



- (51) Classification internationale des brevets :
C02F 1/52 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/MA2012/000001
- (22) Date de dépôt international :
22 février 2012 (22.02.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
33727 25 mars 2011 (25.03.2011) MA
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **UNIVERSITE HASSAN IER SETTAT** [MA/MA]; Complexe universitaire, Km 3 route de Casablanca, BP.539 2600, Settât (MA).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **AMAH-DAR, Loubna** [MA/MA]; 135, lot oum Rabii bloc 4 Azemmour 24100 (MA). **MEFTAH KADMIRI, Issam** [MA/MA]; hay sabri Gr.3 Rue 7 no10 Casablanca 20450

(MA). **BOUMHRAS, Mohammed** [MA/MA]; hay sabri Gr.3 Rue 7 no10 Casablanca 20450 (MA). **HILALI, Abderrauof** [MA/MA]; Faculté des sciences et techniques de settat BP577, Route de Casablanca, Settât (MA). **NASSER, Boubker** [MA/MA]; Faculté des sciences et techniques de settat BP577, Route de Casablanca (MA). **AROUCHE, Moha** [MA/MA]; Faculté des sciences et techniques de settat BP577, Route de Casablanca, Settât (MA).

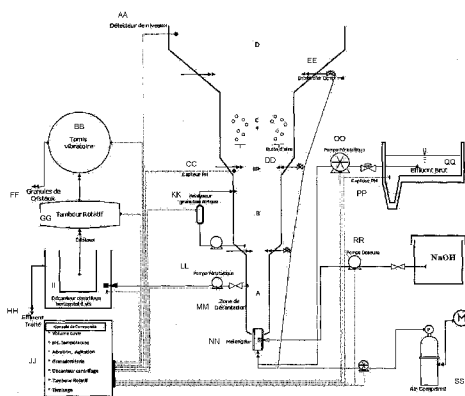
(74) Mandataire : **BOUMHRAS, Mohamed**; Hay Sadri Gr. 3 Rue 7 No10 Casablanca 20450 (MA).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR REMOVING PHOSPHOROUS FROM THE LIQUID WASTE OF FERTILIZER-PRODUCING UNITS BY RECOVERING PHOSPHATE CRYSTALS

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



TT Fig. 4. Schéma de l'appareil de déphosphoration des effluents des installations de production des engrais

AA... Level detector
BB... Vibrating screen
CC... Air bubble
DD... Compressed air inlet
EE... Crystallization unit
FF... Rotary drum
GG... Horizontal centrifugal screw decanter
HH... Control console
II... pH sensor
JJ... Temperature sensor
KK... Granulometric analyser
LL... Peristaltic pump
MM... Decanting zone
NN... Mixer
OO... Peristaltic pump
PP... pH sensor
QQ... Raw effluent
RR... Heating pump
SS... Compressed air
TT... Fig. 4 Drawing of the device for dephosphorization of effluents from fertilizer production units

(57) Abstract : The present invention relates to a method and device for the dephosphorization and/or removal of ammonium from the raw liquid effluents from fertilizer-producing equipment by precipitating phosphorous, nitrogen, and magnesium in value-added crystal form. Said method involves the following steps: (a) feeding the raw effluents into a reactor in which agitation is carried out by means of the flow of compressed air, wherein the aeration produced by said agitation system stabilizes the pH, reduces the amount of sodium carbonate required to be added, and reduces the hydraulic retention time; (b) using seawater in the process for producing the phosphorous fertilizers, which serves as a significant source of magnesium; (c) neutralizing the acidity of the effluents by adding NaOH, which further enables the ambient pH conditions (8 to 9) and stoichiometric ratios required for precipitating phosphorous crystals to be attained; and (d) mechanically recovering and classifying the crystals according to size. The small crystals are to be returned to the reactor, and serve as a crystallization nucleus. The proposed device comprises a crystallization and precipitation unit, a crystal separation unit, and a crystal granulation and classification unit.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

La présente invention décrit une méthode et un appareil pour la déphosphoration et/ou l'élimination de l'ammonium des effluents liquides bruts des installations de production d'engrais par précipitation du phosphore, d'azote et du magnésium sous forme de cristal à valeur ajoutée. Cette méthode passe par les étapes suivantes : (a) introduction des effluents bruts dans un réacteur agité grâce au flux d'air comprimé. L'aération apportée par ce système d'agitation stabilise le PH, diminue l'ajout de la soude et réduit le temps de séjour hydraulique (b) l'utilisation de l'eau de mer dans le processus de production des engrais phosphorés servant comme source importante de Magnésium, (c) neutralisation de l'acidité des effluents par l'addition du NaOH qui permet en outre d'atteindre les conditions ambiantes de pH (8 à 9) et de rapports stœchiométriques nécessaires pour la précipitation de cristaux phosphorés, (d) récupération mécanique et classement des cristaux selon la taille. Les cristaux de petite taille seront renvoyés dans le réacteur et servent de germe de cristallisation. L'appareil proposé comporte une unité de cristallisation et de précipitation, une unité de séparation des cristaux et une unité de granulation et classement des cristaux.

