



➤ **Projet de recherche APPROVE**

Rétention du phosphore sur apatites naturelles : vers de nouvelles opportunités

Juin 2021

Laura DELGADO-GONZALEZ
Pascal MOLLE

INRAE Lyon-Grenoble - Auvergne-Rhône-Alpes

Résumé français

La rétention du phosphore dans les petites stations d'épuration des eaux usées est importante pour contribuer à prévenir l'eutrophisation des bassins versants en aval. Les précédentes études sur l'apatite granulée ayant montré leurs limites, il apparaissait pertinent de voir dans quelles mesures l'apatite naturelle pouvait être utilisée sans processus de transformation. Dans ce document, deux matériaux différents d'apatite naturelle, NA1 et NA2, ont été étudiés dans quatre colonnes de laboratoire à lit fixe pour évaluer leur capacité de rétention du phosphore. Différentes conditions d'alimentation ont été définies pour le substrat NA1 afin d'évaluer l'impact des teneurs en calcium et du développement de la biomasse sur les performances. Les substrats ont montré une rétention élevée du phosphore ($>16,8$ g PO₄-P/kg pour NA1 et $> 17,5$ g PO₄-P/kg pour NA2) et des coefficients de vitesse cinétique élevés (1,45 et 1,70 h⁻¹ pour NA1 et NA2, respectivement) avec des performances supérieures à 80 % pour les deux substrats. La capacité maximale de rétention du phosphore n'a pas été atteinte à la fin des expériences. La colonne NA1 alimentée avec une solution synthétique déficiente en calcium, a montré des taux cinétiques légèrement réduits, probablement en raison d'une moindre sursaturation du milieu vis à vis des précipités de phosphates de calcium. La colonne alimentée avec des eaux usées traitées n'a pas montré de réduction significative de la conductivité hydraulique et des cinétiques réactionnelles due au développement de la biomasse. Aucune perte de perméabilité due au colmatage chimique n'a été observée non plus dans les autres colonnes. Pour les deux apatites naturelles, la rétention du phosphore s'est produite par précipitation du phosphate de calcium amorphe. Ce processus de rétention est durable, ce qui suggère qu'il peut se poursuivre sur des capacités de rétention plus élevées. Il serait cependant nécessaire de poursuivre des expérimentations sur des tailles semi industrielles ou pleine échelle pour inclure les conditions hydrauliques plus réalistes.

English Summary

Phosphorus retention in small wastewater treatment plants is crucial to prevent eutrophication of downstream catchments. In this document, two different natural apatite materials, NA1 and NA2, were studied in four fixed-bed laboratory columns to assess their phosphorus retention capacity. Different inflow conditions were set for the NA1 substrate to assess the impact of calcium and biomass development on performances. The substrates showed high phosphorus retention (>16.8 g PO₄-P/kg for NA1 and > 17.5 g PO₄-P/kg for NA2) and high kinetic rate coefficients (1.45 and 1.70 h⁻¹ for NA1 and NA2, respectively) with performances above 80% for both substrates. The maximum phosphorus retention capacity was not attained at the end of experiments. The NA1 column fed with a calcium deficient synthetic solution, showed just slightly reduced kinetic rates probably due to calcite and dolomite dissolution from the media. The column fed with treated wastewater did not show any

significant reduction in hydraulic conductivity due to biomass development. No loss of permeability due to chemical clogging was observed in the other columns, neither. For both natural apatites, phosphorus retention occurred by precipitation of amorphous calcium phosphate. Such retention process is sustainable suggesting that it may proceed over higher retention capacities. Pilot or full-scale experiments should be relevant to evaluate performances including more realistic hydraulic feature.

