



Déphosphatation des eaux usées par filtres plantés garnis de phosphorites

Recommandations pour le développement de la filière

Irstea – centre de Lyon
UR MALY

www.irstea.fr



Janvier 2012

Coordination : P. Molle

Auteurs :

Irstea - Lyon

**Pascal Molle,
Najatte Harouiya
Stéphanie Prost-Boucle**

**coordinateur du programme de
recherche**

IRCELyon

Catherine Morlay

SINT

Dirk Esser

Suez Environnement

**Samuel Martin
Sophie Besnault**

Sommaire :

1. Préambule	6
2. Introduction	7
2.1. Problématique phosphore et filtres plantés de roseaux	7
2.1.1. Assimilation végétale	8
2.1.2. intensification des procédés	9
2.1.3. usage de matériaux spécifiques	11
2.2. Mécanismes mis en jeu	14
2.2.1. adsorption	14
2.2.2. précipitation	14
2.3. intérêt de la filière	14
2.4. analyse environnementale	15
3. Les phosphorites	17
3.1. Composition	17
3.2. Caractérisation des phosphorites	18
3.2.1. Caractéristiques physiques	18
3.2.2. Composition minéralogique:	19
3.2.3. Composition chimique:	19
3.2.4. observation microscopique	20
3.3. Méthodes d'évaluation	20
3.3.1. Cinétiques de rétention	20
3.4. Qualité de phosphorite et critères de choix	23
3.4.1. Caractéristiques des phosphorites	23
3.4.2. Critères de choix	24
4. Dimensionnement du filtre déphosphatant	30
4.1. Place dans la filière de traitement	30
4.1.1. Filière de traitement de type « filtres plantés de roseaux »	30
4.2. Dimensionnement du filtre à écoulement horizontal	32
4.2.1. Hydraulique	32
4.2.2. Temps de séjour	34
5. Maintenance	37
5.1. Ecoulement	37
5.2. Développement végétal, faucardage	38
5.3. Remplacement de la phosphorite	40
5.3.1. Durée de vie	40
5.3.2. facilité de maintenance	41
6. Conclusions	43
 Bibliographie	 44

1. Préambule

La rétention des orthophosphates par filtres plantés de roseaux garnis de phosphorite est issue des recherches menées par Irstea de Lyon (à l'époque Cemagref) depuis l'année 2000. Menées initialement en laboratoire, ces recherches ont été développées par la suite à une échelle de pilotes et de taille réelle grâce à un projet financé dans le cadre du programme Rhodanos du pôle de compétitivité Axelera de la région Rhône Alpes. Ce projet coordonné par Irstea a été mené en collaboration avec plusieurs partenaires que sont le laboratoire IRCE Lyon du CNRS, Suez-Environnement et la société SINT.

Ce document se veut une synthèse de l'ensemble des connaissances acquises sur la problématique de la déphosphatation par phosphorite appliquée aux petites et moyennes collectivités. Il a pour objectif de guider les maîtres d'œuvres, les collectivités et les décideurs dans la mise en place de telles filières d'assainissement. Les recommandations et suggestions contenues dans ce document sont susceptibles d'évoluer en fonction des avancées techniques, des retours d'expériences et des recherches relatives à la déphosphatation par phosphorites. Ce document ne veut pas freiner l'évolution technique qui pourrait être faite avec l'expérience sur ce type d'ouvrage, mais donner les clefs de compréhension pour pouvoir juger de leur pertinence.

Ce document a par conséquent vocation à être mis à jour dans le temps avec l'évolution des connaissances. Cette version a été résumée dans un article plus synthétique (Molle et al., 2011).

2. Introduction

2.1. Problématique phosphore et filtres plantés de roseaux

Parmi les procédés de traitement des eaux usées des petites collectivités, les filtres plantés de roseaux ont connu un essor considérable depuis la fin des années 1990. Issue de recherches menées par Irstea (Cemagref) dès les années 1980 (Liénard, 1987), cette filière a abouti à une conception à 2 étages de filtres à écoulement vertical dont les règles de dimensionnement et les performances associées ont été évaluées (Molle et al., 2005a) et présentées dans un guide de prescriptions techniques (Agence de l'eau RMC, 2005). Il permet d'encadrer sa mise en œuvre sans pour autant la figer en terme de dimensionnement.

La spécificité de la filière française réside en l'alimentation des filtres du premier étage directement par des eaux usées brutes permettant une gestion aisée des boues. En effet, déposées en surface des filtres, ces boues sont minéralisées dans le temps et leur évacuation ne se fait qu'après une 15^{aine} d'années. La robustesse des filtres dimensionnés à 2m²/équivalent-habitant (EqH), tant pour les surcharges organiques estivales (Boutin et al., 2010), que pour les surcharges hydrauliques (temps de pluie, Molle et al., 2006)) a également contribué à son succès actuel pour les petites collectivités. Si les niveaux de rejet sont excellents en ce qui concerne la pollution carbonée (< 90 mg/l de demande chimique en oxygène (DCO), < 15 mg/l de matière en suspension (MES)) et la nitrification (< 8 mg/l d'azote Kjeldhal (NK)), les performances en terme de rétention du phosphore sont minimales sur le long terme (≈ 20%) et insuffisantes pour des rejets dans des zones sensibles à l'eutrophisation.

A l'origine, l'eutrophisation désigne l'évolution qui accompagne le vieillissement d'un milieu aquatique de l'état oligotrophe (peu nourri) à l'état eutrophe (bien nourri). En raison de l'intensification et de la diversification de l'activité humaine, ces nutriments constituent un véritable engrais pour les plantes aquatiques. Cela se manifeste par la prolifération excessive de végétaux dont la respiration nocturne puis la décomposition provoquent une diminution notable de la teneur en oxygène dans les eaux. Il s'en suit, entre autres, une diversité animale et végétale amoindrie et des pertes d'usages touchant de nombreux intérêts économiques, voire vitaux (alimentation en eau potable, loisirs, usage industriel, agricoles...).

Pour lutter efficacement contre l'eutrophisation, outre l'indispensable réduction à la source, il est nécessaire de savoir quel est le rôle de chaque élément dans le processus et dépolluer en conséquence au niveau des rejets. Les travaux de Barroin (1999, 2003...), à ce sujet, illustrent clairement l'importance d'agir efficacement sur le phosphore. Il est, en conditions naturelles, le premier nutriment à faire défaut pour assurer la synthèse cellulaire. Lors de pollutions excessives en phosphore, une carence en azote peut apparaître, stimulant la production de cyanobactéries capables de fixer l'azote moléculaire dissous provenant d'une réserve quasi inépuisable : l'atmosphère. Le phosphore déclenche donc parfois la prolifération de cyanobactéries capables de combler un manque (momentané) d'azote. Les cyanobactéries, de forte toxicité,

empêchent leurs prédateurs de les consommer. Leur prédominance amplifie la dégradation du réseau trophique, et permet par la même occasion de libérer les phosphates piégés dans les sédiments, par réduction des composés du fer. Barroin (2003) montre alors que « *le phosphore est bien le facteur limitant, mais aussi le facteur de maîtrise puisque c'est en agissant sur lui qu'il est possible d'augmenter ou de réduire les proliférations algales* ».

Les petites agglomérations se trouvent alors confrontées à des problèmes technico-économiques pour faire face à des contraintes de rejet fréquemment autour de 2 voir 1 mg/l en phosphore en zone sensibles à l'eutrophisation. Les exigences sur les niveaux de rejet en P peuvent même aller jusqu'à 0,5 mgP/l en tête de bassin versant lorsque le milieu a un faible débit notamment en période d'étiage. Parmi les procédés d'épuration extensifs, seul le lagunage naturel (Racault, 1997) permet d'atteindre des abattements en P de l'ordre de 60%, ce qui reste insuffisant vis à vis des exigences réglementaires. De surcroît, sachant que ces performances sont essentiellement liées à la précipitation par élévation du pH des eaux et à l'absorption par le phytoplancton dont la croissance est maximale en été, on réalise l'ampleur de la tâche pour mettre au point des filières de traitement fiables et efficaces en toutes circonstances.

Dès lors, de nombreuses études ont été menées pour définir une filière de déphosphatation stable et efficace par des systèmes extensifs. Dans les procédés de type "marais artificiels" (constructed wetlands, en anglais), le phosphore réagit avec l'ensemble des constituants du système. Ces processus peuvent être abiotiques (sédimentation, filtration, adsorption, précipitation ...) ou biotiques (assimilation végétale, par le plancton, le périphyton (ensemble de la flore et de la faune qui se développe à la surface des substrats immergés) ou les micro-organismes). Il n'est pas possible de compter sur une déphosphatation liée à une accumulation du P dans la matière organique car, compte tenu de l'espérance de vie des systèmes (> 15 ans), la minéralisation de la matière organique se traduit par un relargage des formes particulières du phosphore sous forme mobile. Par conséquent, les différentes approches recherchées pour accroître la rétention du P sont majoritairement axées sur

- l'usage de végétaux spécifiques,
- l'intensification des procédés
- l'usage de matériaux spécifiques.

2.1.1. Assimilation végétale

Tous les végétaux assimilent des phosphates pour leur croissance et leur reproduction. Ils sont prélevés par les racines et proviennent soit de la solution soit de la phase solide du sol. Ces nutriments sont stockés dans les différentes parties de la plante (rhizomes, tiges, feuilles...) dont seule la partie aérienne peut être faucardée et, par conséquent, est d'importance pour l'exportation du P. L'intérêt est alors d'utiliser des végétaux à forte production de biomasse étant donné que le taux de P dans les tissus végétaux ne varie pas considérablement entre les espèces végétales. Par exemple, Tanner (1996) présente des taux, pour différentes espèces végétales aquatiques, compris entre 1 – 4

et 2 – 8 mgP/g de biomasse sèche pour respectivement la partie aérienne et la partie souterraine. L'exportation est donc limitée compte tenu du fait que le P retenu dans la partie souterraine sera remis en solution lors de la décomposition des rhizomes. De plus, la quantité de P dans la partie aérienne varie au cours de la saison. Elle atteint un maximum en période estivale, comme réserve en nutriments, et une part retourne dans la partie souterraine lors de la sénescence des feuilles pour nourrir les rhizomes en période hivernale.

En ce qui concerne les macrophytes de type émergents (phragmites, typha ...) l'exportation qui peut être faite en fauchant les végétaux varie entre 30 et 150 kgP/ha/an suivant les végétaux (IWA, 2000). L'utilisation de jacinthes d'eau (*Eichhornia crassipes*) permet des exportations supérieures de l'ordre de 350 kg/ha/an. D'autres techniques extensives sont également développées utilisant des végétaux différents comme les Saules (3 à 11 kgP/ha/an suivant les sources (Larson, 2003 ; LIFE, 2001)) ou les bambous (250 kg/ha/an). Compter uniquement sur les végétaux pour l'exportation du P requiert donc des surfaces par EqH non négligeables. Sur la base d'un rejet de 2,2 g P/EqH/jour, les surfaces nécessaires à mettre en place pour respecter un rejet de 2 mgP/l sont présentées dans la Figure 1.

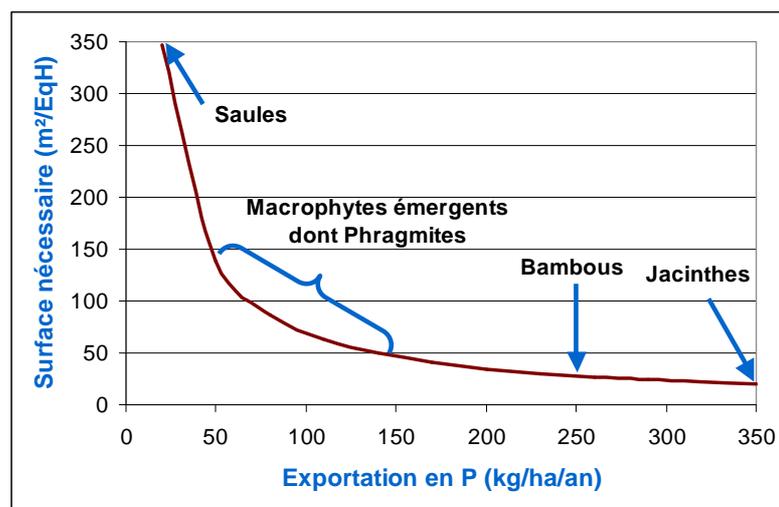


Figure 1 : Surface requise par EqH pour une rétention du P par les végétaux.

