivre la cinétique de la formation de la vivianite et la struvite simultanément pour comprendre les mécanismes impliqués à leur formation et mener une étude comparative des deux taux de récupération pourra avoir un impact sur le marché économique de ces deux fertilisants.

Bibliographie

- Abdala, D. B., Northrup, P. A., Arai, Y. et Sparks, D. L. 2015. "Surface loading effects on orthophosphate surface complexation at the goethite/water interface as examined by extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy". Journal of Colloid and Interface Science 437: 297-303.
- Ahmad, H., Lafi, W. K., Abushgair, K. et Assbeihat, J. M. 2016. "Comparison of coagulation, electrocoagulation and biological techniques for the municipal wastewater treatment". *International Journal of Applied Engineering Research* 11 (22) : 11014-11024.
- Antakyali, D., Meyer, C., Preyl, V., Maier, W. et Steinmetz, H. 2013. "Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite". Water Practice and Technology 8 (2): 256-262.
- Arai, Y. et Sparks, D. L. 2001. "ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface". Journal of Colloid and Interface Science 241 (2): 317-326.
- Arola, K., Ward, A., Mänttäri, M., Kallioinen, M. et Batstone, D. 2019. "Transport of pharmacenticals during electrodialysis treatment of wastewater". Water Research 161: 496-504.
- Bachis, G., Maruéjouls, T., Tik, S., Amerlinck, Y., Melcer, H., Nopens, I., Lessard, P. et Vanrolleghem, P. A. 2015. "Modelling and characterization of primary settlers in view of whole plant and resource recovery modelling". *Water Science and Technology* 72 (12) : 2251-2261.
- Brewster, E. T., Mehta, C. M., Radjenovic, J. et Batstone, D. J. 2016. "A mechanistic model for electrochemical nutrient recovery systems". *Water Research* 94 : 176-186.
- Cabrera, F., De Arambarri, P., Madrid, L. et Toga, C. 1981. "Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity". *Geoderma* 26 (3) : 203-216.
- Carliell-Marquet, C. et Cooper, J. 2014. "Towards closed-loop phosphorus management for the UK Water Industry". *Sustainable Phosphorus Summit*, 1-3.

- Carliell-Marquet, Smith, J., Oikonomidis, I. et Wheatley, A. 2010. "Inorganic profiles of chemical phosphorus removal sludge". In *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Management*, 163 : 65-77. 2. Thomas Telford Ltd.
- Casillas, H. A. M., Cocke, D. L., Gomes, J. A., Morkovsky, P., Parga, J. R., Peterson, E. et Garcia, C. 2007. "Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes". ECS Transactions 6 (9) : 1-9.
- Clarke, B. O. et Smith, S. R. 2011. "Review of 'emerging'organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids". *Environment international* 37 (1): 226-247.
- Coccato, A., Moens, L. et Vandenabeele, P. 2017. "On the stability of mediaeval inorganic pigments : a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments". *Heritage Science* 5 (1) : 12.
- Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W., Boesch, D. F., Seitzinger, S. P., Havens, K. E., Lancelot, C., Likens, G. E. et al. 2009. "Controlling eutrophication : nitrogen and phosphorus". *Science* 323 (5917) : 1014-1015.
- Cooper, J. 2015. "Managing phosphorus in the UK water industry to increase national resource security". Thèse de doct., University of Birmingham.
- Cordell, D., Drangert, J.-O. et White, S. 2009. "The story of phosphorus : global food security and food for thought". *Global environmental change* 19 (2) : 292-305.
- Cordell, D. et White, S. 2011. "Peak phosphorus : Clarifying the key Issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security". *Sustainability* 3 (10) : 2027-2049. https://doi.org/10.3390/su3102027.
- Cornell, R. M. et Schwertmann, U. 2003. The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons.
- Daneshgar, S., Callegari, A., Capodaglio, A. G. et Vaccari, D. 2018. "The potential phosphorus crisis : resource conservation and possible escape technologies : a review". *Resources* 7 (2): 37.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K. et Meesschaert, B. 2015. "Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques : a review". Critical Reviews in Environmental Science and Technology 45 (4) : 336-384.
- Dijk, K. C. van, Lesschen, J. P. et Oenema, O. 2016. "Phosphorus flows and balances of the European Union Member States". *Science of the Total Environment* 542 : 1078-1093.