PROCEDE ET APPAREIL POUR L'ELIMINATION DU PHOSPHORE DES REJETS LIQUIDES DES UNITES DE PRODUCTION D'ENGRAIS PAR RECUPERATION DE CRISTAUX PHOSPHATES

Description de l'invention:

Domaine de l'invention :

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

Etat de l'art de l'invention :

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

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

L'enlèvement des composés phosphorés contenus dans les solides entraînés peut être obtenu par centrifugation ou par déposition. En revanche, les composés phosphorés dissouts ne peuvent pas être enlevés par ces techniques. Un grand nombre de techniques pour l'enlèvement du phosphore dissout sont connues, comprenant l'élimination par les microorganismes en conditions anaérobiques, l'enlèvement par les microorganismes accumulant le phosphate, précipitation par addition de fer ou de calcium et la précipitation sous forme de struvite. L'utilisation des microorganismes pour l'enlèvement du phosphore tend à exiger des unités et des équipements relativement conséquents et coûteux. En outre, elle génère des boues avec des cellules microbiennes difficilement manipulables. La précipitation par le fer ou le calcium implique un coût supplémentaire pour l'addition de ces composés et un procédé de traitement des phosphates de calcium ou des phosphates de fer récupérés.

Dans la littérature, de nombreuses inventions et études décrivent la précipitation du phosphore et de l'ammonium à partir des effluents liquides sous forme de struvite ($\text{Mg}^{2+}\text{NH}_4^+\text{PO}_4^{3-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) grâce à une réaction avec le magnésium (CA 2 476 037 ; WO 2008/115758 ; US 2003/0196965).

Ces études et brevets ont indiqué que la précipitation à partir des eaux usées peut avoir lieu à des valeurs de pH de 6.5 à 10 ; à des températures de 25°C à 35°C ; en utilisant l'oxyde de magnésium, le sulfate de magnésium, le chlorure de magnésium ou le carbonate de magnésium comme source de magnésium. On utilise également l'acide phosphorique, le potassium hydrogène phosphate et le potassium dihydrogène phosphate comme source supplémentaire de phosphore. Enfin, le pH est ajusté en utilisant l'hydroxyde de sodium, ou l'hydroxyde de potassium avec un temps de réaction de 25min. Certaines inventions indiquent la conversion du phosphore en sels (US 2003/0196965) d'autres préconisent la mise en

contact du phosphore avec une membrane non cellulaire et sa précipitation sous forme de struvite (CA 2 476 037).

L'étude des paramètres qui influencent la réaction de précipitation montre que plusieurs facteurs sont déterminants tels que les ratios molaires entre les différents constituants, le pH, la solubilité, l'aération, et l'énergie d'agitation. En effet, l'aération au cours de la réaction de précipitation permet l'augmentation du pH nécessaire pour le recyclage du phosphore et/ou de l'ammonium par cristallisation grâce à la libération du CO_2 . Ainsi, une bonne aération permet la réduction de la quantité des produits à ajouter pour l'augmentation du pH.

Il existe un grand intérêt dans le recyclage du phosphore (P) en struvite et ses analogues, selon des considérations philosophique, environnementale, économique et commerciale. Ainsi plusieurs techniques et méthodes sont proposées dans la littérature pour le recyclage du phosphore et des éléments nutritifs à partir des effluents liquides. En se basant sur ces techniques plusieurs programmes pilotes sont lancés dans différents pays, en se basant surtout sur les effluents à traiter. Ainsi une méthode inclut l'utilisation de lits fluidisés sans aucun ajout de produits chimiques supplémentaires. Néanmoins, avec cette méthode il existe une quantité insuffisante de Mg permettant la précipitation propre de la struvite. Plusieurs autres méthodes comme celle utilisée à Trévise en Italie inclut l'utilisation d'une combinaison de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de NaOH afin d'amener le rapport stœchiométrique Mg/P à 1 et augmenter le pH de la solution nécessaire pour la précipitation de la struvite dans les réacteurs à lit fluidisé.