De plus, à l'échelle de l'année et de la journée, l'assimilation végétale ne variant pas de manière coordonnée aux variations des flux à traiter, on réalise le rôle subalterne des végétaux dans l'exportation du phosphore si l'on veut utiliser des surfaces réduites pour le traitement.

2.1.2. intensification des procédés

Face à la pression foncière, et par conséquent à la difficulté de mettre en place des systèmes gourmands en surface, des études ont été menées pour associer des techniques intensives de déphosphatation aux procédés extensifs.

L'une des solutions privilégiée est de mettre en place une déphosphatation physico-chimique au sein d'une filière de filtres plantés de roseaux. L'objectif est de former des

précipités phosphatés par ajouts de sels métalliques (à base d'aluminium ou de fer), de CaO ou de Ca(OH)₂. Une étape de séparation doit alors être envisagée par la suite.

L'intérêt des filtres plantés de roseaux est, comme leur nom l'indique, leur pouvoir filtrant, permettant alors une séparation aisée des polluants particulaires. Le choix de l'emplacement du dispositif d'ajout de réactifs va être déterminant en terme de maintenance et d'efficacité de la rétention. La filtration des boues produites ne peut raisonnablement se faire sur un deuxième étage de traitement classique garnie de sable en surface en raison des risques de colmatage occasionnés par les boues phosphatées. Par conséquent, les alternatives envisagées sont de placer l'étape de précipitation soit :

- en tête de station, permettant de ne pas complexifier la filière au détriment d'un ajout plus important de réactif (pour prendre en compte la co-précipitation d'hydroxydes de fer carbonatés et des MES par exemple).
- Sur des eaux sorties du premier ou deuxième étage recirculées en tête de station pour une filtration sur le premier étage de traitement.

Les expériences menées, en terme de déphosphatation physico-chimique en association avec la filière classique de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (Esser et al., 2004 ; Boucher, 2007), bien qu'assez faibles, montrent, en utilisant du chlorure ferrique en tête du premier étage, que :

- le ratio optimum Fe/P est compris entre 2,4 et 4,5 pour des eaux usées brutes (supérieur à 1,3 pour les eaux traitées sortant du 1er étage).
- la rétention n'est pas efficace, voire négative en temps de pluie, en raison du relargage de P accumulé dans les boues et le matériau filtrant.
- le respect de 2 mg P/l n'est pas tenable avec une précipitation sur une filière FPR classique.

Si la rétention et l'accumulation de P dans les boues est effectivement observée, des relargages fréquents ne permettent pas de fiabiliser le traitement et de respecter de manière fiable des niveaux de rejets bas. Même si le traitement reste globalement aérobie au sein des filtres, des zones de boues passent vraisemblablement en condition anoxique (absence d'oxygène dissous) voir anaérobie conduisant à un relargage du P par réduction du Fer ferrique en fer ferreux. La charge reçue par le filtre (dimensionnement du filtre), la qualité des boues (boues primaires, secondaire) et l'état d'oxydation de l'eau arrivant sur le filtre sont des paramètres qui doivent influencer la stabilité du précipité. Il conviendrait d'étudier ces paramètres pour mieux appréhender la faisabilité d'une telle filière. Par conséquent, il semble, en l'état actuel des connaissances, qu'une étape de séparation spécifique avec évacuation des boues soit nécessaire dans le cas d'une utilisation de chlorure ferrique, sur une filière classique

de filtre plantés de roseaux, comme réalisé classiquement lors d'une mise en place sur une filière boues activées (cf. FNDAE n°29, Deronzier et al., 2004).

Des voies de recherches à creuser :

Des expériences ont également été menées sur une filière mettant en place une déphosphatation à base de polychlorure d'aluminium en tête de station et rétention des boues dans une fosse toutes eaux (Brix et al., 2005). Cette voie intéressante mériterait des études supplémentaires pour préciser les modalités de mise en œuvre et de fonctionnement pour une récupération des boues sur un premier étage des FPR.

Des constructeurs proposent des filières combinées entre procédés conventionnels (disque biologique, lits bactériens) et filtres plantés en ajoutant une étape de déphosphatation physico-chimique. Le stockage des boues phosphatées sur la filière filtres plantés de roseaux peut, dans ce cas là, être plus intéressant dans la mesure où une partie du traitement est réalisé en tête sur le procédé conventionnel. Il en résulte une demande en oxygène moindre au sein des filtres et peut être une meilleure stabilité du précipité de phosphate de fer. Si le retour d'expérience est léger pour l'instant, cette voie mériterait sans doute d'être étudiée pour en préciser les intérêts et les règles de fonctionnement.

2.1.3. usage de matériaux spécifiques

Une autre voie de rétention du P par filtres plantés de roseaux est de promouvoir une rétention pérenne sur une phase solide par des mécanismes d'adsorption et de précipitation. L'objectif est alors d'utiliser un matériau spécifique comme support granulaire au sein du filtre. L'intérêt est de pouvoir respecter le caractère extensif recherché dans l'élaboration de ces filières. Plusieurs études vont dans ce sens en essayant de trouver des matériaux adéquats pour garantir sur le long terme des niveaux de rejets compatibles avec la réglementation (Zhu et al., 1997 ; Brix et al., 2000 ; Drizo et al., 2002 ; Del Bubba et al., 2003).

Afin de favoriser le contact P/matériau cette technique de déphosphatation est mise en place dans des filtres saturés en eau, comme les filtres plantés à écoulement horizontal (cf. Figure 2), pour lesquels le temps de séjour de l'effluent dans le système est largement supérieur à celui des systèmes non saturés (filtres plantés à écoulement vertical).

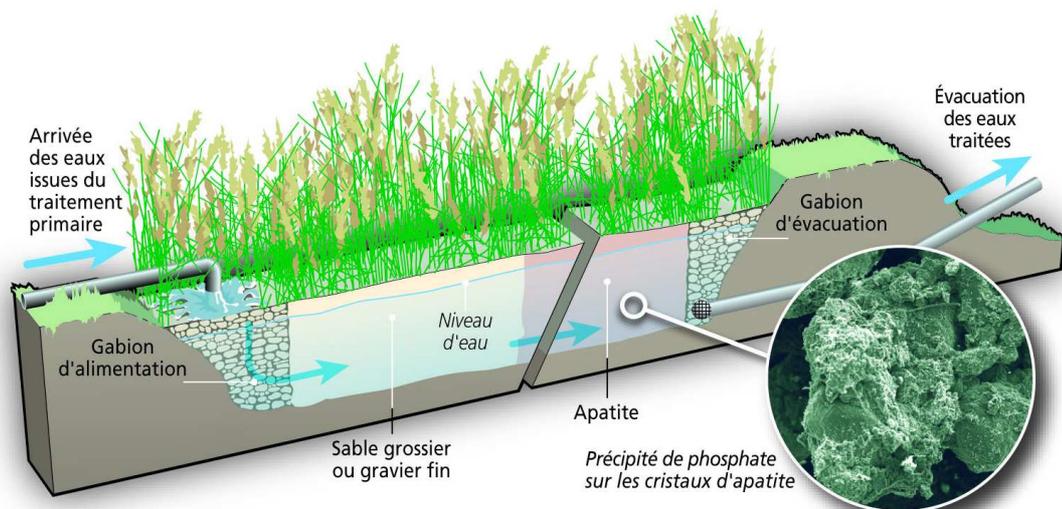


Figure 2 : Schéma d'un filtre à écoulement horizontal. Source Irstea.

L'objectif est alors d'utiliser un matériau ayant d'une part, des propriétés réactionnelles autorisant un respect des normes de rejet en P et, d'autre part, assurant une hydraulique pérenne du milieu. Cette partie va être détaillée dans la suite du document compte tenu de l'intérêt international de cette méthode de déphosphatation appliquée au filtres plantés de roseaux.

De nombreux matériaux ont été testés contenant soit de l'aluminium (Drizo et al., 1999), des hydroxydes de fer (cendres de hauts fourneaux (Drizo et al., 1999, 2006 ; Shilton et al., 2006); magnétite (Karapinar et al., 2004)) ou des matériaux calcaires (Khadhraoui et al., 2002 ; Adam et al., 2006 ; Del bubba et al., 2003 ; Brix et al., 2000 ; Molle et al., 2003). Une présentation non exhaustive de différents matériaux testés, issue d'expérimentations non homogènes les unes par rapport aux autres, peut être visualisée dans le Tableau 1 (voir Vohla et al., 2009 pour une synthèse).

Matériaux	Capacité de rétention	Source
Hydroxyde d'aluminium		
Bauxite	0,6 g/kg	Molle, 2000
	0,35 g/kg	Drizo et al., 1999
Hydroxyde de fer		
Ferrosorp	8g/kg (relargage en anaérobie)	Molle, 2003
Matériaux à base de calcium		
Calcite	10,2 g/kg (dépend de l'équilibre calco-carbonique)	Molle et al., 2003
Sable calcaire (70 mg Ca/g de sable)	0,26 g/kg	Del Bubba et al., 2003
Béton concassé	2,5g/kg	Molle et al., 2003
Phosphorites	> 13,9 g/kg	Molle et al., 2005
Matériaux divers		
Filtralite P	1,4g/kg	Molle 2000
	2,5 g/kg	Adam et al., 2007
Cendre de hauts fourneaux	2,2 g/kg	Drizo et al., 2006
	1,3 g/kg	Shilton et al., 2006
Pouzzolane	0,76 g/kg	Molle 2000
Zéolite	0,26 – 1 g/kg	Molle 2000 – Drizo 1999

Tableau 1 : Capacité de rétention de différents matériaux

Cependant la capacité maximale d'adsorption n'est pas le seul critère pour le choix d'un matériau. Les cinétiques de rétention et les limites de concentrations résiduelles sont également d'importance. L'ensemble de ces critères a conduit Irstea de Lyon à privilégier l'utilisation de phosphorite comme matériau déphosphatant (Molle et al., 2005b). Ce choix a été fait au regard des cinétiques réactionnelles, des capacités de rétention ainsi que des conditions de fonctionnement (stabilité physique et chimique du matériau, incidence sur la qualité physico-chimique des eaux ...). La suite du document s'attachera par conséquent à détailler les performances attendues des phosphorites pour la déphosphatation des eaux usées domestiques.

2.2. Mécanismes mis en jeu

On peut considérer deux grands types d'interactions entre la phase solide du filtre et un élément dissous dans la phase liquide: l'adsorption/désorption et la précipitation/dissolution. La distinction entre ces deux mécanismes n'est pas toujours aisée à établir d'un point de vue moléculaire. Dans le cadre des travaux effectués sur la rétention du P par des matériaux contenant de l'apatite, la plupart des études ont montré que ces deux mécanismes sont (Jang and Kang, 2002; Molle et al., 2005; Bellier et al., 2006) concomitants mais à des vitesses réactionnelles différentes et des temps différents.

2.2.1. adsorption

L'adsorption relève d'un phénomène de surface. Les ions et molécules adsorbés ne deviennent en aucun cas partie intégrante de la structure du solide sur lequel ils viennent s'adsorber. Le terme "adsorption" ne précise pas la nature de la réaction entre le constituant adsorbé et la phase solide. Suivant la nature de la réaction d'adsorption et la proximité du contact entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante, on fera une distinction entre adsorption spécifique (liaisons de type ionique ou covalent) et non-spécifique (liaisons essentiellement de type électrostatique). La rétention sera plus difficilement remobilisable dans le premier cas.

2.2.2. précipitation

La précipitation peut être définie comme l'accumulation d'une substance formant une nouvelle phase solide tridimensionnelle. La précipitation nécessite, en premier lieu, la formation d'un germe de nucléation stable. Ces germes peuvent se former par collisions de réactants dans la solution (nucléation homogène), ou par adsorption et formation de germes à la surface d'un solide (nucléation hétérogène). Dans les sols, et donc dans les filtres, la précipitation homogène est une exception car les matériaux vont servir de catalyseur en abaissant l'énergie d'activation nécessaire pour la nucléation. Dans ce contexte, l'intérêt de l'apatite résulte de sa nature, dans le sens où, étant de même nature que le précipité que l'on souhaite former (phosphate de calcium) la précipitation de surface sera fortement favorisée.

2.3. intérêt de la filière

L'intérêt suscité par le développement d'une filière déphosphatante utilisant des phosphorites (matériaux de phosphates de calcium naturels) est lié à plusieurs paramètres :

- Les cinétiques de rétention. Les mesures effectuées au laboratoire se sont révélées très intéressantes en terme de cinétique, autorisant la mise en œuvre de filières « compactes » avec des surface de l'ordre de 0,5 m²/EqH.
- La réutilisation. Le fait d'enrichir en P un matériau naturel phosphaté, utilisé dans la production d'engrais phosphatés ou en application directe en plein champ, permet d'entrevoir une valorisation in fine du P des eaux usées vers l'agriculture. Si la mise en œuvre d'une valorisation en application directe demande encore

a être précisée, peu de matériaux testés pour cette application comportent cet avantage.