- Diaz, I., Barrón, V., Del Campillo, M. et Torrent, J. 2009. "Vivianite (ferrous phosphate) alleviates iron chlorosis in grapevine". *Vitis* 48 (3) : 107-113.
- Egle, L., Rechberger, H. et Zessner, M. 2015. "Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater". *Resources, Conservation and Recycling* 105 : 325-346.
- Elser, J. et Bennett, E. 2011. "A broken biogeochemical cycle". Nature 478 (7367): 29-31.
- Everaert, M. 2018. Layered double hydroxides as slow-release phosphorus fertilizer [en eng]. \$\$Uhttps://lirias.kuleuven.be/retrieve/514954\$\$DPhD%20Manuscript%20Maarten% 20Everaert.pdf%20[freely%20available].
- Eynard, A. d., Del Campillo, M., Barrón, V. et Torrent, J. 1992. "Use of vivianite (Fe 3 (PO 4) 2. 8H 2 O) to prevent iron chlorosis in calcareous soils". *Fertilizer Research* 31 (1) : 61-67.
- Forrest, A., Fattah, K., Mavinic, D. et Koch, F. A. 2008. "Optimizing struvite production for phosphate recovery in WWTP". *Journal of Environmental Engineering* 134 (5): 395-402.
- Frossard, E., Bauer, J. et Lothe, F. 1997. "Evidence of vivianite in FeSO4-flocculated sludges". Water Research 31 (10) : 2449-2454.
- Gebremariam, S. Y., Beutel, M. W., Christian, D. et Hess, T. F. 2011. "Research advances and challenges in the microbiology of enhanced biological phosphorus removal—a critical review". Water Environment Research 83 (3) : 195-219.
- Gerke, J. 2010. "Humic (organic matter)-Al (Fe)-phosphate complexes : an underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate". *Soil Science* 175 (9) : 417-425.
- Gerke, J. et Hermann, R. 1992. "Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and to amorphous Fe-oxide". Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 155 (3) : 233-236.
- Ghassemi, M. 1971. "Phosphate precipitation with ferrous iron". *Water Pollut. Res. Series*, 1-64.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C. et Wanner, H. 1992. *Chemical Thermodynamics of Uranium*. T. 1. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Gu, Z., Liao, Z., Schulz, M., Davis, J. R., Baygents, J. C. et Farrell, J. 2009. "Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes". *Industrial & engineering chemistry research* 48 (6): 3112-3117.

- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P. et Naja, J. 2017. "Electrocoagulation process in water treatment : A review of electrocoagulation modeling approaches". *Desalination* 404 : 1-21.
- Hermanussen, O., Müller-Schaper, J., Haun, E., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K., Esemen, T., Dockhorn, T. et Dichtl, N. 2012. Wissenschaftliche Begleitung der großtechnischen Anwendung der Seaborne-Technologie auf der Kläranlage Gifhorn : Abschlussbericht—Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen und technischwirtschaftliche Bewertung der Verfahrenstechnik. www. asg-gifhorn. de/docs/abschlussbericht_seaborne_technologie_gifhorn. pdf.
- Hernandez, M. A. et Torero, M. 2011. Fertilizer market situation : market structure, consumption and trade patterns, and pricing behavior. International. Food Policy Research Inst.
- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M. et Mitchell, C. A. 2002. "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation". *Colloids and Surfaces A : Physicochemical* and Engineering Aspects 211 (2-3) : 233-248.
- Hug, A. et Udert, K. M. 2013. "Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage". *Water Research* 47 (1): 289-299.
- Jardak, K., Dirany, A., Drogui, P. et El Khakani, M. A. 2016. "Electrochemical degradation of ethylene glycol in antifreeze liquids using boron doped diamond anode". Separation and Purification Technology 168: 215-222.
- Jasinski, S. 2017. "Phosphate Rock, USGS Mineral Commodities Summary". Accessed : 2021-03-26. %5Curl%7Bhttps://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/%20%7D.
- Karlsson, T. et Persson, P. 2010. "Coordination chemistry and hydrolysis of Fe (III) in a peat humic acid studied by X-ray absorption spectroscopy". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (1): 30-40.
- Karlsson, T. et Persson, P. 2012. "Complexes with aquatic organic matter suppress hydrolysis and precipitation of Fe (III)". *Chemical Geology* 322 : 19-27.
- Kelly, P. T. et He, Z. 2014. "Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems : a review". *Bioresource technology* 153 : 351-360.
- Kleeberg, A., Herzog, C. et Hupfer, M. 2013. "Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration". Water Research 47 (3) : 1491-1502.
- Li, J. 2005. "Effects of Fe (III) on floc characteristics of activated sludge". Journal of Chemical Technology & Biotechnology 80 (3) : 313-319.