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

Dans un autre programme pilote (US 2008/0073265), les déchets riches en matières organiques et en P sont injectés dans un réacteur contenant une biomasse oxydante de la demande biologique en oxygène « BOD », ensuite l'effluent est introduit dans un réacteur équivalent à ceux décrits précédemment pour avoir les rapports stœchiométriques et le pH adéquats à la précipitation.

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

La meilleure analyse économique de l'enlèvement du P et son recyclage en cristaux à valeur ajoutée reste de loin celle de l'installation de Slough au Royaume Uni pour le traitement des effluents. Cette installation reçoit 520kg de P dissout dans 64 000m³ d'eaux usées par jour pour une population de 250 000 habitants. La construction du réacteur de précipitation est estimée à 27.000\$US. La précipitation de 42 à 99 tonnes de struvite par an coûterait 86.000 à 88.000\$US par an. Pratiquement toutes les charges d'exploitation sont les coûts des produits chimiques ; 97% de ces coûts sont liés au NaOH pour l'augmentation du pH et le reste est lié au MgCl₂. Les revenus de la commercialisation de la struvite produite par cette installation sont estimées à 13.000 – 32.000\$US pour un prix de vente de 320\$/tonne. Par conséquent, le besoin est grand pour développer de nouvelles méthodes de la cristallisation du phosphore et des autres nutriments pour un recyclage efficient et économique de ces éléments.

Présentation de l'invention :

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

nécessaires pour atteindre les équilibres stœchiométriques de la précipitation de cristaux à base de nutriments et principalement la struvite.

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

Ainsi, l'invention consiste en deux étapes majeures :

- i. Neutralisation de l'acidité de l'effluent par l'addition du NaOH 2N, ainsi le pH de la réaction a atteint 9.
- ii. Le barbotage de l'effluent par un système de diffusion d'air comprimé permet une agitation homogène, non agressive de la cristallisation contrairement à l'agitation mécanique.

Nos expériences au laboratoire ont montré que par rapport à l'agitation mécanique utilisée par les autres inventions, le flux d'air comprimé permet l'élimination du dioxyde de carbone (CO₂) dissous de l'effluent. Ce qui permet l'augmentation du pH de la solution et réduit la quantité du NaOH ajoutée pour maintenir le pH ambiant de la solution dans la gamme désirée.

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

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

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

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

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

L'évolution de la cristallisation par la mesure de la DO à 348 nm est représentée sur la figure2.

Le taux de recyclage du phosphore est représenté sur la figure 3. Ces résultats ont permis de concevoir un appareil pour le recyclage du phosphore à partir des effluents de l'installation de production des engrais sans addition de produits chimiques coûteux et sans pré-traitement biologique de ces effluents contrairement aux autres inventions figure 4.

Architecture du réacteur de cristallisation :

Le réacteur de précipitation des matières nutritives (P, Mg et N) à partir des effluents liquides de certaines industries consiste en une unité de cristallisation et précipitation, une unité de séparation des cristaux et une unité de Granulation et classement des cristaux.

Unité de cristallisation précipitation:

La cuve de position verticale, de géométrie cylindro-conique tronquée et formé de 4 sections Maximum superposées les unes sur les autres et de largeurs croissantes. Du bas vers le haut du réacteur, la première section sert en une zone de décantation et de récolte des cristaux, les 3 sections servent à la réaction de cristallisation. La partie conique tronquée des sections est inclinée vers l'extérieur d'un angle de $55 \pm 5^\circ$. Cette forme minimise le frottement de la solution contre la paroi du réacteur (effet de paroi) et diminue la pression, cela permet une performance optimale en agitation et précipitation. L'air comprimé diffusé sous forme de

petites bulles d'air, assure l'agitation homogène de la cuve à partir de la base du réacteur, une agitation homogène dans le réacteur a été assurée aussi par l'installation de plusieurs systèmes d'entrées de l'air comprimé sur les parois des parties coniques des sections. Cette agitation permet de mélanger la suspension et d'accélérer la croissance des particules cristallines. Le capteur du pH permet de mesurer en ligne l'alcalinité de la solution. Ce dernier est lié à un système de commande configuré pour maintenir un pH stable, de 8 à 9 par l'ajout de NaOH via la pompe doseuse. Un détecteur de niveau est installé sur la partie supérieure de la cuve permet de contrôler le volume totale de la réaction. Un analyseur granulométrique mesure en temps réel (acquisition jusqu'à 0,1s), l'évolution de la taille des cristaux et les variations de concentration et peut atteindre 95% v/v, de 100 nm à 1 mm, ce système est configuré via un mécanisme automatique pour déclencher le processus d'évacuation de la suspension cristalline vers l'unité de séparation, une fois que les trois quarts ($\frac{3}{4}$) des cristaux formés atteignent une taille de $100 \pm 20 \mu\text{m}$. L'arrêt périodique du flux d'air comprimé permet de récupérer les cristaux dans le compartiment de décantation.