2.4. analyse environnementale

L'utilisation de phosphorites comporte un inconvénient lié à l'accélération de l'utilisation de matière première dont la pénurie pourrait arriver d'ici une centaine d'année. Deux paramètres peuvent venir nuancer cet inconvénient. En premier lieu, cette accélération de la ressource en phosphates naturels est légèrement contrebalancé par la récupération de phosphore des eaux usées. Surtout, l'utilisation de phosphates naturels pour la déphosphatation des eaux usées (10-30 milliers de tonnes/an) n'est sans commune mesure avec la production de phosphates naturels pour la production d'engrais ou d'acide phosphorique (>145 millions de tonnes par an). Cependant, afin d'évaluer l'intérêt environnemental de cette filière, une analyse de son impact a été réalisée grâce à une Analyse de Cycle de Vie (ACV). L'ACV permet d'évaluer les impacts environnementaux d'un système et les dommages dans différentes catégories engendrés par ces impacts. La méthode ACV permet également de comparer les impacts de deux systèmes. L'impact du filtre tertiaire garni de phosphorites a donc été comparé à l'impact d'une autre solution envisageable pour la déphosphatation : la déphosphatation physico-chimique avec utilisation de chlorure ferrique.

Pour toutes les catégories d'impact étudiées (Epuisement des ressources, eutrophisation, réchauffement planétaire, destruction de la couche d'ozone et écotoxicité aquatique) excepté l'eutrophisation qui est similaire dans les deux cas, l'utilisation de chlorure ferrique s'est avérée plus impactante que celle du filtre garni de phosphorites.

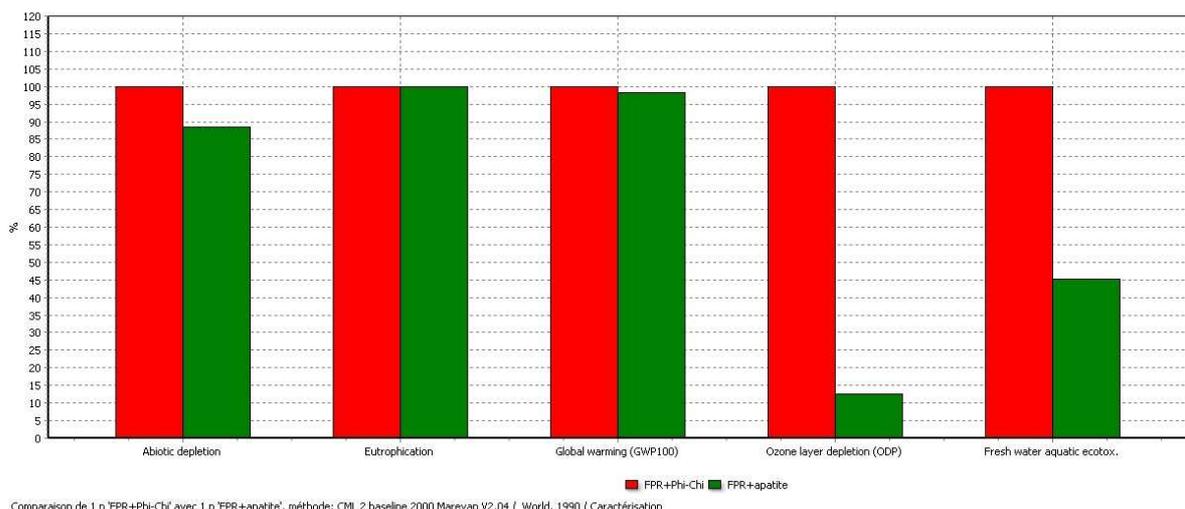


Figure 3 : Comparaison du filtre tertiaire garni de phosphorite à une précipitation tertiaire au FeCl_3 sur 5 catégories choisies d'impact environnemental.

Un des points qui s'est avéré déterminant dans cette réduction d'impact environnemental est la réduction du transport de réactifs, qui n'a lieu qu'une seule fois lors de l'installation de la phosphorite sur site, par rapport à une recharge régulière du stock de réactif en déphosphatation physico-chimique classique.

Une hypothèse importante a été de considérer que la phosphorite utilisée dans le filtre est ensuite valorisée comme matière première dans une usine de fabrication d'engrais. Cette hypothèse a été évaluée par une comparaison avec l'impact d'un filtre garni de phosphorite sans réutilisation de l'apatite. L'impact de la réutilisation n'est significatif qu'au niveau de l'épuisement des ressources qui sera limité si l'apatite est réutilisée comme matière première.

Le filtre garni de phosphorite peut également être utilisé en adsorption avec une surface plus petite de filtre et un renouvellement plus fréquent du garnissage de phosphorite. Cette solution ne présente quasiment aucune différence au niveau de l'impact environnemental, mais se traduit plutôt sur un impact réduit sur l'occupation (foncière) du sol.

3. Les phosphorites

3.1. Composition

Les phosphorites sont des matériaux naturels riches en apatite. Les apatites sont des phosphates de calcium. Elles représentent la variété la plus abondantes des phosphates calciques et leur formule générale est $Me_5(XO_4)_3(Y)$ où Me est un cation (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ...), XO_4 un oxyanion (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ...) et Y un anion (F^- , Cl^- , OH^- ...). L'apatite de référence est la fluorapatite de formule $Ca_5(PO_4)_3F$ dans laquelle le fluor peut être remplacé par l'ion OH^- ou Cl^- pour donner respectivement l'hydroxyapatite et la chloroapatite.

Dans la nature les apatites existent sous deux formes physiques et se différencient suivant leur milieu de formation. Les apatites des roches ignées et métamorphiques sont essentiellement des fluoroapatites parfaitement cristallisées. En revanche, les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et diffèrent considérablement des apatites des roches ignées, principalement parce qu'elles sont carbonatées (dahllites et francolites). Grâce à leur structure particulière, les apatites admettent dans leur réseau cristallin un grand nombre d'éléments (Kreidler et Hummel, 1970; McConnel, 1973; Elliott, 1994). Un exemple de substitutions possibles dans la structure de l'apatite est présenté par le tableau ci-dessous :

Me	XO4	Y
Ca^{2+}	PO_4^{3-}	F^-
Al^{3+}	SiO_4^{4-}	OH^-
Na^+	CO_3^{2-}	Cl^-
Cd^{2+}	SO_4^{2-}	Br^-
Pb^{2+}	AsO_4^{3-}	I^-

Tableau 2 : Exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique.

Par conséquent, un grand nombre de type d'apatites existe dont les propriétés minéralogiques, physiques et chimiques diffèrent.

Les principaux gisements de phosphates (Figure 4) sont localisés en Afrique du Nord (Maroc, Algérie et Tunisie), aux USA, en Chine et en Russie. La plupart de ces gisements sédimentaires de phosphorites contiennent des apatites carbonatées associés à d'autres minéraux secondaires phosphatés (formés par lessivage) et non phosphatés (quartz, argiles, calcite et dolomite) représentés par la gangue ; la matière qui enveloppe l'apatite.



Figure 4 : Gisements économiques et potentiellement économiques de phosphates du monde (source FAO, 2004)

3.2. Caractérisation des phosphorites.

Le choix du matériau doit présenter à la fois des intérêts en terme de rétention du phosphore (cinétique de rétention) ainsi qu'en terme d'hydraulique (granulométrie) pour le bon fonctionnement du filtre déphosphatant. La justification du choix du matériau par le constructeur doit se baser en premier lieu sur une caractérisation physique, chimique et minéralogique telle que :

- Les propriétés physiques: granulométrie, porosité et conductivité hydraulique.
- La composition minéralogique: teneurs relatives d'espèces minérales présentes (apatite et minéraux de la gangue).
- La composition chimique: quantités relatives au éléments chimiques présents dans la matériau (majeurs et traces).

Les méthodes de caractérisation sont présentées si après.

3.2.1. Caractéristiques physiques

- La granulométrie

Elle est déterminée par tamisage, par une superposition de tamis de tailles décroissantes selon la norme NF-EN 933-1. Les paramètres tels que le d_{10} , d_{60} , le pourcentage de fines ($<63\mu\text{m}$) et le coefficient d'uniformité ($CU=d_{60}/d_{10}$) sont à préciser.

- La porosité

La porosité des matériaux a une influence sur la perméabilité et le temps de séjour de l'eau au sein du milieu. Elle doit donc être déterminée, notamment, pour calculer le volume de matériau nécessaire à mettre en place afin de respecter les temps de séjour déterminés pour une rétention ciblée du phosphore. Elle peut être déterminée

par le biais de mesures de densité des particules et de densité apparente du matériau par la formule suivante :

$$\phi = 1 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_p} \right) \quad \text{Équation 1}$$

Où ϕ est la porosité (%), ρ_{app} la densité apparente du matériau (kg.m^{-3}) et ρ_p la densité des particules (kg.m^{-3}). Suivant la taille et la distribution granulométrique des particules, l'opérateur devra apprécier le nombre de mesure à réaliser pour encadrer la variabilité de la valeur. Trois mesures étant un minimum

- La conductivité hydraulique à saturation.

La conductivité hydraulique à saturation à pour objectif de définir la perméabilité du matériau propre. Elle servira de base de départ dans le dimensionnement hydraulique du filtre, sachant que la matière organique et le développement racinaire réduiront dans le temps cette valeur (cf. paragraphe 4.2.1). Une mesure en laboratoire est nécessaire. Plusieurs méthodes existent dont la plus courante est celle réalisée par un perméamètre de Darcy fonctionnant soit à charge constante, soit à charge variable (Chossat, 2005). Une fois encore les mesures doivent être répétées pour apprécier la variabilité de la valeur.

3.2.2. Composition minéralogique:

La méthode la plus utilisée pour déterminer les caractéristiques minéralogiques des matériaux est la Diffractométrie de Rayon X (DRX). Cette technique permet d'identifier les phases minérales présentes dans un échantillon (préparé en poudre). Dans les gisements d'apatites sédimentaires, le minéral d'apatite est souvent associés à d'autres minéraux tels que la calcite, la dolomite, le quartz et certaines argiles (montmorillonite, illite...) qui forment la gangue. Les résultats d'analyses DRX sont exprimés en % (poids/poids) de chaque minéral et permettent d'évaluer le degré de pureté du matériau analysé.

3.2.3. Composition chimique:

Après la connaissance des phases minéralogiques qui composent le matériau, une analyse des éléments chimiques susceptibles d'être présents est nécessaire. L'évaluation d'un gisement ne peut en aucun cas être basée uniquement sur une simple analyse du % P dans le minerai à cause de la présence de d'autres impuretés phosphatées. La caractérisation chimique permet de quantifier les teneurs en éléments chimiques majeurs et en traces dans un échantillon. Le matériau peut être analysé (après broyage) par:

- **Spectrométrie par fluorescences X:** c'est une méthode d'analyse chimique élémentaire, qui permet de déterminer les concentrations en éléments majeurs. Les résultats sont souvent exprimés en concentrations en oxydes (CaO, P₂O₅, SiO₂ ...).
- **Spectrométrie à plasma inductif ICP (Inductively Coupled Plasma):** cette technique d'analyse repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon. L'ICP-OES consiste à effectuer le dosage des cations majeurs (% poids/poids) en utilisant un spectromètre d'émission optique couplé à plasma inductif. Cependant, pour déterminer la teneurs en éléments traces un autre type d'appareil est utilisé (analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)). Les concentrations des éléments doivent être exprimées en mg/kg. Pour les deux méthodes l'échantillon en poudre est mis en solution par fusion ou par minéralisation avant l'analyse.

La composition chimique du matériau est d'une grande importance car elle permet de déterminer les éléments chimiques qui peuvent influencer les mécanismes de rétention du P par le matériau dans le filtre de traitement ainsi que les éventuelles contraintes que peuvent poser les éléments traces lorsque trop abondants.

3.2.4. observation microscopique

Des observations de surface du matériau avant et après utilisation peuvent être intéressantes pour confirmer les mécanismes de rétention attendus. Les observations montrent l'état et la morphologie de la surface du matériau. Après expérience en laboratoire, les observations permettent d'observer les phases formées à la surface du matériau.