- Li, R.-h. et Li, X.-y. 2017. "Recovery of phosphorus and volatile fatty acids from wastewater and food waste with an iron-flocculation sequencing batch reactor and acidogenic cofermentation". *Bioresource Technology* 245 : 615-624.
- Lin, J.-L., Huang, C., Chin, C.-J. M. et Pan, J. R. 2008. "Coagulation dynamics of fractal flocs induced by enmeshment and electrostatic patch mechanisms". Water Research 42 (17): 4457-4466.
- Liu, C.-f., Yuan, X.-z., Zeng, G.-m., Li, W.-w. et Li, J. 2008. "Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste". *Bioresource technology* 99 (4): 882-888.
- Liu, J., Cheng, X., Qi, X., Li, N., Tian, J., Qiu, B., Xu, K. et Qu, D. 2018. "Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization : Thermodynamics and influence of pH". *Chemical Engineering Journal* 349 : 37-46.
- Loosdrecht, M. November 2019. "Vivianite for P-Recovery"., Shanghai, China, Lecture held at the 2019 Innovation Conference on Sustainable Wastewater Treatment and Resource Recovery, nos 24–28.
- Marchi, A., Geerts, S., Weemaes, M., Saeys, W. et Venturine, C. 2015. "Full-scale phosphorus recovery from digested waste water sludge in Belgium-part I : technical achievements and challenges". *Water Science and Technology* 71 (4) : 487-494.
- Marx, J. J., Wilson, T. E., Schroedel, R. B., Winfield, G. et Sokhey, A. 2001. "VIVIANITE : NUTRIENT REMOVAL'S HIDDEN PROBLEM?" Proceedings of the Water Environment Federation 2001 (8) : 378-388.
- Mikutta, C. et Kretzschmar, R. 2011. "Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances". *Environmental science* & technology 45 (22): 9550-9557.
- Mishima, I., Hama, M., Tabata, Y. et Nakajima, J. 2018. "Long-term investigation of phosphorus removal by iron electrocoagulation in small-scale wastewater treatment plants". *Water Science and Technology* 78 (6) : 1304-1311.
- Morris, A. J. et Hesterberg, D. L. 2012. "Iron (III) coordination and phosphate sorption in peat reacted with ferric or ferrous iron". *Soil Science Society of America Journal* 76 (1) : 101-109.
- Morse, J. W., Millero, F. J., Cornwell, J. C. et Rickard, D. 1987. "The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters". *Earth-science reviews* 24 (1): 1-42.

- Münch, E. V. et Barr, K. 2001. "Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams". *Water Research* 35 (1): 151-159.
- Neset, T.-S. S. et Cordell, D. 2012. "Global phosphorus scarcity : identifying synergies for a sustainable future". *Journal of the Science of Food and Agriculture* 92 (1) : 2-6.
- Nielsen, A. H., Lens, P., Vollertsen, J. et Hvitved-Jacobsen, T. 2005. "Sulfide-iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer". *Water Research* 39 (12) : 2747-2755.
- Ning, J., Zheng, Y., Brown, B., Young, D. et Nešić, S. 2015. "A thermodynamic model for the prediction of mild steel corrosion products in an aqueous hydrogen sulfide environment". *Corrosion* 71 (8) : 945-960.
- Oleszkiewicz, J., Kruk, D., Devlin, T., Lashkarizadeh, M. et Yuan, Q. 2015. "Options for improved nutrient removal and recovery from municipal wastewater in the Canadian context". *Environ. Technology* 20 : 132-152.
- Paing, J., Gomez, E. et Picot, B. 1999. "Humic Substances interactions with sedimentary phosphorous". Analysis 27 (5): 436-438.
- Parkhurst, D. L. et Appelo, C. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version
 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Rapport technique. US Geological Survey.
- Paul, E., Laval, M. et Sperandio, M. 2001. "Excess sludge production and costs due to phosphorus removal". *Environmental technology* 22 (11) : 1363-1371.
- Persin, F. et Rumeau, M. 1989. "Le traitement électrochimique des eaux et des effluents". Tribune de l'eau 42 (3) : 45-66.
- Poffet, M. S., Käser, K. et Jenny, T. A. 2008. "Thermal runaway of dried sewage sludge granules in storage tanks". CHIMIA International Journal for Chemistry 62 (1-2): 29-34.
- Puccia, V., Luengo, C. et Avena, M. 2009. "Phosphate desorption kinetics from goethite as induced by arsenate". Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 348 (1-3) : 221-227.
- Rasmussen, H. et Nielsen, P. H. 1996. "Iron reduction in activated sludge measured with different extraction techniques". *Water Research* 30 (3) : 551-558.
- Reijnders, L. 2014. "Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review". *Resources, Conservation and Recycling* 93 : 32-49.