Table des matières

1. Introduction – Contexte.....	6
2. Matériels et methodes	9
2.1. Description des apatites naturelles.....	9
2.2 Expérimentations en colonnes	10
2.3 Modèles réactionnels	13
2.4. Traçages hydrauliques.....	14
2.5. Mesure de la conductivité hydraulique à saturation	15
3. Résultats	16
3.1. Caractéristiques des matériaux testés	16
3.2. Performances de rétention du phosphore.....	17
3.3. Détermination des cinétiques réactionnelles	19
3.4. Observations microscopiques des précipités formés.....	24
3.5. Evolution de la perméabilité du milieu avec le colmatage chimique/biologique.....	28
4. Conclusion	30
5. Références.....	32

1. INTRODUCTION – CONTEXTE

L'élimination du phosphore dans les petites et moyennes stations de traitement des eaux résiduaires urbaines (STEU) est un problème technologique qui n'est pas encore totalement résolu (Vohla et al. 2011). L'utilisation de filtres avec des substrats réactifs tels que les apatites ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$) peut être une solution appropriée pour retenir le phosphore en raison de leurs faibles besoins de maintenance et de leur capacité d'élimination à long terme (Molle et al. 2005, Molle et al. 2011).

Des études précédentes sur l'apatite naturelle ont en effet montré la capacité intéressante des apatites naturelles à retenir le phosphore des eaux usées. La capacité et la cinétique de rétention du phosphore se sont avérées spécifiques à la composition particulière de l'apatite, qui dépendait en même temps de l'origine de la roche phosphatée. Cependant, les études précédentes ont utilisé de l'apatite naturelle tamisée pour répondre aux besoins hydrauliques de la conception classique des filtres plantés. Le tamisage impliquait de n'utiliser que la partie la plus grossière du matériau, représentant moins de 5 % du produit commercial, ce qui rendait le processus économiquement difficile à mettre en œuvre. C'est pour cette raison que de l'apatite granulée a été développée et mise en œuvre dans des ouvrages de traitement. Cette apatite granulée, comme l'a montré le projet APPROVE, n'a malheureusement pas donné satisfaction. Revenir à l'étude de l'apatite naturelle est apparue alors une nécessité. En outre, l'apatite naturelle a été évaluée jusqu'à une capacité de rétention du phosphore qu'il serait utile de dépasser pour mieux évaluer les performances à long terme de tels systèmes. Par conséquent, une étude complète sur les produits commerciaux d'apatite était nécessaire pour valider son adéquation pour son application dans la rétention du phosphore des eaux usées.

Deux nouveaux matériaux commerciaux d'apatite naturelle ont été sélectionnés pour être étudiés dans des colonnes de laboratoire. Puisque les principales préoccupations concernant l'utilisation des filtres d'apatite naturelle proviennent de sa distribution granulométrique fine, les produits commerciaux ont été utilisés au plus proche de leur granulométrie d'origine afin d'optimiser leur usage tout en réduisant le risque d'un colmatage prématuré. L'étude sur colonnes de laboratoire visait à déterminer la capacité maximale de rétention du phosphore des apatites naturelles, l'évolution de leur cinétique dans le temps et l'impact de conditions environnementales plus restrictives (faible concentration en calcium et effluent d'eau usée réel) sur l'efficacité du procédé. L'évaluation des substrats a été réalisée à l'aide de modèles de réaction d'ingénierie afin de pouvoir fournir une évaluation de la conception basée sur des modèles simples facilement manipulables par les concepteurs.

Utilisée comme traitement tertiaire dans les petites STEU, pour éviter un développement excessif de la biomasse, l'apatite peut favoriser la précipitation de surface des phosphates de calcium (CaP) (Nancollas et Mohan 1970). La précipitation de surface opère dans la zone métastable entre la courbe de solubilité et la courbe de super solubilité. Plus les germes de cristallisation et les précipités sont proches en composition, plus la sursaturation de la solution nécessaire pour favoriser cette précipitation est faible (Jang et Kang 2002).