Unité de séparation de cristaux :

Formée d'un décanteur centrifuge horizontal à vis, fonctionnant en mode continue. La suspension à séparer est introduite dans le décanteur par une canne d'alimentation axiale. Sous l'effet du champ centrifuge, les cristaux contenus dans la suspension sont plaqués contre la paroi du bol. La vis convoyeuse tourne à une vitesse inférieure de celle du bol, ce qui lui permet de convoyer les cristaux ayant décantés, vers l'extrémité conique du bol. La vitesse différentielle détermine le temps de rétention des cristaux dans le bol et par conséquent, la siccité des cristaux. Les cristaux séparés sont évacués à l'extrémité conique du bol dans le collecteur de sédiments puis tombent par gravité, dans la trémie d'évacuation.

Unité de granulation et classification de cristaux :

Les cristaux séparés par centrifugation sont injectés dans un tambour rotatif où ils seront mis en mouvement. Le tambour utilise les forces de gravité, centrifuge et de frottement afin de former des granules. De par le mouvement rotatif, les matériaux s'agglomèrent jusqu'à ce que l'enrobage atteigne la taille souhaitée. Le produit final est alors évacué par la fenêtre de déchargement. La vapeur d'eau est utilisée au cours du processus de la granulation afin d'accélérer la vitesse d'enrobage.

Grâce à son mouvement de vibration, le tamis vibratoire en inox (avec un diamètre de 1mm) sépare les granules formées par enrobage selon la taille. Les granules récupérées et dont la taille est de 1mm vont être séchées à l'air libre alors que les autres dont la taille est inférieure à 1mm seront renvoyés dans le tambour rotatif.

Caractéristiques principales du réacteur:

- Temps de séjour hydraulique : $5 \pm 0,4$ min
- Abattement : $99 \pm 0,6$ %
- Taille des granules : $1,25 \pm 0,25$ mm
- pH : 8 à 9

Principaux Composants du Réacteur :

- Cuve de forme cylindro-conique tronquée
- Compresseur et Diffuseur d'air
- Pompe doseuse
- Pompe pulsatile
- Capteur pH
- Détecteur de niveaux
- Capteur granulométrique
- Débitmètre
- Décanteur centrifuge à vis
- Tambour rotatif
- Tamis pour le tri sélectif des cristaux
- Tuyaux en plastic
- Vannes
- Console de commande

Revendications :

Ce qui est revendiqué est ce qui suit :

- 1) Un procédé pour l'élimination du phosphore et/ou d'Azote à partir des effluents des installations de productions des engrais, comprenant les étapes suivantes :
 - a. Introduction des effluents liquides bruts directement dans un réacteur agité. Aucun prétraitement n'est préconisé dans une optique de réduire considérablement les coûts de déphosphoration et/ou l'élimination de l'ammonium.
 - b. Neutralisation de l'acidité des effluents bruts par l'ajout du NaOH 2N. Le NaOH reste le seul produit chimique additionné, il permet à la fois de neutraliser l'acidité des effluents bruts et d'atteindre la sursaturation de la solution.
 - c. Utilisation de l'eau de mer pour le lavage dans l'installation de production des engrais. Cette eau de mer est une source importante du Magnésium et permet d'avoir un rapport stœchiométrique pour la précipitation du phosphore sous forme de cristaux.
 - d. Utilisation d'un réacteur agité grâce à un flux d'air comprimé.
 - e. Aucun matériau de germination des cristaux n'est utilisé, les cristaux formés servent de support de germination.
 - f. Séparation mécanique des cristaux obtenus.
 - g. Enrobage mécanique des cristaux sous forme de grains de taille uniforme.
- 2) Le procédé conformément à la revendication 1) est caractérisé en ce que la principale source du Magnésium est l'eau de mer, permet d'obtenir un rapport $Mg/P = 4.87$.
- 3) Le procédé conformément à la revendication 1) comprend l'étape d'ajout de NaOH uniquement pour atteindre le pH de 8 à 9 au cours de la réaction.
- 4) Le procédé conformément à la revendication 1) est caractérisé en ce qu'aucun composé chimique contenant le magnésium, l'azote ou le phosphore n'est injecté durant toute la réaction de déphosphoration.