Les observations peuvent être effectuées par un microscope électronique à balayage (MEB) normal ou un MEB environnemental (ESEM) où l'échantillon est analysé dans son état naturel sans préparation préalable. Les deux appareils sont souvent équipés d'un système complet de microanalyse-X (EDS) qui permet de donner la composition chimique des échantillons et des précipités formés.

3.3. Méthodes d'évaluation.

3.3.1. Cinétiques de rétention

Parmi les différentes méthodes d'évaluation, celle consistant à tracer des isothermes d'adsorption est relativement répandue. Il s'agit, en système fermé (batch), de mesurer, en mélangeant une masse connue d'échantillon dans un volume connu d'eau de concentration en P fixée, la disparition du P sur un temps (généralement 24 h) et à température et vitesse d'agitation constantes (Nair et al., 1984). Le P ayant disparu de la solution est supposé alors être adsorbé sur le matériau. Cette méthode a l'avantage d'être rapide mais favorise grandement les mécanismes d'adsorption au regard des temps de contact relativement courts. Les études menées sur matériaux

calcaires ont en effet montré que cette méthode d'évaluation ne permet pas de faire des pronostics de saturation du matériau ou de dimensionnement d'une filière pour du moyen et long terme. De plus, les conditions hydrauliques de ce test, très différentes de celles des filtres saturés, sur-estiment grandement les vitesses de réactions lorsque les cinétiques réactionnelles sont recherchées.

Par conséquent, les tests en réacteur ouvert sont privilégiés pour juger de la capacité d'un matériau à retenir le P. Afin de reproduire les conditions d'écoulement d'un filtre saturé, ils sont généralement réalisés dans une colonne, garnie du matériau à tester, saturée en eau, et alimentée en continu avec une solution synthétique (Figure 5). L'objectif est de mesurer dans le temps l'évolution des cinétiques réactionnelles et l'influence des conditions opératoires (pH, température, charges hydraulique et en phosphore, développement de biomasse ...).

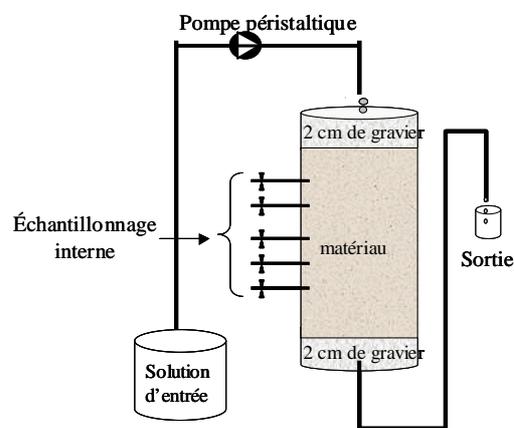


Figure 5 : Représentation schématique des tests en colonne.

Le suivi dans le temps de l'évolution des concentrations de chaque point de prélèvement (entrée, points intermédiaires, sortie) permet de mesurer des cinétiques de rétention et de leur évolution en fonction du degré de saturation du matériau. Pour déterminer les cinétiques utiles pour le dimensionnement du système, il est nécessaire de dépasser la phase initiale d'adsorption. Comme nous le verrons par la suite, la phase d'adsorption peut être plus ou moins importante suivant la qualité du matériau. Typiquement, ce test dure 2-4 mois minimum. Il est donc plus contraignant que le test en système batch mais apporte des informations beaucoup plus riches pour le dimensionnement d'un système devant fonctionner sur le long terme.

Les cinétiques peuvent alors être exprimées selon le modèle $k-C^*$ (Kadlec et Wallace, 2008) reposant sur des hypothèses d'écoulement piston et de cinétiques du premier ordre. Même si les hypothèses d'écoulement ne sont pas parfaitement vérifiées au sein des filtres plantés saturés en eau, il a l'avantage d'être simple et suffisamment fiable

dans un premier temps. Il permet de calculer la concentration d'un polluant en sortie de filtre suivant :

$$\frac{C - C^*}{C_{in} - C^*} = \exp\left(-\frac{kA}{Q}\right) = \exp\left(-\frac{k}{q}\right) \quad \text{Équation 2}$$

Où :

A : surface horizontal du filtre, m²

Q : débit journalier moyen, m³.j⁻¹

q : charge hydraulique (Q/A), m.j⁻¹

k : constante globale de dégradation d'un polluant, m.j⁻¹

C* : concentration bruit de fond (mg.l⁻¹)

C_{in} : concentration d'entrée (mg.l⁻¹)

C : concentration de sortie (mg.l⁻¹)

Afin de comparer l'efficacité de différentes phosphorites (dont la porosité peut varier), il est plus intéressant d'exprimer cette équation non pas en fonction de la surface du filtre, mais du temps de séjour de l'eau au sein du matériau. Elle est alors modifiée pour aboutir à l'Équation 3 :

$$\frac{C - C^*}{C_{in} - C^*} = \exp(-k_v \tau) \quad \text{Équation 3}$$

Où :

k_v est la constante volumique de dégradation (h⁻¹)

τ le temps de séjour au sein du matériau (h)

Le passage d'une constante à l'autre se fait au regard de la hauteur d'eau dans le filtre et la porosité du milieu suivant :

$$k_v = \frac{k}{\varepsilon h} \quad \text{Équation 4}$$

Où :

H est la hauteur d'eau dans le filtre (m)

ε : la porosité (ad.)

La détermination des cinétiques de rétention du P sur la phosphorite se fait alors en ajustant le modèle aux mesures effectuées en colonnes (ou en taille réelle, pour confirmer les résultats). k_v et C* sont des paramètres d'ajustement. La Figure 6 présente un exemple d'ajustement pour la phosphorite AM (cf. chapitre 3.4.1).

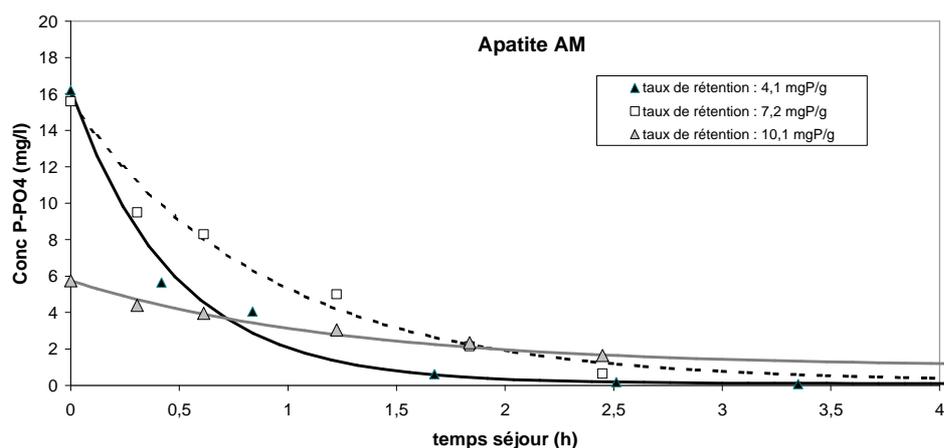


Figure 6 : Ajustement du modèle cinétique pour la phosphorite AM pour différentes concentrations d'entrée et états de saturation.

L'observation de la surface des grains par microscopie électronique (cf. paragraphe 3.2.4) est utile pour mettre en évidence les mécanismes réactionnels et, ainsi, juger de la pertinence du matériau et de ses limites :

- Une rétention par adsorption sera limitée par la saturation des sites réactionnels (court – moyen terme).
- Une rétention par précipitation de surface sera limitée par un colmatage chimique du système (moyen – long terme suivant la granulométrie utilisée).

3.4. Qualité de phosphorite et critères de choix

Depuis les premières études menées à Irstea sur l'utilisation de matériaux à base d'apatite (phosphorite, Molle, 2003) jusqu'au projet MAREVAP, différents matériaux en provenance du Maroc et d'Algérie ont été testés. Ils ont tous été testés en colonnes de laboratoire sur des périodes de 3 mois à 2 ans. En parallèle, deux matériaux ont été testés en conditions réelles à l'échelle du pilote (1,5 m²) ainsi qu'en taille réelle sur les stations d'Evieu (200 EqH, Ain) et de Monampeuil (2000 EqH, Aisne).

3.4.1. Caractéristiques des phosphorites

Les caractéristiques physiques (Tableau 3), minéralogiques (Tableau 4) et chimiques (Tableau 5) des matériaux testés sont présentées ci dessous.

Type de phosphorite	Granulométrie			Porosité %	Densité kg.m ⁻³	Surface spécifique m ² .kg ⁻¹
	d ₁₀ (mm)	d ₆₀ (mm)	CU (d ₆₀ /d ₁₀)			
BT	1,27	4,02	3,15	50	2414	0,73
HT ₁	4,44	9,21	2,09	46	2160	0,17
HT ₂	0,19	9,21	47,54*	53	2243	1,48
AM	0,37	2,79	7,46	58	2392	1,76
AT ₂	2,14	3,85	1,80	54	2447	0,33
Apatite 1	0,5	0,9	1,9	46	2480	1,41

* la phosphorite HT₂ contient 30 % d'argile modifiant les caractéristiques physiques du matériau.

Tableau 3 : Caractéristiques physique des matériaux testés

Type de phosphorite	Composition minéralogique % (M/M) des matériaux					
	Apatite	Calcite	Quartz	Dolomite	Argile	Ankerite (CaFe(CO ₃))
BT	41,8	50,4	4,8	3,0	0,0	-
HT ₁	60,2	35,1	4,7	0,0	0,0	-
HT ₂	46,3	39,5	10,1	2,5	1,5	-
AM	95,4	3,2	1,3	0,0	0,0	-
AT ₂	58,1	0,0	0,2	0,0	0,0	41,7
Apatite 1	94,0	2,0	-	1,6	2,1	-

Tableau 4 : Caractéristiques minéralogiques des matériaux

Type de phosphorite	Eléments majeurs (% M/M)						Eléments trace (mg.kg ⁻¹)									
	Ca	P	Si	Mg	Fe	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Se	V	Zn	U	Hg (µg.kg ⁻¹)
BT	36,3	8,4	3,1	0,5	0,3	0,4	11,4	76,8	182,1	6,4	2,3	3,2	115,5	109,9	61,5	<LQ
HT ₁	35,3	10,1	3,3	0,2	0,3	0,2	11,6	34,5	196,0	18,9	3,3	<LQ	152,0	196,0	106,0	12
HT ₂	32,3	8,2	6,5	0,5	0,6	1,0	9,5	31,5	321,0	21,3	3,8	<LQ	242,0	237,0	78,9	31
AM	38,2	13,2	1,1	0,2	0,2	0,2	13,3	14,4	257,0	22,9	3,8	1,9	130,0	181,0	131,0	50
AT ₂	31,9	9,6	2,2	1,7	0,4	0,5	4,0	11,9	210,0	5,1	3,2	21,3	<LQ	82,1	40,1	15
Apatite 1	37,3	16,8	n.d	1,6	<0,1	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

Tableau 5 : Caractéristiques chimiques des matériaux.

Les phosphorites utilisées contiennent entre 40 % et 95 % de minéral d'apatite associé à d'autres impuretés. Dans ce document le terme « qualité de l'apatite » utilisée signifie le % du minéral d'apatite dans la phosphorite. Cette dernière sera de bonne qualité si le % d'apatite est plus élevé. Ce choix est réalisé compte tenu de l'importance de ce paramètre sur le potentiel de déphosphatation.

3.4.2. Critères de choix

Le choix des phosphorites à utiliser dépend d'un aspect lié aux performances de rétention (cinétiques, niveau de rejet demandé, temps de vie escompté ...) et d'un aspect lié à l'impact potentiel des éléments traces (métaux lourds) présents dans le matériau vis à vis de l'environnement (relargage). Ces deux aspects sont détaillés ci-dessous.

3.4.2.1. Cinétiques

D'une manière générale, les vitesses de rétention, quelles soient en phase d'adsorption ou de précipitation de surface, dépendent de la qualité des phosphorites. Parmi les différents matériaux testés, nous avons observés que les matériaux comprenant entre 40 et 60 % de teneur en apatite se comportent de manière similaire aussi bien en terme de cinétiques que de concentration d'équilibre (concentration « bruit de fond » C^* de l'Équation 3). A titre d'exemple la Figure 7 présente l'évolution des cinétiques de rétention dans le temps suivant la qualité du matériau.