La précipitation des phases de phosphate de calcium implique des équilibres complexes. D'un point de vue thermodynamique, la phase solide la plus stable est l'hydroxyapatite (HAP) (Hermassi et al. 2015). Cependant, la précipitation de l'HAP n'est pas simple. Selon la règle des étapes d'Ostwald (Ostwald 1897, Chung et al. 2008), elle nécessite généralement la formation d'un précurseur CaP et la transition à travers d'autres phases solides métastables jusqu'à la structure cristalline finale HAP. La composition du précurseur est régie par la cinétique de la précipitation. La plupart des recherches menées sur la précipitation de l'HAP indiquent la formation de phosphate de calcium amorphe (ACP) comme phase précurseur (Nancollas et Mohan 1970, Meyer et Eanes 1978, Mañas et al. 2012) et la transition vers l'HAP par la cristallisation de phosphate tricalcique (TCP, Ca/P = 1,5), d'hydroxyapatite déficiente en calcium (CDHA, Ca/P = 1,5 - 1,6 (Dorozhkin 2010)) ou de phosphate octocalcique (OCP, Ca/P = 1,33) (Nancollas et Mohan 1970, Meyer et Eanes 1978, Castro et al. 2012).

La disponibilité du calcium est un paramètre important pour favoriser la précipitation du CaP. Elle peut être fournie par les eaux usées et/ou fournie par une phase soluble supplémentaire (par exemple, la calcite). La dissolution des minéraux contenant du Ca augmente la disponibilité du calcium et la sursaturation de la solution par rapport aux phases CaP. Le rôle du Ca dissous sur la rétention du P a été mis en évidence dans des travaux antérieurs sur des substrats contenant du Ca tels que le sable coquillier (Ádám et al. 2007), les cendres de schiste bitumineux (Kõiv et al. 2010) ou les scories d'acier (Barca et al. 2014).

Le minéral apatite s'est avéré être un germe de cristallisation efficace pour promouvoir la précipitation du phosphate de calcium (Joko 1984, Molle et al. 2005) à partir des eaux usées. Cependant, cette efficacité varie en fonction de la composition de l'apatite, de la nature de la roche phosphatée et de son origine (ignée/sédimentaire) (Bellier et al. 2006, Harouiya et al. 2011, Harouiya et al. 2011, Molle et al. 2011). Lorsque l'on considère les applications de traitement des eaux usées, un autre aspect important lié à l'efficacité du filtre est la distribution granulométrique du substrat. Une distribution granulométrique fine expose plus de surface pour que les réactions puissent avoir lieu, ce qui améliore les taux cinétiques et les performances du système. D'autre part, les particules fines augmentent le risque d'un colmatage chimique ou biologique prématuré des réacteurs à lit fixe.

Dans ce travail, deux différents matériaux d'apatite naturelle disponibles sur le marché sont évalués pour déterminer leurs capacités à retenir les phosphates. L'article examine et compare leur capacité de rétention du phosphore, leurs performances et leur cinétique en utilisant des modèles simplifiés adaptés à des fins de

dimensionnement des ouvrages. L'un de ces matériaux a été sélectionné pour évaluer ses performances dans des conditions environnementales alternatives : un influent déficient en calcium et un influent d'eaux usées traitées. La perte d'efficacité hydraulique due au colmatage chimique et/ou biologique est également étudiée.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Description des apatites naturelles

Deux matériaux différents d'apatite naturelle sont utilisés dans cette étude, appelés ci-après apatite naturelle 1 (NA1) et apatite naturelle 2 (NA2). Une caractérisation physique, chimique et minéralogique des deux apatites brutes a été réalisée. Des échantillons représentatifs des deux substrats ont été sélectionnés par la méthode normalisée de réduction d'échantillon de laboratoire de granulats en prise d'essais (NF EN 932-2).

L'analyse élémentaire de Ca, P, Si, Al, Fe, K, Mg et Na a été effectuée par fusion alcaline (LiBO₂) suivie d'une digestion acide (HNO₃) et d'analyses ultérieures des solutions par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) (iCap6500, Thermo Scientific). La concentration en fluor a été analysée à l'aide d'une électrode sélective d'ions (ISE). Enfin, le soufre total et le carbone total ont été analysés à l'aide d'un analyseur infrarouge (HORIBA EMIA 320-V2) après avoir chauffé les échantillons par induction à environ 1450°C.