- 5) Le procédé conformément à la revendication 1) est caractérisé en ce que le flux d'air comprimé a été choisi pour assurer une agitation homogène et aération de la solution. L'aération par le flux d'air comprimé stabilise le pH entre 8 et 9 par élimination du CO₂ dissous, de ce fait elle minimise l'addition des produits d'ajustement du pH.
- 6) Le procédé conformément à la revendication 1) et 5), est caractérisé en ce que l'entrée principale du Flux d'air comprimé dans la section A est Orienté verticalement.
- 7) Le procédé conformément à la revendication 1) et 5) est caractérisé en chaque section est menée d'un système d'agitation secondaire.
- 8) Le procédé conformément à la revendication 1) est caractérisé en ce que le système granulométrique mesure la concentration des populations des cristaux dont la taille est de 10 à 120 μm .
- 9) Le procédé conformément à la revendication 1), 8) est caractérisé en ce que le système granulométrique est configuré via un mécanisme automatique pour déclencher le processus d'évacuation de la suspension cristalline vers l'unité de séparation, une fois que les trois quarts ($\frac{3}{4}$) des cristaux formés atteignent une taille de $100 \pm 20 \mu\text{m}$.
- 10) Le procédé est caractérisé en ce que le rendement de récupération des cristaux phosphorés atteint $99 \pm 0,6 \%$.
- 11) Le procédé est caractérisé en ce que le temps de séjour des cristaux dans le réacteur est de l'ordre de $5 \pm 0,4$ minutes.
- 12) Le procédé conformément à la revendication 1) comprend deux étapes supplémentaires:
 - a. Séparation mécanique préalable des cristaux formés à partir d'effluents traités par passage dans une unité de séparation des cristaux où l'outil de séparation peut être un hydro-cyclone, par centrifugation ou filtration.
 - b. Granulation des cristaux séparés via un tambour rotatif.

- 13) Le procédé conformément aux revendications 1) et 12) où l'unité de séparation des cristaux est un décanteur centrifuge horizontal à vis convoyeuse et fonctionne en mode continue. La vitesse relative de centrifugation est de 700 ± 100 g.
- 14) Le procédé conformément à la revendication 1), 12) et 13) est caractérisé en ce que la vitesse relative de centrifugation doit être ajustée en fonction des variations à l'alimentation.
- 15) Le procédé conformément à la revendication 1) et 12) est caractérisé en ce que l'enrobage des cristaux soit fait dans un tambour rotatif.
- 16) Le procédé conformément à la revendication 1), 12) et 15) est caractérisé en ce que la vitesse du tambour rotatif est de l'ordre de 17 ± 3 tours/min, permettant l'agglomération des cristaux sous forme de grains de taille moyenne égale à $1,25 \pm 0,25$ mm.
- 17) Le séchage simultané des grains enrobés est assuré dans le tambour rotatif avec de l'air sec.
- 18) Le procédé conformément à la revendication 1) et 12) est caractérisé en ce que les grains soit récupérés et classés selon la taille par un système de tamisage à vibration. Les grains de petites tailles sont retournés au tambour rotatif.
- 19) Un dispositif pour l'élimination du phosphore et/ou d'Azote à partir des effluents des installations de productions des engrais, Formé de 3 compartiments :
- a. Un Réacteur de forme cylindro-conique tronquée.
 - b. Un décanteur centrifuge
 - c. Un Tambour rotatif lié à un système de Tamis Vibratoire.
- 20) Le dispositif conformément à la revendication 19) est caractérisé en ce que le réacteur est de géométrie cylindro-conique tronqué.
- 21) Le dispositif conformément à la revendication 19) et 20) est caractérisé en ce que le réacteur comprenant 4 sections verticales au Maximum, de forme cylindro-conique

tronquée, superposées, de largeur croissante, et numérotées de A à D (du bas vers le haut). La forme conique tronquée minimise le frottement de la solution contre la paroi du réacteur (effet de paroi), diminue la pression, cela permet une bonne performance en agitation et en précipitation.