- Ren, S., Li, M., Sun, J., Bian, Y., Zuo, K., Zhang, X., Liang, P. et Huang, X. 2017. "A novel electrochemical reactor for nitrogen and phosphorus recovery from domestic wastewater". *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 11 (4) : 17-22.
- Roldán, R., Barrón, V. et Torrent, J. 2002. "Experimental alteration of vivianite to lepidocrocite in a calcareous medium". *Clay minerals* 37 (4) : 709-718.
- Rothe, M., Kleeberg, A., Grüneberg, B., Friese, K., Pérez-Mayo, M. et Hupfer, M. 2015. "Sedimentary sulphur : iron ratio indicates vivianite occurrence : a study from two contrasting freshwater systems". *Plos one* 10 (11) : e0143737.
- Rothe, M., Kleeberg, A. et Hupfer, M. 2016. "The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments". *Earth-Science Reviews* 158 : 51-64.
- Roussel, J. et Carliell-Marquet, C. 2016. "Significance of vivianite precipitation on the mobility of iron in anaerobically digested sludge". *Frontiers in Environmental Science* 4 : 60.
- Schaum, C., Cornel, P. et Jardin, N. 2009. "Phosphorus recovery from sewage sludge ash : Possibilities and limitations of wet chemical technologies". In *Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, 659-670.
- Scholz, R. W. et Wellmer, F.-W. 2013. "Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources : what we may learn from the case of phosphorus ?" *Global Environmental Change* 23 (1) : 11-27.
- Schwertmann, U. 1970. "The influence of simple organic anions on the formation of goethite and haematite from amorphous ferric hydroxide." *Geoderma* 3 : 207-214.
- Schwertmann, U., Wagner, F. et Knicker, H. 2005. "Ferrihydrite-humic associations : magnetic hyperfine interactions". Soil Science Society of America Journal 69 (4) : 1009-1015.
- Schwertmann, U. 1966. "Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide". *Nature* 212 (5062) : 645-646.
- Sjöstedt, C., Persson, I., Hesterberg, D., Kleja, D. B., Borg, H. et Gustafsson, J. P. 2013. "Iron speciation in soft-water lakes and soils as determined by EXAFS spectroscopy and geochemical modelling". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 105 : 172-186.
- Smolders, A., Lamers, L., Lucassen, E., Van der Velde, G. et Roelofs, J. 2006. "Internal eutrophication : how it works and what to do about it—a review". *Chemistry and ecology* 22 (2) : 93-111.

- Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. 2005. Federation, Water Environmental and APH Association and others. American Public Health Association (APHA) : Washington, DC, USA.
- Stevenson, F. J. 1994. Humus chemistry : genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons.
- Stumm, W. et al. 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface : Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. John Wiley & Son Inc, New Y.
- Thompson Brewster, E. 2017. "Nutrient Recovery from Wastewater using Electrodialysis, University of Queenland, Brisbane, Australia".
- Tohidi, M. 2019. "Titrimetric monitoring of Chemical Equilibrium and pH Dynamics in a pilotscale water resource recovery facility using PHREEQC and buffer Capacity Modelling, mémoire de maîtrise, Université Laval, Quebec,QC, Canada".
- Tran, Drogui, P., Blais, J.-F. et Mercier, G. 2012. "Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment". Separation and Purification Technology 95 : 16-25.
- Tran, N. et Drogui, P. 2013. "Electrochemical removal of microcystin-LR from aqueous solution in the presence of natural organic pollutants". *Journal of environmental management* 114 : 253-260.
- Tran, Zhang, Y., De Corte, D., Hannes, J.-B., Ye, W., Mondal, P., Jullok, N., Meesschaert, B., Pinoy, L. et Van der Bruggen, B. 2014. "P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated selectrodialysis/crystallization process". *Journal of Cleaner Production* 77 : 140-151.
- Van Vuuren, D. P., Bouwman, A. F. et Beusen, A. H. 2010. "Phosphorus demand for the 1970–2100 period : a scenario analysis of resource depletion". *Global environmental change* 20 (3) : 428-439.
- Vaneeckhaute, C. 2015. Nutrient recovery from bio-digestion waste : From field experimentation to model-based optimization. Ghent University.
- Vaneeckhaute, C., Jnada, J., Vanrolleghem, P., Tack, P. et Meers, E. 2016. "Phosphorus Use Efficiency of Bio-Based Fertilizers : Bioavailability and Fractionation". *Pedosphere* 26 (3) : 310-325. ISSN : 1002-0160. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15) 60045-5. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002016015600455.
- Vaneeckhaute, C., Meers, E., Michels, E., Buysse, J. et Tack, F. 2013. "Ecological and economic benefits of the application of bio-based mineral fertilizers in modern agriculture". *Biomass* and Bioenergy 49: 239-248.