La caractérisation minéralogique a été réalisée sur des échantillons bruts broyés à sec (80μm) par diffraction des rayons X (XRD) avec une radiation CuK α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) sur un diffractomètre 2 θ (Bruker D8-Advance) dans la gamme 5 -70°. Les phases cristallines ont été identifiées à l'aide du logiciel DIFFRAC EVA (v.4.1.1) en comparant les modèles enregistrés avec les fichiers de diffraction des poudres (PDF).

La microstructure cristallographique et la composition chimique des matériaux d'apatite ont également été analysées à l'aide de techniques d'imagerie. Les particules d'apatite ont d'abord été noyées dans une résine époxy pour obtenir des blocs de résine cylindriques (4 cm de diamètre), qui ont été abrasés et polis dans de l'éthanol à l'aide de poudres de carbure de silicium successivement plus fines. Enfin, une boue diamantée à base d'éthanol a été utilisée pour produire une finition polie lisse adaptée à l'enregistrement des schémas de diffraction par rétrodiffusion des électrons. Les sections polies ont été recouvertes de carbone et examinées par microscopie électronique à balayage (MEB JEOL JSM-7100) équipée d'un détecteur de motifs de diffraction par rétrodiffusion d'électrons (EBSD AZtec HKL) et d'un analyseur de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDXS Oxford Instruments) pour la microanalyse (Centre de microcaractérisation de R. Castaing, France). Cette technique a également été appliquée après l'expérience pour examiner la composition chimique des précipités formés.

La distribution granulométrique a été déterminée par la méthode standard de tamisage à sec NF EN ISO 17892-4 (janvier 2018). La porosité des milieux a été déterminée en utilisant la procédure standard de la science du sol basée sur des estimations de la densité apparente et de la densité des particules (Klute 1986). La densité particulaire

a été déterminée par la méthode du pycnomètre NF EN ISO 11508 (mai 2014) (n = 3), et la densité apparente a été mesurée par le volume occupé par une masse connue de matériau (n = 3).

La surface spécifique (SSA) a été déterminée en considérant la distribution granulométrique du matériau avec l'hypothèse de particules sphériques (McCabe et al. 2005).

$$SSA \left[m^2/kg \right] = \frac{(1 - f)}{\rho_s} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{12}{d_{i+1} + d_i} \cdot \frac{m_i}{M}$$

Où f est la porosité totale du matériau, ρ_s (kg/m³) est la densité spécifique, n est le nombre total de tamis utilisés, d_i (m) est le diamètre du ième tamis, m_i (kg) est la masse récupérée entre le ième et le ième +1 tamis et M (kg) est la masse totale de l'échantillon.

2.2 Expérimentations en colonnes

Des essais à long terme ont été réalisés dans quatre colonnes de laboratoire à lit fixe. Les colonnes étaient remplies d'un matériau filtrant à base d'apatite de 20 cm de haut et de 63,6 cm² de section. Trois des quatre colonnes (NA1_Ref, NA1_Ca et NA1_bio) contenaient le produit apatite NA1 afin d'étudier divers aspects liés à la rétention du P, tels que la teneur en calcium et le développement de la biomasse. La quatrième colonne, appelée NA2_Ref, contenait du matériau NA2 pour la comparaison avec le substrat NA1.

Les expériences ont été réalisées dans des systèmes hydrauliquement saturés dans un régime d'écoulement vertical descendant (Figure 1). Toutes les colonnes présentent des points d'échantillonnage internes équidistants pour permettre l'échantillonnage de la solution à différents temps de rétention. Deux couches de transition en gravier (gravier siliceux de 2 à 6 mm, Sibelco) ont été placées à l'entrée et à la sortie des filtres pour éviter la perte du matériau apatite. Les colonnes ont également été enveloppées d'une feuille de plastique noir opaque pour éviter le développement d'algues.