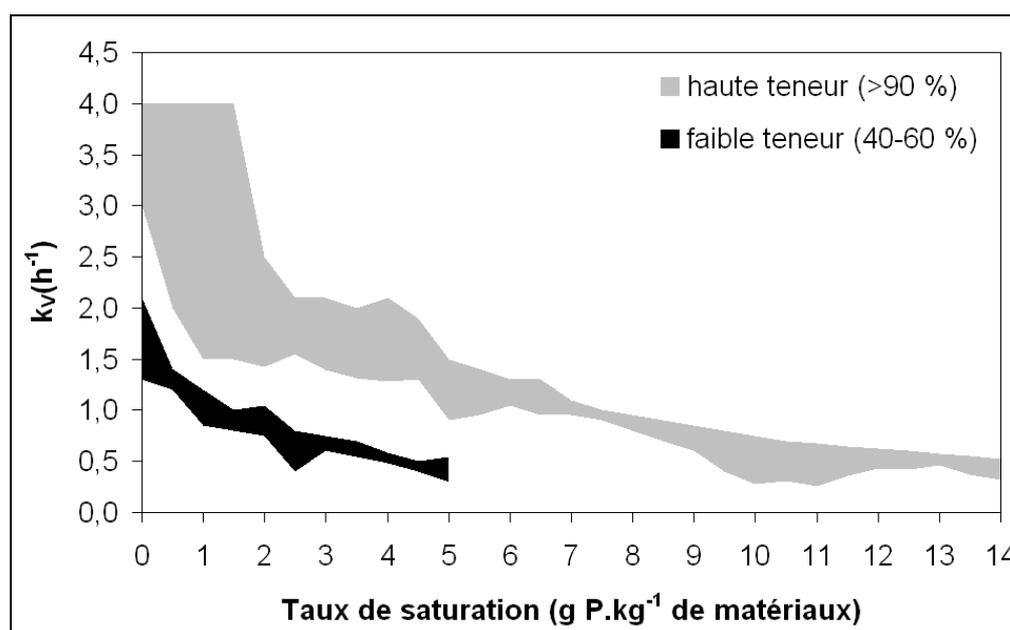


Figure 7 : Evolution de la constante volumique de rétention (k_v) en fonction de l'état de saturation pour différentes qualités de phosphorites (teneurs en apatites) alimentés par l'eau du robinet.

On observe une diminution rapide des cinétiques en début de vie (pour de faibles taux de saturation) liée à la saturation des sites d'adsorption. L'adsorption devient de plus en plus minoritaire par rapport à la précipitation de surface. Cette dernière étant plus stable dans le temps, les cinétiques ont tendance à devenir constantes. On notera l'intérêt d'utiliser des phosphorites de forte teneur en apatite, typiquement supérieure ou égale à 90%.

Cette première étape à est nécessaire pour la sélection d'une phosphorite non connue. Une fois le produit connu cette étape de détermination des cinétiques n'est plus nécessaire.

La constante k_v , déterminée au laboratoire en eau du robinet tel que décrit au chapitre 3.3, ne peut être utilisée directement. En conditions réelles cette constante est plus faible d'un facteur 3 à 10 suivant les cas (maîtrise de l'hydraulique, qualité de la phosphorite, phase d'adsorption/précipitation). Lorsque l'hydraulique du filtre est bien maîtrisée (peu de volume mort), la réduction de la constante de dégradation ne chute que d'un facteur 2 à 3. A titre d'exemple, le Tableau 6 indique les valeurs de k_v et C^*

qui peuvent être prises pour le dimensionnement en condition réelle, au regard de l'étude MAREVAP.

	40 – 60 % d'apatite		> 90 % d'apatite	
	K _v (h ⁻¹)	C* (mg.l ⁻¹)	K _v (h ⁻¹)	C* (mg.l ⁻¹)
Phase d'adsorption	0,29	0,8	1	0,1
Phase de précipitation	0,08	0,8	0,3	0,1

Tableau 6 : paramètres cinétiques pour le dimensionnement du volume de phosphorite

3.4.2.2. Eléments traces

Toutes les phosphorites naturelles contiennent des substances potentiellement dangereuses (métaux lourds) liées principalement aux substitutions de métaux au sein de l'apatite. Suivant les sites de production, la quantité d'éléments trace (cf. Tableau 5) peut varier considérablement. Leur évaluation est nécessaire (cf. paragraphe 3.2.3) afin d'appréhender leur éventuel impact sur l'environnement. A titre d'exemple, le Tableau 7 présente des mesures réalisées sur différents phosphates naturels (Van Kauwenbergh, 1997)

Pays	Dépôt	Réactivité	P ₂ O ₅	As	Cd	Cr	Pb	Se	Hg	U	V
			(%)	(mg/kg)						(µg/kg)	(mg/kg)
Algérie	Djebel Onk	Elevée	29,3	6	13	174	3	3	61	25	41
Burkina Faso	Kodjari	Faible	25,4	6	< 2	29	< 2	2	90	84	63
Chine	Kaiyang	Faible	35,9	9	< 2	18	6	2	209	31	8
Etats-Unis	Floride Centrale	Moyenne	31,0	6	6	37	9	3	371	59	63
Etats-Unis	Caroline du Nord	Elevée	29,9	13	33	129	3	5	146	41	19
Inde	Mussoorie	Faible	25,0	79	8	56	25	5	1 672	26	117
Jordanie	El Hassa	Moyenne	31,7	5	4	127	2	3	48	54	81
Mali	Tilemsi	Moyenne	28,8	11	8	23	20	5	20	123	52
Maroc	Khouribga	Moyenne	33,4	13	3	188	2	4	566	82	106
Niger	Parc W	Faible	33,5	4	< 2	49	8	< 2	99	65	6
Pérou	Sechura	Elevée	29,3	30	11	128	8	5	118	47	54
République Arabe Syrienne	Khneifiss	Moyenne	31,9	4	3	105	3	5	28	75	140
République unie de Tanzanie	Minjingu	Elevée	28,6	8	1	16	2	3	40	390	42
Sénégal	Taiba	Faible	36,9	4	87	140	2	5	270	64	237
Togo	Hahotoe	Faible	36,5	14	48	101	8	5	129	77	60
Tunisie	Gafsa	Elevée	29,2	5	34	144	4	9	144	12	27
Venezuela	Riecito	Faible	27,9	4	4	33	< 2	2	60	51	32
Valeur limite dans les boues pour épandage (arrêté du 8 janvier 1998)				-	20	1000	800		10 000		

Tableau 7 : Analyses chimiques des éléments traces dans différents phosphates naturels (Van Kauwenbergh, 1997).

La problématique des éléments traces est liée d'une part à d'éventuels relargage, et d'autre part à la valorisation finale du produit.

Si l'objectif est de réutiliser le produit en épandage dans les sols, on observera, suivant les lieux de production (cf. Tableau 7) que seul la concentration en Cd peut parfois poser problème. Il conviendra de vérifier au final la concentration du produit, pour ne pas dépasser les 0,015 g/m² sur 10 ans.

La problématique du relargage des métaux lourds a été étudiée lors de cette étude (cf. Tableau 5). Globalement, il apparaît que le relargage d'éléments trace est mineur. On observe une légère rétention sur les paramètres Cu, Zn, et Hg (de l'ordre de 50 %), aucun effet significatif sur les autres paramètres excepté l'uranium pour lequel on observe un effet négatif (relargage). Le Tableau 8 présente les résultats obtenus en conditions réelle sur la station d'Evieu. Dans le cadre de notre étude, les niveaux de rejet ont toujours été inférieurs aux niveaux requis, au niveau international, pour la production d'eau potable pour les matériaux BT, HT et AT pour lesquels ces analyses ont été réalisées.

Elément ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Niveaux d'autorisation les plus stricts pour l'eau potable suivant différents pays (Birke et al., 2010)		
	Entrée filtre (écart type)	Sortie filtre (écart type)	
Fe	50,0 (20,6)	38,8 (29,0)	200
As	2,16 (0,45)	2,8 (0,62)	10
Cd	0,11 (0,17)	0,17 (0,10)	3
Cr	0,61 (0,16)	0,31 (0,06)	50
Cu	11,74 (2,55)	5,37 (2,99)	1000
Pb	0,33 (0,15)	0,23 (0,05)	10
Se	0,50 (0,001)	0,64 (0,02)	10
V	1,14 (0,40)	1,31 (0,82)	-
Zn	17,5 (1,27)	7,47 (3,77)	3000
U	0,23 (0,04)	1,22 (0,75)	2*, 10
Hg (ng.l^{-1})	4,06 (1,29)	1,58 (0,60)	1000

*Niveau d'action Allemand pour la limite de préparation de nourriture pour bébé.

Tableau 8 : Concentration moyenne en éléments traces en entrée et sortie du filtre de la station d'Evieu (phosphorite BT) sur les 3 ans d'étude.

La présence d'Uranium dans le matériau nécessite également d'aborder la problématique de la radioactivité. Cette approche a été réalisée par la CRIIRAD (<http://www.criirad.org/>), commission de recherche et d'information indépendantes sur la radioactivité. Etant donné que les radioactivités massiques des échantillons sont supérieures à celle de l'écorce terrestre (de 470 à 1660 Bq/kg frais suivant les échantillons pour l'activité du radium 226), il convenait d'estimer l'impact radiologique potentiel d'une part, notamment pour les agents d'entretien de la station, ainsi que la question du transfert éventuel d'uranium et de ces descendants vers les eaux de surface. Les mesures ont été effectuées sur la station d'Evieu contenant de la phosphorite BT (activité du radium 226 égale à 990 Bq/kg). On retiendra que :

- Les mesures radiométriques réalisées en différents points du filtre et autour du filtre montrent que l'exposition externe ajoutée est de 0,3 $\mu\text{Sv/h}$ à la surface directe du filtre. En terme d'exposition nous retiendrons cette valeur lorsque l'opérateur marchera à la surface du filtre (opération de faucardage par exemple). En revanche les mesures sont nulles à un mètre au dessus du filtre et à 30 cm du filtre.
- Les mesures de flux d'exhalation de radon 222 à la surface du filtre sont comparables au niveau habituel enregistré à la surface du globe. A un mètre de hauteur, la très faible exhalation de radon induites par les phosphorites ne conduit pas à une augmentation mesurable de l'activité volumique du radon 222 dans l'air ambiant.
- Dans les eaux de sortie, le radon 222 dissous est détectable et à des taux identiques suivant les filtres avec ou sans phosphorites. Sur le plan sanitaire, pour le consommateur de l'eau, on peut indiquer que la Commission Européenne a

édicte le 20 décembre 2001 des recommandations « concernant la protection de la population contre l'exposition au radon dans l'eau potable ». Ce texte rappelle que : « Les études menées dans les Etats membres ont montré que les concentrations de radon dans les eaux de surface sont très basses, généralement très inférieures à 1 Bq/l. Les concentrations dans les eaux souterraines peuvent varier de 1 à 50 Bq/l pour les aquifères rocheux dans les roches sédimentaires, de 10 à 300 Bq/l pour les puits creusés dans le sol, et de 100 à 1 000 Bq/l dans les roches cristallines ». Ce texte précise : « Des petites quantités de radon dans l'eau sont omniprésentes de sorte qu'aucune mesure corrective ne devrait être requise si la concentration est inférieure à 100 Bq/l ». Sur la station d'Evieu, l'activité en radon 222 des eaux après épuration est inférieure à 100 Bq/l.

Ces mesures permettent d'émettre quelques hypothèses sur le risque sanitaire du personnel exploitant sur la base d'une exposition de 0,3 μ Sv/h lorsque le personnel marche sur le matériau (faucardage). Sur la base de 30 h de travail au contact de la phosphorite par an, l'exposition ajoutée serait de 9 μ Sv sur l'année soit largement inférieur à la dose annuelle admissible (1000 μ Sv) de la directive EURATOM 96/29 ou de la limite de 300 μ Sv par an de la Commission Internationale de Protection Radiologique (CIPR) pour une exposition à une seule pratique. De plus, la directive EURATOM 96/29 considère qu'une pratique qui délivre moins de 10 μ Sv par an à un impact sanitaire négligeable ce qui est le cas dans notre hypothèse.

On retiendra que le risque radiologique est limité voir négligeable pour l'environnement et les travailleurs chargés de l'entretien. Toutefois, la concentration en uranium dans les phosphates naturels peut varier d'un site à un autre. Il conviendra donc, dans l'objectif de toujours minimiser les risques, de sélectionner un phosphate naturel avec le moins d'Uranium possible. On notera que si le filtre déphosphatant n'est pas planté de roseaux (plus de faucardage à faire) et la phosphorite recouverte par un matériau inerte, le contact direct sera nul réduisant d'autant l'exposition du personnel.