- 22) Le dispositif conformément à la revendication 19), 20) et 21) est caractérisé en ce que la partie conique tronquée des sections est inclinée vers l'extérieur d'un angle de $55 \pm 5^\circ$.
- 23) Le dispositif conformément à la revendication 19), 21), 22) est caractérisé en ce que le rapport de la largeur des parties cylindriques des sections A/B, B/C est $\leq 0,6$.
- 24) Le dispositif conformément à la revendication 19), 20), 21) est caractérisé en ce que le rapport de la largeur des parties cylindriques des sections A/D est $\leq 0,1$.
- 25) Le dispositif conformément à la revendication 19), est caractérisé en ce qu'une pompe doseuse permettant l'ajout du NaOH et installé sur la section A de la cuve.
- 26) Le dispositif conformément à la revendication 19), est caractérisé en ce que l'entrée principale de l'air comprimé est située au niveau de la base de la section A de la cuve.
- 27) Le dispositif conformément à la revendication 19), est caractérisé en ce que les systèmes d'agitation secondaire, avec l'air comprimé sont situés au niveau de la paroi conique tronquée des sections B, C et D de la cuve et orientés horizontalement.
- 28) Le dispositif conformément à la revendication 19) et 25) est caractérisé en ce que le débit du flux d'air comprimé dans chaque section est ajusté par un système de contrôle de pression.
- 29) Le dispositif conformément à la revendication 19) est caractérisé en ce que l'évolution des propriétés physiques des cristaux (diamètre et concentration) dans la solution sont suivies en temps réel (acquisition toutes les 5 secondes) par un système granulométrique branché à une pompe péristaltique, permettant la circulation en mode continu de la solution cristalline entre la cuve et le système granulométrique.

- 30) Le dispositif conformément à la revendication 19) et 27) est caractérisé en ce que le système granulométrique et sa pompe d'alimentation sont installés sur la section B de la cuve.
- 31) Le dispositif conformément à la revendication 18) est caractérisé en ce que une pompe péristaltique est installée sur la section A et permettant le convoie de la solution cristalline vers le décanteur centrifuge à vis.

Tableau1 : caractéristique des effluents bruts de l'installation de productions d'engrais phosphorés :

Élément	Concentrations
Orthophosphate mg/L	964,3
Ion ammonium mg/L	43,67
Mg mg/L	4998,6
Ca mg/L	8657,28
HCO_3^- mg/L	366
Conductivité ms/cm	70,8
pH	3,06