- Wan, J., Jiang, X., Zhang, T. C., Hu, J., Richter-Egger, D., Feng, X., Zhou, A. et Tao, T. 2018. "The activated iron system for phosphorus recovery in aqueous environments". *Chemosphere* 196 : 153-160.
- Wang, Q., Zhang, C., Patel, D., Jung, H., Liu, P., Wan, B., Pavlostathis, S. G. et Tang, Y. 2020. "Coevolution of iron, phosphorus, and sulfur speciation during anaerobic digestion with hydrothermal pretreatment of sewage sludge". *Environmental Science & Technology* 54 (13) : 8362-8372.
- Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J. et Jones, D. L. 2008. "Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources". *Bioresource technology* 99 (17) : 7928-7940.
- WEF, N. R. 2010. WEF Manual of Practice No. 34.
- Weir, C. et Soper, R. 1963. "Interaction of phosphates with ferric organic complexes". *Cana*dian Journal of Soil Science 43 (2): 393-399.
- Welch, E. B. et Cooke, G. D. 2005. "Internal phosphorus loading in shallow lakes : importance and control". *Lake and reservoir management* 21 (2) : 209-217.
- Wildner, M., Giester, G., Lengauer, C. L. et Mccammon, C. A. 1996. "Structure and crystal chemistry of vivianite-type compounds : Crystal structures of erythrite and annabergite with a Mössbauer study of erythrite". *European Journal of Mineralogy* (Stuttgart, Germany) 8, nº 1 (février) : 187-192. https://doi.org/10.1127/ejm/8/1/0187. http: //dx.doi.org/10.1127/ejm/8/1/0187.
- Wilfert, P., Kumar, P., Korving, L., Witkamp, G. et Loosdrecht, M. van. 2015. "The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater : a review". *Environmental science & technology* 49 (16) : 9400-9414.
- Wilfert, P., Mandalidis, A., Dugulan, A., Goubitz, K., Korving, L., Temmink, H., Witkamp, G. et Van Loosdrecht, M. 2016. "Vivianite as an important iron phosphate precipitate in sewage treatment plants". *Water Research* 104 : 449-460.
- Wilfert, P. K. 2018. "Phosphate Recovery From Sewage Sludge Containing Iron Phosphate". Thèse de doct., Delft University of Technology.
- Wu, Y., Luo, J., Zhang, Q., Aleem, M., Fang, F., Xue, Z. et Cao, J. 2019. "Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater : A review". *Chemosphere* 226 : 246-258.
- Xie, M., Shon, H. K., Gray, S. R. et Elimelech, M. 2016. "Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery : Technology, challenges, and future direction". Water Research 89 : 210-221.

- Xu, Y., Hu, H., Liu, J., Luo, J., Qian, G. et Wang, A. 2015. "pH dependent phosphorus release from waste activated sludge : contributions of phosphorus speciation". *Chemical Engineering Journal* 267 : 260-265.
- Yoon, S.-Y., Lee, C.-G., Park, J.-A., Kim, J.-H., Kim, S.-B., Lee, S.-H. et Choi, J.-W. 2014. "Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles". *Chemical engineering journal* 236 : 341-347.
- Yuan, Z., Pratt, S. et Batstone, D. J. 2012. "Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes". *Current opinion in biotechnology* 23 (6) : 878-883.
- Zhang, Wang, X. et Zhao, J. 2019. "Phosphate recovery from wastewater using calcium silicate hydrate (CSH) : sonochemical synthesis and properties". *Environmental Science : Water Research & Technology* 5 (1) : 131-139.
- Zhang, X., Lin, H. et Hu, B. 2016. "Phosphorus removal and recovery from dairy manure by electrocoagulation". *RSC advances* 6 (63) : 57960-57968.
- Zhang, Y. et Angelidaki, I. 2014. "Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology : recent advances and future challenges". *Water Research* 56 : 11-25.