4. Dimensionnement du filtre déphosphatant

Afin d'optimiser le contact entre l'eau et le matériau mis en œuvre et d'avoir un temps de séjour le plus grand possible par rapport au volume de réacteur, le choix a été de travailler sur un système de filtre saturé en eau. Assez naturellement, les orientations prises en terme de dimensionnement de filtre déphosphatant ont conduit à travailler avec des filtres plantés à écoulement horizontal. La possibilité de mettre en place des filtres à écoulement vertical, saturés, sera également discuté.

Le dimensionnement de ce type de filtre se base sur deux aspects dissociés, d'une part un aspect hydraulique pour s'assurer d'un écoulement sous-surfacique et, d'autre part, un aspect réactionnel pour garantir un temps de séjour suffisant autorisant les performances attendues du système. Ces deux paramètres de dimensionnement sont intimement liés à la place du filtre déphosphatant dans la filière de traitement. En effet, la perméabilité du milieu, comme les cinétiques de rétention du P (cf. paragraphe 3) sont affectées par le développement de la biomasse et l'accumulation de matière organique au sein du filtre. L'ensemble de ces points sont abordés ci-après.

4.1. Place dans la filière de traitement

Plusieurs possibilités d'insertion dans la filière de traitement sont possibles. Ces possibilités sont fonction de la filière de traitement retenue d'une part, et du rôle supplémentaire que l'on confère au filtre déphosphatant (azote, carbone ...) d'autre part.

4.1.1. Filière de traitement de type « filtres plantés de roseaux »

Dans la filière classique de filtres plantés de roseaux (Molle et al., 2005a), on gardera toujours le premier étage à écoulement vertical recevant les eaux usées brutes. Ce choix est motivé par la souplesse qu'il apporte en terme de gestion des boues. Un filtre à écoulement horizontal en tête de traitement impliquerait une étape de décantation préalable (décanteur digesteur, fosse toutes eaux) produisant des boues liquides à gérer régulièrement.

La place du filtre déphosphatant dans la filière dépendra alors des objectifs visés sur l'azote. On peut noter trois cas (cf Figure 8) :

- Pas d'engagement particulier sur l'azote ①.
- Un engagement poussé sur l'azote kjeldhal ②.
- Un engagement poussé sur l'azote total ③.

Dans le premier cas, la juxtaposition d'un filtre à écoulement vertical puis d'un filtre à écoulement horizontal se justifie. Elle permet de réduire le nombre d'étage tout en garantissant des performances satisfaisantes sur les paramètres DCO, DBO₅ et MeS. Le filtre à écoulement horizontal connaîtra alors une accumulation de matière organique, plus conséquente qu'en traitement tertiaire, qu'il faudra prendre en compte notamment dans le dimensionnement hydraulique du système (cf. paragraphe 4.2.1).

Les phosphorites seront mise en place dans la partie finale du filtre pour minimiser l'impact du développement bactérien sur les cinétiques de rétention du P.

Lorsque la nitrification est demandée, la solution 1 engendre une certaine limitation sur la nitrification de l'azote ammoniacal. Présenté par Molle et al. (2008), cette configuration ne permet pas de respecter une forte nitrification en saison froide, mais permet une dénitrification de l'azote nitrifié. Dans le cas n°2, il est nécessaire de mettre également en œuvre un filtre à écoulement vertical type « deuxième étage » de la filière classique (solution 2 de la Figure 8). Dans la mesure où aucune dénitrification n'est demandée, et que les cinétiques de déphosphatation sont affectées par le développement de matière organique, il est plus judicieux de mettre en place le filtre déphosphatant en fin de filière (filtre à écoulement horizontal ou vertical saturé).

Dans la configuration d'une recherche de traitement sur l'azote global, les configurations précédentes ne sont pas satisfaisantes. La première (vertical + horizontal) sera limitée par la nitrification en saison froide, alors que la deuxième (vertical + vertical + horizontal) ne permettra pas une dénitrification complète en raison d'un manque de carbone sur l'étage horizontal. Deux solutions, non encore maîtrisées d'un point de vue du réglage de mise en route, sont possibles :

- Soit garder la configuration 2 de la Figure 8 en mettant en place un ajout de carbone sur l'horizontal soit via un by-pass de l'entrée station ou la sortie du premier étage, soit par un ajout chimique. Il convient alors de régler correctement les flux pour ne pas rejeter d'azote ammoniacal en sortie station ou de la DCO.
- Soit mettre en place le filtre à écoulement horizontal en milieu de traitement en assurant une recirculation de la sortie station à l'entrée de l'étage horizontal. Il convient alors de justifier correctement le dimensionnement hydraulique de l'étage horizontal (prise en compte du taux de recirculation). On notera que les rendements de dénitrification chutent rapidement dès que le ratio DCO/N-NO₃ passe en dessous de 3. Cela est à prendre en compte pour justifier du dimensionnement de la filière.

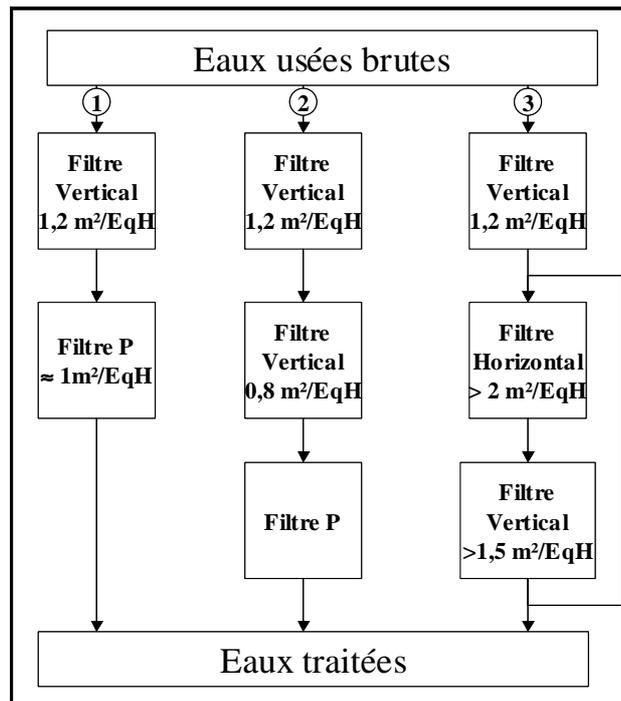


Figure 8 : place du filtre déphosphatant suivant les objectifs de traitement en Filtres Plantés de Roseaux.

Les surfaces représentées dans la figure sont liées aux niveaux de rejet classiques (ancien niveau D4 pour solution 1, 2 et nitrification/dénitrification pour la solution 3). Le volume de phosphorite à mettre en œuvre dépendra des niveaux de rejet demandés, des charges et du type de phosphorite utilisé.

On notera que le filtre déphosphatant peut également être mis en place en association avec d'autres types de traitements conventionnels, extensifs et intensifs (Lits bactériens, disques biologiques, boues activées ...). Il sera systématiquement privilégié en fin de filière pour éviter un développement de biomasse excessif sur le matériau (DCO < 150 mg/l). Son dimensionnement en terme de section de passage et de temps de séjour se réalisera de manière identique que lorsque mis en place dans une filière filtres plantés de roseaux.

4.2. Dimensionnement du filtre à écoulement horizontal

4.2.1. Hydraulique

Bien que d'apparence simple, le dimensionnement hydraulique des filtres plantés à écoulement horizontal fait apparaître plusieurs difficultés pouvant conduire à des changements drastiques des conditions de fonctionnement voir des dysfonctionnements. L'apparition d'écoulements de surface en est l'exemple le plus caractéristique. Historiquement, ils ont été observés dans la plupart des pays pionniers en terme de dimensionnement de ce type d'ouvrage (USA, UK, Danemark) et spécialement lors de l'utilisation de sol en place (Allemagne). Lors d'une utilisation de phosphorite pour la rétention du phosphore, un écoulement de surface impliquerait un court circuit hydraulique ayant un impact net sur les performances du système (cf. Figure 10). Il convient dès lors, de s'assurer du bon fonctionnement hydraulique du filtre.

La vitesse d'avancement de l'eau dans le média va dépendre de la résistance du milieu à l'écoulement soit, des forces de friction dans le milieu. Dans un milieu poreux

saturé on peut la représenter simplement, d'une manière proportionnelle à la pente de ligne d'eau de surface, par l'équation unidimensionnelle de la loi de Darcy, limitée aux régimes laminaires. Cette équation est très largement utilisée pour dimensionner la section des filtres plantés à écoulement horizontal soit, pour s'assurer que l'eau s'écoule à l'intérieur du massif filtrant. Elle est souvent représentée de la manière suivante :

$$q = \frac{Q}{A_s} = -k_s \frac{dH}{dx} \quad \text{Équation 5}$$

où :

q : débit d'entrée d'eau par rapport à la section de passage, m/j

Q : débit d'eau, m³/j

A_s : section de passage, m²

dH/dx : gradient hydraulique (pente de la ligne d'eau), m/m

k_s : conductivité hydraulique à saturation, m/j

Il convient alors de pouvoir déterminer d'une part le débit à prendre en compte dans le dimensionnement hydraulique du système, et d'autre part, la conductivité hydraulique à saturation du matériau. L'hypothèse de maintien de la perméabilité du milieu par le développement végétal est fautive dans les filtres à écoulement saturés. Le développement racinaire occupe une part de la porosité du milieu et diminue donc la perméabilité.

En ce qui concerne le débit, il correspond au débit maximum qui peut arriver sur l'étage horizontal (débit des pompes, débit maximum de drainage de l'étage vertical amont ...).

La conductivité hydraulique à saturation du matériau doit être déterminée correctement en prenant un facteur de sécurité pour prendre en compte l'inévitable colmatage du système dans le temps. La première chose est de mesurer au laboratoire (pérméamètre de Darcy) la conductivité hydraulique du matériau propre. Cette valeur est un point de départ mais ne doit en aucun cas être prise telle quelle pour le dimensionnement du filtre. Un facteur de sécurité doit être pris en compte, d'un facteur 10 à 100 généralement, suivant que l'on soit en traitement tertiaire ou secondaire respectivement. La sortie d'un premier étage à écoulement vertical allant sur un traitement secondaire.

Parmi les différents guides internationaux de dimensionnement des filtres à écoulement horizontal, on peut noter quelques valeurs de conductivité hydraulique prises pour le dimensionnement.

Source	granulométrie	Ks (m/s)
guide Autrichien (ÖNORM B2505, 1997)	4-8 mm	2.10^{-3} à 1.10^{-4}
guide Anglais (EC/EWPCA Emergent Hydrophyte Treatment Systems Expert Contact Group, 1990)	3-6 mm 5-10 mm	1.10^{-3}

Tableau 9 : valeurs de référence de conductivité hydraulique à saturation de différents guide européens pour le dimensionnement des filtres à écoulement horizontal.

L'utilisation de matériaux plus fins que ceux présentés dans le Tableau 9 est possible dans la mesure où le dimensionnement hydraulique est clairement justifié.

Dans le cas de la mise en œuvre d'un filtre à écoulement vertical saturé, le calcul de la section de passage de l'eau est alors la section horizontale. Le calcul hydraulique par Darcy est identique et permet de calculer la surface horizontale minimale à mettre en œuvre. On notera dans cette configuration, à emprise au sol identique, que la section de passage est considérablement supérieure. Cette configuration permet une sécurité hydraulique considérable, ou peut permettre soit de diminuer l'emprise au sol, soit de travailler avec des matériaux plus fins. Compte tenu de la plus faible distance de parcours de l'eau entre l'entrée et la sortie du filtre, on réalisera des filtres d'une profondeur minimale de 1 m pour éviter les courts-circuits. Pour l'instant, en France, les retours d'expérience sur ce type de configuration restent très faibles, même si la filière, spécifiquement dans le contexte de la déphosphatation par phosphorite, est très attractive.

4.2.2. Temps de séjour

Sous réserve d'une équi-répartition correcte des eaux en entrée et une récupération homogène de l'effluent traité en sortie, le calcul du temps de séjour nécessaire pour la déphosphatation sera similaire que le système soit réalisé en écoulement horizontal ou écoulement vertical saturé.

On notera également, quel que soit le procédé de traitement secondaire mis en place, que, lorsque seul le rôle de déphosphatation est recherché, le filtre déphosphatant sera mis en place en fin de filière de traitement pour limiter l'accumulation de matière organique au sein du milieu.

D'une manière générale, le choix de la qualité de la phosphorite à mettre en œuvre se fera par une réflexion technico-économique à savoir s'il vaut mieux :

- réaliser un filtre de petite dimension et utiliser une phosphorite pour travailler principalement en phase d'adsorption. Ce qui signifie un changement plus fréquent du matériau (cf. paragraphe 5.3)
- réaliser un filtre de plus grande dimension pour un fonctionnement sur plus de 15 ans dont la fin se fera en phase de précipitation uniquement.