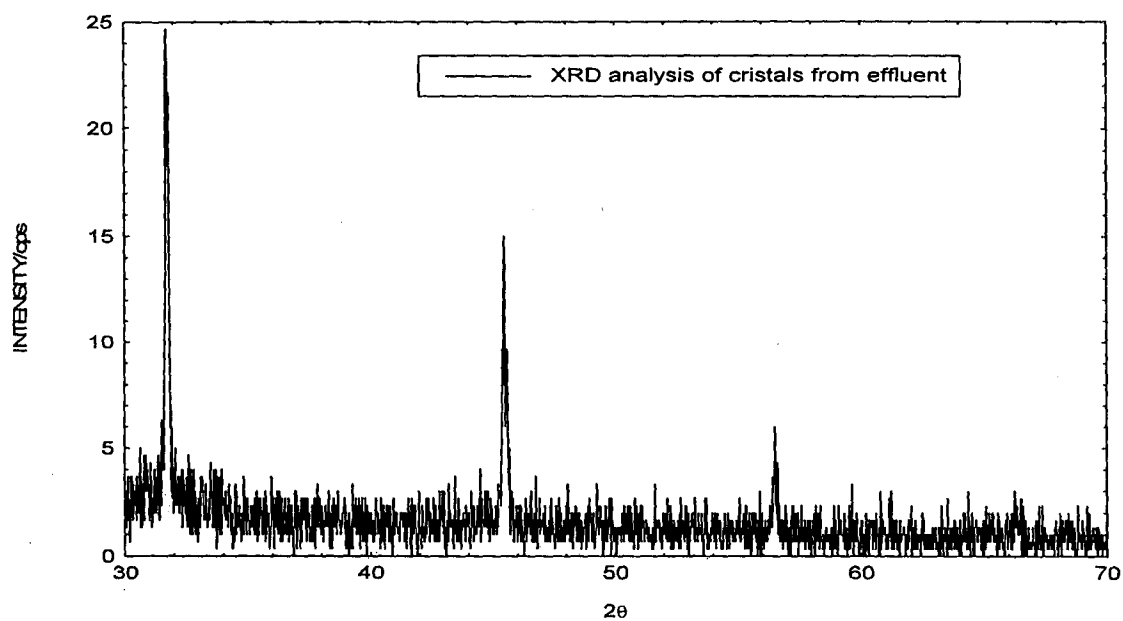


Fig1. Diagramme de diffraction des rayons X des cristaux récupérés

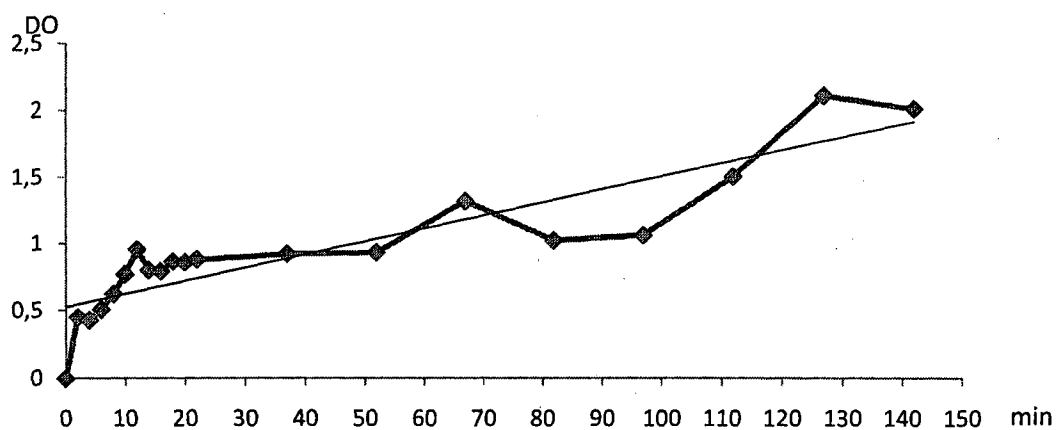


Fig2. Evolution de la DO de la solution de la réaction en fonction du temps

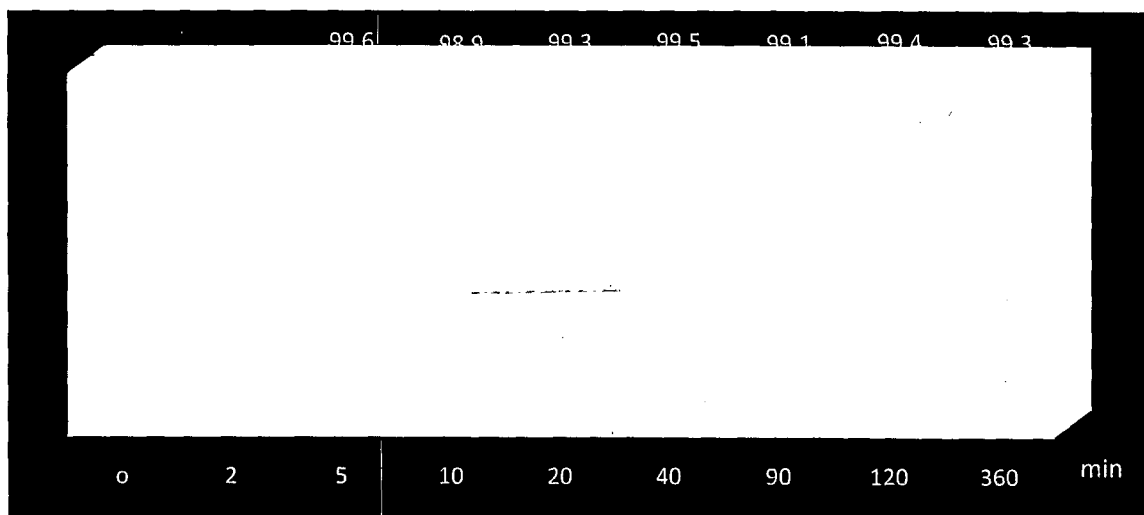


Fig3. Taux de recyclage du P en fonction du temps

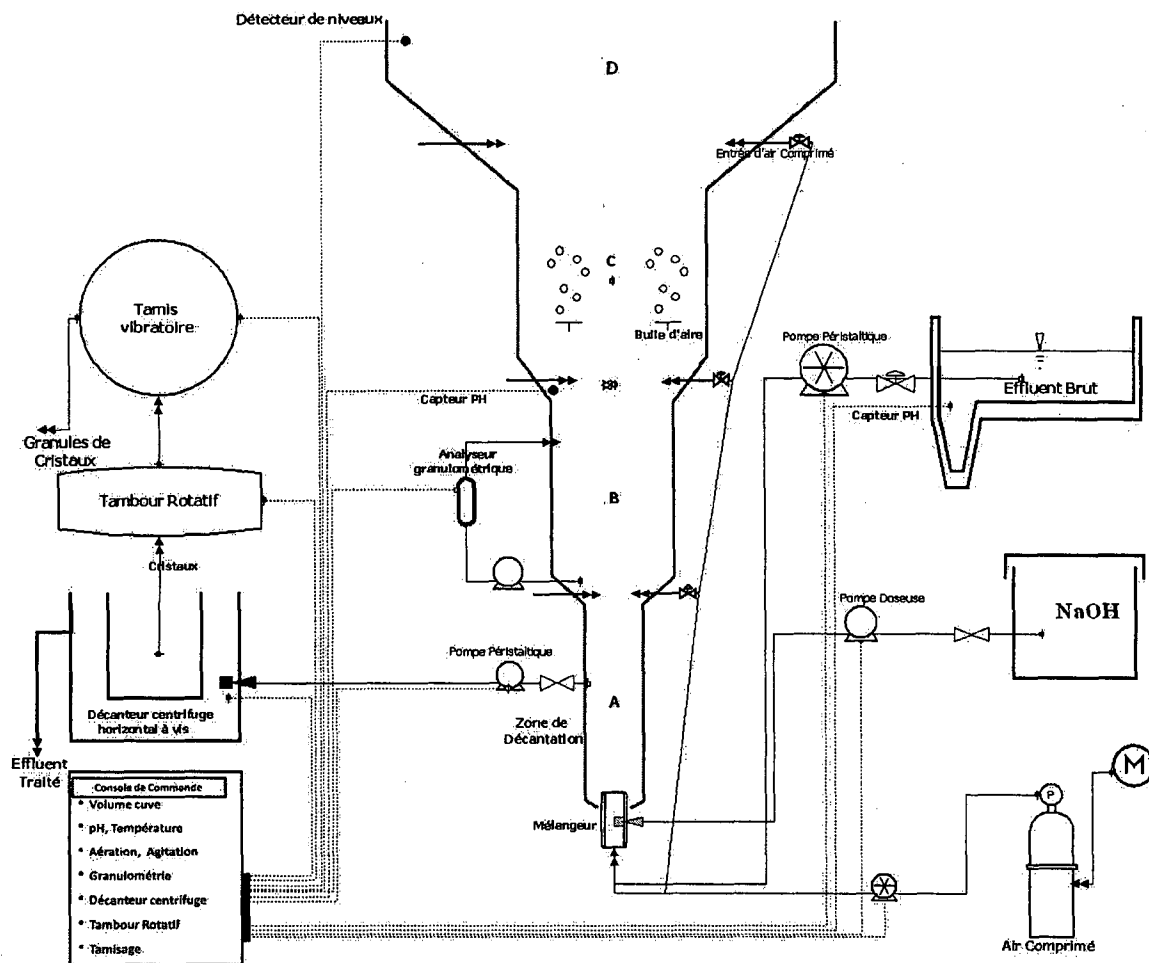


Fig4. Schéma de l'appareil de déphosphoration des effluents des installations de production des engrais

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/MA2012/000001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C02F1/52 C02F1/66
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10 235374 A (KITAKIYUUSHIYUUSHI) 8 September 1998 (1998-09-08) paragraph [0003] paragraph [0013] - paragraph [0015]; figures 2,4,5	1-31
Y	JP 10 113673 A (SOMIYA ISAO; TSUNO HIROSHI; MAEZAWA KOGYO) 6 May 1998 (1998-05-06) abstract; figure 1	1-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2012

Date of mailing of the international search report

09/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glod, Guy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/MA2012/000001

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10235374	A	08-09-1998	NONE	

JP 10113673	A	06-05-1998	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/MA2012/000001

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C02F1/52 C02F1/66
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 10 235374 A (KITAKIYUUSHIYUUSHI) 8 septembre 1998 (1998-09-08) alinéa [0003] alinéa [0013] - alinéa [0015]; figures 2,4,5	1-31
Y	JP 10 113673 A (SOMIYA ISAO; TSUNO HIROSHI; MAEZAWA KOGYO) 6 mai 1998 (1998-05-06) abrégé; figure 1	1-31



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juin 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/07/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glod, Guy

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/MA2012/000001

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)