La détermination du temps de séjour au sein du matériau de phosphorites a pour objectif de définir le volume de matériau à mettre en œuvre pour s'assurer du respect des niveaux de sortie requis. Sur la base de l'Équation 3, la connaissance de la constante volumique de dégradation (k_v), en condition réelle (cf. paragraphe 3.4.2.1), et de la concentration d'équilibre C^* sont nécessaires.

Le calcul du temps de séjour minimal de l'eau au sein des phosphorites, par l'intermédiaire de l'Équation 3, se calcule alors au regard des concentrations en P-PO4 estimées en entrée de filtre, et du niveau de rejet requis. La rétention du phosphore sur l'apatite concerne la partie dissoute (les orthophosphates). Il convient donc de prendre en compte le phosphore particulaire contenu dans les MeS dans la limite du traitement. Ce phosphore particulaire peut être estimé entre 0,1 et 0,3 mgP.l⁻¹ suivant la qualité du traitement des MeS. Le calcul du volume de phosphorite se fait alors en considérant la concentration cible en orthophosphates suivante :

Niveau requis en P-PO4 = niveaux requis en PT – Pparticulaire de sortie.

En fin de traitement, on peut estimer que la concentration de PT en entrée de filtre est de l'ordre de 20 % inférieure à celle d'entrée station. Par exemple, sur la base de 150 l.j⁻¹ et de 2,2 gP.j⁻¹ et par EqH, la concentration d'entrée du filtre déphosphatant serait alors de 12 mgP.l⁻¹.

A titre indicatif, la Figure 9 représente la concentration en PT de sortie de filtre en fonction du temps de séjour, pour une entrée à 12 mgP.l⁻¹ et une fraction particulaire en sortie de 0,3 mgP.l⁻¹.

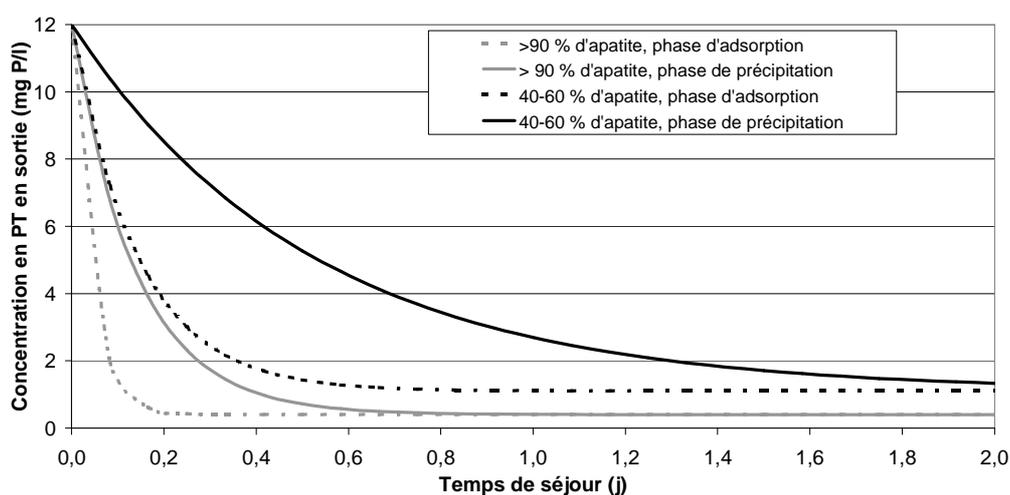


Figure 9 : Estimation de la concentration en PT de sortie suivant le temps de séjour, la qualité de phosphorite et l'état de saturation de la phosphorite.

Par ce biais, l'Équation 3 permet alors de calculer le temps de séjour nécessaire à mettre en œuvre pour respecter le niveau de sortie requis. Le passage du temps de séjour au volume de phosphorites se fait par l'intermédiaire de la porosité et de la production d'eau journalière par EqH suivant :

$$Vol_{\text{Phosphorites}} = \frac{Ts * Prod}{\phi}$$

Équation 6

où :

Ts : temps de séjour minimal

Vol_{Phosphorites} : Volume minimal de phosphorites à mettre en place par EqH

Prod : Production journalière d'eau par EqH

ϕ : porosité du matériau

Le constructeur adaptera le volume de matériau à mettre en place tenant compte de la hauteur de matériau non saturée sur la partie haute du filtre, dans le cadre de filtres à écoulement horizontal.

5. Maintenance

La maintenance des filtres plantés de roseaux, même si elle ne requiert pas de technicité particulière, est une tâche régulière à réaliser si l'on veut garantir la robustesse et la longévité de la filière. Pour la filière déphosphatante elle est du même type que celle nécessaire pour les filtres à écoulement horizontal. Elle est relative à la problématique de colmatage. Outre le fait de s'assurer du bon fonctionnement des étapes précédentes de traitement, pour éviter une surcharge organique du système, les tâches de maintenance concernent la maîtrise de l'hydraulique du filtre ainsi que du développement végétal.

5.1. Ecoulement

La maîtrise de l'hydraulique revient à s'assurer de l'absence de courts-circuits. A titre d'exemple l'incidence de courts-circuits sur l'efficacité du filtre déphosphatant peut être visualisée sur la Figure 10. On observe que de faibles courts-circuits peuvent impacter le niveau de rejet et provoquer des non-conformités.

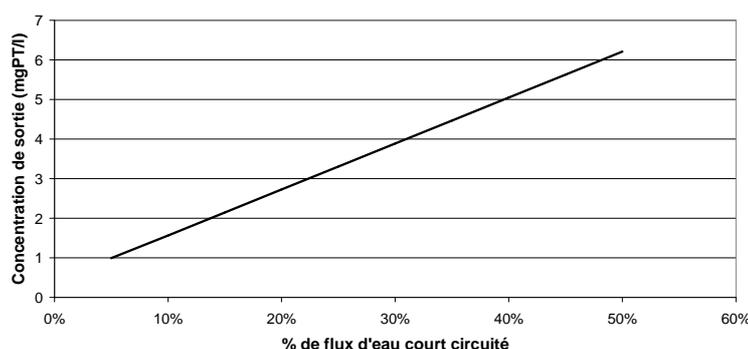


Figure 10 : Concentration de sortie en PT en fonction du % du flux d'eau court-circuité pour un matériau contenant plus de 90 % d'apatite travaillant en phase de précipitation. Temps de séjour de 1 jour dans le réacteur.

Outre la nécessité de dimensionner correctement l'hydraulique du filtre, il convient également d'assurer une maintenance régulière de ce dernier pour réduire les risques de passage préférentiels. Ils peuvent être induits par un dépôt de matière organique en surface du filtre, des problèmes de répartition des eaux à l'entrée du filtre, un écoulement de surface, ou une mauvaise gestion du niveau d'eau de sortie. Les tâches de maintenance consisteront donc à :

- Vérifier régulièrement le bon fonctionnement des systèmes de distribution de l'eau en entrée de filtre.
- Ajuster le niveau d'eau en sortie pour éviter tout écoulement de surface, tout en maintenant une hauteur d'eau supérieure à 40 cm au sein du filtre.

5.2. Développement végétal, faucardage

Dans un filtre saturé en eau les roseaux ont généralement aucun problème de développement compte tenu d'une absence de stress hydrique. En revanche, les études menées au sein du projet Marevap ont montré que les phosphorites posent quelques problèmes de jaunissement lors de la première saison végétative (cf. photo).



Figure 11 : jaunissement des roseaux plantés sur phosphorites lors de la première saison sur la station d'Evieu.

Les analyses de nutriments et d'éléments traces dans les différentes parties des roseaux (rhizomes, tiges, feuilles) des filtres garnis de phosphorite ou de gravier siliceux, n'ont pas permis de mettre en évidence une carence ou un excès responsable de ce jaunissement (cf. Tableau 10). Lors de la seconde saison les roseaux s'adaptent au milieu et ne subissent pas de jaunissement.

Unités	Roseaux dans la phosphorite BT			Roseaux dans du gravier			Tanner (1996)		
	Rhizomes	Tiges	Feuilles	Rhizomes	Tiges	Feuilles	Rhizomes et tiges	Racines	
mg.g ⁻¹	P	3,54 (0,59)	2,8 (0,37)	2,29 (0,74)	1,64 (0,21)	1,46 (0,42)	3,13 (0,18)	3,00	2,50
	N	20,30	15,9	31,00	10,40	7,20	36,40	23,00	30,0
	Ca	1,14 (0,32)	0,65	2,62 (0,01)	1,22	0,27 (0,03)	6,33	3,80	0,60
	Mg	0,78 (0,07)	0,83	1,13 (0,07)	0,79	0,38 (0,05)	1,33	2,20	0,60
	Na	1,29 (0,56)	0,65	<LQ	2,79	0,44 (0,00)	<LQ	0,40	0,50
	K	12,00	15,40	24,90 (3,87)	3,13	13,89 (6,92)	21,67	20,00	16,0
mg.kg ⁻¹	B	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8,00	6,0
	Al	206,12 (74,31)	<LQ	48,94 (25,19)	1887	<LQ	34		
	Ti	17,55 (3,10)	8,5	10,36 (0,92)	52,8	5,18 (0,09)	9,6		
	V	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
	Cr	1,69 (1,41)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
	Mn	30,25 (5,52)	21,1	112,66 (36,66)	46,8	17,85 (5,29)	85,0	150	100
	Fe	121,27 (42,31)	<LQ	50,06 (15,19)	656,6	11,43	89,2	100	10
	Ni	1,95 (0,90)	0,59	1,47 (0,19)	1,84	<LQ	0,45		
	Cu	17,37 (2,35)	8,9	13,10 (1,08)	31,0	6,85 (0,34)	12,5	2,00	3,0
	Zn	55,0 (13,50)	82,6	31,47 (1,14)	87,7	50,26 (12,82)	33,6	30,0	60,0
	Mo	<LQ	<LQ	0,61	<LQ	<LQ	0,76		
	Cd	0,94 (0,83)	0,13	<LQ	0,19	<LQ	<LQ		
	Pb	<LQ	<LQ	<LQ	2,75	<LQ	<LQ		
U	0,44	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ			

Tableau 10 : Analyse de la teneur en nutriment et éléments trace dans les différentes parties des roseaux de la station d'Evieu. Valeurs (Ecart type). LQ : limite de quantification.

La maintenance, d'un point de vue du végétal, sera donc similaire à celle des filtres à écoulement horizontal, à savoir :

Enlever les éventuelles adventices qui pourraient se développer dans le filtre.

Faucardage des roseaux pour éviter l'accumulation accélérée de matière organique en surface du filtre. Cette matière organique pourrait à terme provoquer des courts-circuits néfastes au fonctionnement du système.

Ces tâches de maintenance nécessitent d'entrer sur le filtre. Compte tenu de l'exposition faible mais réelle du personnel à une émission de radioactivité (cf. paragraphe 3.4.2.2) il faudra limiter le temps passé du personnel pour ces tâches à une trentaine d'heures par an de manière à ce que cette exposition soit négligeable d'un point de vue sanitaire.

On retiendra également que cet étage de traitement, lorsque son rôle est simplement lié à la déphosphatation, n'a pas d'intérêt autre qu'esthétique d'être planté de végétaux. Notamment dans le cas de filtre saturé à écoulement vertical, le fait de ne pas planter le système de roseaux, réduit à néant l'exposition du personnel exploitant (cf. paragraphe 3.4.2.2.).

5.3. Remplacement de la phosphorite

5.3.1. Durée de vie

La durée de vie exacte de la phosphorite dépend de plusieurs facteurs ; la qualité de la phosphorite utilisée, le choix de travailler en phase d'adsorption ou de précipitation et les niveaux de rejet demandés.

- Le mode de rétention privilégié :

Lors du dimensionnement de l'ouvrage de déphosphatation, il peut être fait le choix de travailler en phase d'adsorption uniquement ou en phase de précipitation. Dans le premier cas, les vitesses de rétention sont importantes et le volume de phosphorite par EqH peut être donc réduit. En revanche les sites d'adsorption se saturent et ce phénomène s'arrête à moyen terme nécessitant un renouvellement de la phosphorite plus fréquent (de 6 mois à 4 ans suivant les matériaux).

En phase de précipitation, la limite n'est pas précisément connue. Les niveaux de saturation maximums atteints sur une phosphorite riche (> 90 % d'apatite), ont été de 14 mgP/g de matériau. A ce niveau, correspondant à une durée de vie d'une dizaine d'années pour une surface de 0,5m² de filtre à écoulement horizontal par EqH, la rétention est encore performante. Le changement de phosphorite, s'il doit arriver avant la fin de l'âge de vie de la station, est beaucoup plus rare qu'un dimensionnement basé sur l'adsorption.

- La qualité de la phosphorite

Le taux de saturation à partir duquel l'adsorption diminue fortement dépend de la richesse du matériau. Une fois encore, des phosphorites riches en apatite auront une phase d'adsorption plus longue que des matériaux pauvres en apatite. Sur les

matériaux testés, nous avons mesurés des taux de saturation du phénomène d'adsorption variant entre 0,8 – 1,5 mgP/g de matériau et 3 – 4 mgP/g de matériau pour des matériaux pauvres et riche en apatite respectivement. Dans le choix du dimensionnement et le calcul des coûts de maintenance (fréquence de renouvellement de la phosphorite), le constructeur devra donc justifier les taux de saturation déterminés sur la phosphorite choisie. Ces points clés de fonctionnement peuvent être déterminés en expérimentation en colonne de laboratoire (cf. paragraphe 3.3).

La figure suivante donne un exemple de la fréquence maximale de renouvellement suivant la surface mis en jeu et la concentration en P des eaux entrantes sur le filtre déphosphatant pour le respect d'un niveau de rejet de 1 mgPT/L. Cette fréquence de renouvellement se base sur le niveau de saturation maximum, obtenu sur des apatites riches, dans le cadre de cette étude (cf. Figure 7). Cette estimation concerne une durée de vie minimale dans le sens où à la saturation de 14 mgP/g de matériau la rétention fonctionne encore correctement.

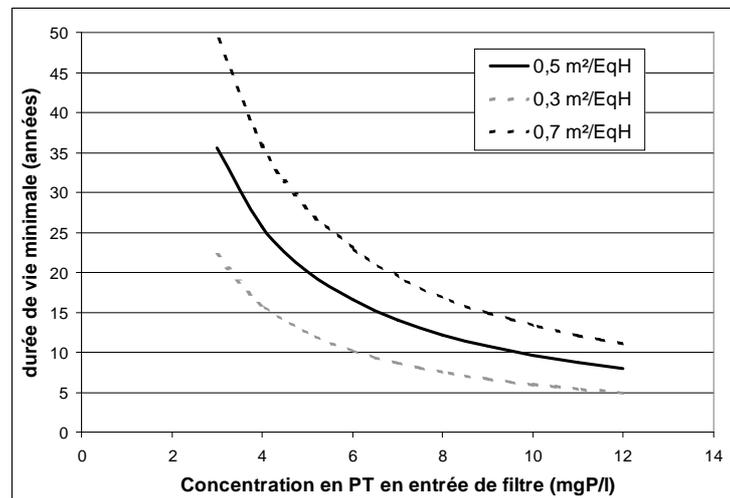


Figure 12 : Durée de vie minimale du matériau de 90 % de pureté.

5.3.2. facilité de maintenance

Le renouvellement de la phosphorite, si nécessaire, implique une intervention mécanisée. Le constructeur veillera donc, dans son dimensionnement, à ce que cette opération de maintenance soit facilitée.

- Prévoir une vidange et un by-pass de l'ouvrage pour travailler sur un matériau drainé.
- Prévoir une rampe d'accès sur les ouvrages de grande dimension. Pour des ouvrages de petite taille une opération depuis l'extérieur du filtre est préférable. La configuration du filtre devra permettre une bonne visibilité de l'opérateur pour ne pas risquer d'endommager la géomembrane. Il est envisageable, pour protéger la géomembrane, de laisser une fine couche de matériau (5cm) au fond. Le nouveau matériau mis en place devra alors être de même

granulométrie, pour éviter d'avoir des courts-circuits en fond de filtre, dans un matériau faiblement réactif vis à vis des orthophosphates.

- La tenue des gabions d'alimentation et de sortie devra être prévue.

6. Conclusions

L'utilisation de phosphorites est une solution technique intéressante dans le contexte actuel de l'assainissement des petites et moyennes collectivités pour la rétention du Phosphore. On notera que le traitement du phosphore par phosphorite implique nécessairement un sur-coût lié au matériau en lui même. Si l'utilisation d'apatite semble intéressante par rapport à un traitement physico-chimique pour de petite et moyenne collectivité, le traitement du phosphore doit cependant être justifié, par rapport au milieu récepteur, pour ne pas engendrer des frais d'investissement excessifs pour les collectivités.

Les études menées à différentes échelles (laboratoire, pilotes, tailles réelles) ont permis de fixer de premières règles de dimensionnement qui évolueront certainement avec le retour d'expérience suivant le développement de cette filière. Ce procédé permet de maintenir des niveaux de rejet inférieurs à 2, voire 1 mgPT/L, sur le long terme, avec des volumes de matériaux apatitiques relativement faibles (300 L/EqH). Les voies de valorisation in fine du matériau sont possibles, même s'il faudra en déterminer les modalités dans le futur en fonction des options choisies (retour en filière industrielle de production d'engrais, application directe en agriculture). Cette étude a permis de faire ressortir les points essentiels permettant de définir :

- les critères de sélection des matériaux et de détermination des paramètres clés de dimensionnement
- les règles de dimensionnement d'une filière déphosphatante
- les contraintes de gestion de la filière

Ce document a pour objectifs d'une part de guider les constructeurs dans leur sélection de phosphorites pour développer une filière déphosphatante, ainsi que de donner des éléments techniques aux maîtres d'œuvre pour évaluer les solutions qui leur sont proposées dans les appels d'offre. On précisera que la maîtrise de la qualité du produit dans le temps par les constructeurs est indispensable pour le développement de la filière.

Bibliographie

Adam, K., Krogstad, T., Vrale, L., Søvik, A.K. and Jenssen, P.D. (2007). Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P®-Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering* 29 (2), pp. 200-208.

Agence de l'eau RM&C (2005). Epuration des eaux usées par filtres plantés de macrophytes : Recommandations techniques pour la conception et la réalisation. Disponible sur le site internet EPNAC.

Barroin G., (1999), Limnologie appliquée au traitement des lacs et des plans d'eau. Agence de l'Eau, Etude n°62, 215 p + fig.

Barroin G., (2003), Phosphore, Azote et prolifération des végétaux aquatiques. *Courier de l'environnement de l'INRA*, n°48, Février 2003, pp 13-25.

Birke M., Rauch U., Harazim B., Lorenz H., Glatte W., (2010). Main and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. *Journal of Geochemical Exploration*, in press.

Boucher M. (2007). La déphosphatation physico-chimique sur les filtres plantés de roseaux. Rapport de fin d'études DESS Ingénierie de l'eau – Mesures et méthodes. Mission effectuée au SATESE 24. Institut EGID Bordeaux 3.

Boutin C., Prost-Boucle S., Boucher M. (2010), Étude des filtres plantés de roseaux dimensionnés pour des campings. Rapport Onema/EPNAC, 69p - site internet EPNAC.

Brix H., Arias C.A. (2005) The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines. *Ecological Engineering.*, 25, (5), pp 491-500.

Brix H., Arias C.A. and del Bubba, M. (2000). How can phosphorus removal be sustained in subsurface-flow constructed wetlands? In 7th International Conference on wetlands Systems for water Pollution Control, Nov 11-16, 2000 Florida (USA).

Chossat, (2005). La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols. Choix des méthodes. Tec et Doc, 720 p.

Del Bubba M., Arias C.A. and Brix H. (2003). Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the langmuir isotherm. *Water Research*, 37, pp 3390-3400.

Deronzier G., Choubert J.M. (2004) Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées : Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique. Document technique FNDAE n°29. 49p.

Drizo A, Forget C., Chapuis R.P. and Comeau Y. (2006), Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research* 40 (8), pp. 1547-1554.

Drizo A., (1998), Phosphate and ammonium removal from wastewater, using constructed wetland systems. University of Edinburgh thesis. 186p.

Drizo A., Comeau Y., Forget C. and Chapuis R.P. (2002). Phosphorus saturation potential: A parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems., *Env. Sci. Tech.* 36 (21) pp 4642-4648.

Drizo, A., Frost, C.A., Grace, J. and Smith, K.A. (1999). Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Science and Technology* 44 (11-12), pp. 55-60

Elliott J.C., (1994). Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Elsevier, Amsterdam

Esser D., Ricard, B., Fernandes N., and Merlin G. (2004). Physical-chemical phosphorus removal in vertical flow reed bed treatment plants. In 9th International Conference on wetlands Systems for water Pollution Control, Sept 26 – Nov 1st, 2004 Avignon (France).

IWA (2000). Constructed wetlands for pollution control: Process, performance, design and operation. Scientific and technical report n°8 (IWA).

Kadlec, R.H., Wallace, S.D., (2008). *Treatment Wetlands*, second ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

Karapinar, N., Hoffmann, E., Hahn, H. H. (2004). Magnetite seeded precipitation of phosphate. *Water research*, 38, 3059-3066.

Khadraoui, M., Watanabe, T., Kuroda, M. (2002). The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water research*, 36, 3711-3718.

Kreidler, E.R., Hummel, F.A. (1970). the crystal chemistry of apatite: structure fields of fluor- and chlorapatite. *Am Mineral.* 55, 170-184

Larsson S., (2003) Short-rotation willow biomass plantations irrigated and fertilised with wastewater. Results from a 4-year multidisciplinary field project in Sweden, France, Northern Ireland and Greece supported by the EU-FAIR Programme. FAIR5-CT97-3947. 48 p

Liénard, A. (1987). Domestic wastewater treatment in tanks with Emergent Hydrophytes : latest results of a recent plant in France, *Wat. Sci. Tech.*, 19, (12), pp 373-375.

LIFE (2001), Dénitrification et déphosphatation des eaux épurées de station d'épuration par irrigation des taillis à très courtes rotation. Rapport final. LIFE 97ENV/F/182. 120 p.

McConnel, D. (1973). Apatite its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences. Springer, New York.

Molle P., (2000). Filtres plantés de roseaux à écoulement horizontal et adsorption du phosphore. Cemagref. Rapport de stage de DEA. 61p + annexes.

Molle P., Liénard A., Boutin C., Merlin G., Iwema A. (2005a) How to treat raw sewage with constructed wetlands: An overview of the French systems. *Wat. Sci. & Tech.* Vol 51, n°9, pp 11-21.

Molle P., Liénard A., Grasmick A., Iwema A. (2006). Effect of reeds and feeding operations on hydraulic behaviour of vertical flow constructed wetlands under hydraulic overload. *Wat. Res.* 40 (6) pp 606-612.

Molle P., Prost-Boucle S., Liénard A. (2008). Potential for total nitrogen removal by combining vertical flow and horizontal flow constructed wetlands: A full-scale experiment study. *Ecological Engineering*, vol. 34 (1), pp 23-29.

Molle, P. (2003). Subsurface flow constructed wetlands: Phosphorus retention and hydraulic limit of vertical subsurface flow CWs, PhD thesis, University of Montpellier (in France).

Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A. and Iwema, A. (2003). Phosphorus retention in subsurface constructed wetlands: investigations focused on calcareous and their chemical reactions. *Water Science and Technology*, 48(5), 75-83.

Molle, P., Liénard, A., Iwema, A., Kabbabi, A. (2005b). Apatite as an interesting seed to remove phosphorous from wastewater in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 51(9), 193–203.

Molle P. Martin S., Esser D., Besnault S., Morlay C., Harouiya N., (2011). Phosphorus removal by the use of apatite in constructed wetlands: Design recommendations. In *Water Practice & Technology* Vol 6 No 3

Racault Y. (1997). Le lagunage naturel : Les leçons tirées de 15 ans de pratique en France. Cemagref – Agence de l'eau Loire Bretagne. 60p.

Shilton A., Elmetri I., Drizo A., Pratt S., Haverkamp R and Bilby S. (2006). Phosphorus removal by an 'active' slag filter – a decade of full scale experience. *Water Research*, 40 (1), pp 113-118.

Tanner C.C. (1996). Plants for constructed wetland treatment systems – A comparison of the growth and nutrient uptake of eight emergent species. *Ecological Engineering*, 7, pp 59 – 83.

Van Kauwenbergh, S.J. (1997). Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. *Proceedings No. 400.* London, The Fertilizer Society.

Vohla C., Koiv M., Bavor H.J., Chazarenc F., Mander U. (2009). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, in press.

Zhu T., Jensen P.D., Maehlum T. and Krogstad T. (1997). Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA) - Potential filter media in treatment wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (5), pp 103-108.