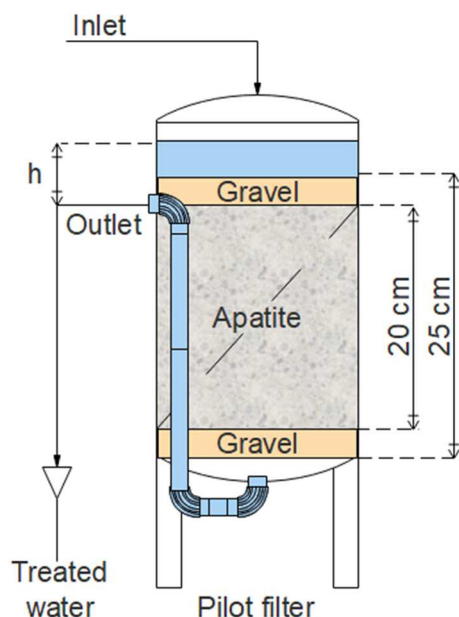


Figure 1 : dispositif expérimental en colonne

À l'exception de la colonne NA1_bio, les colonnes ont été alimentées avec une solution synthétique préparée à partir d'eau du robinet et de KH_2PO_4 (Sigma-Aldrich) pour atteindre des concentrations d'entrée en phosphore autour de $15 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$. La conductivité a également été ajustée par l'ajout d'une solution de NaCl (sel commun) pour se rapprocher des valeurs courantes dans les eaux usées réelles ($\approx 1000 \mu\text{S/cm}$). L'objectif de l'expérience dans la colonne NA1_Ca était d'analyser l'efficacité et le taux cinétique de rétention du P à de faibles concentrations en calcium. Par conséquent, la solution d'entrée est diluée avec de l'eau distillée pour diviser par deux la concentration en calcium de l'eau du robinet. La solution d'alimentation de la colonne NA1_bio est l'effluent de sortie d'un traitement secondaire biologique où la concentration en phosphate est ajustée avec l'ajout de KH_2PO_4 pour atteindre des concentrations autour de $20 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$.

Les débits de toutes les colonnes ont été fixés autour de 10 L/jour sauf pour la colonne NA1_bio qui a été fixée autour de 5 L/jour pour limiter la charge en P sur le filtre. Le Tableau 1 résume les caractéristiques d'alimentation des colonnes et la durée des expériences.

Tableau 1 : caractéristiques des alimentations des colonnes

Colonnes	NA1_Ref	NA1_Ca	NA1_bio	NA2_Ref
matériau	NA1	NA1	NA1	NA2
porosité (L)	0.67	0.70	0.69	0.72
Debit d'alim. (L/j)	9.4 ± 1.9 (85)*	9.9 ± 1.4 (50)*	5.0 ± 1.3 (50)*	9.6 ± 1.9 (85)*
Charge hydraulique (m/j)	1.48 ± 0.3	1.57 ± 0.22	0.78 ± 0.20	1.51 ± 0.3
Type d'eau	Solution synthétique	Solution synthétique	Eau usée traitée type secondaire	Solution synthétique
[PO₄-P] (mg/L)	14.6 ± 1.2	13.8 ± 0.9	21.0 ± 2.7	14.6 ± 1.3
[Ca²⁺] (mg/L)	64.4 ± 11.7	35.2 ± 2.6 (18)*	65.6 ± 18.9	66.8 ± 5.0
Ratio molaire Ca/P	3.52 ± 0.42	1.97 ± 0.20	2.45 ± 0.75	3.57 ± 0.35
Charge organique (g / (m² · j))	-	-	6.7 ± 4.0 (MES) (5)* 40 ± 46 (DCO) (5)* 3.2 ± 0.3 (DBO ₅)** (5)*	-
[NaCl] (mg/L)	319 ± 52	402 ± 94	159 ± 48	311 ± 33
Conductivité (µS/cm)	992 ± 102	990 ± 65	763 ± 163	1001 ± 87
pH	7.6 ± 0.3	7.6 ± 0.1	7.5 ± 0.4 (19)*	7.6 ± 0.2 (33)*
Durée de l'étude (j)	230	139	133	230
Nbre d'échantillons	34	20	20	34

*Le nombre d'échantillons est indiqué entre parenthèses dans la cellule concernée lorsque ce nombre est différent de celui indiqué dans la ligne correspondante du tableau.

** Données d'autosurveillance de la STEU : débit moyen pendant la durée de l'expérience.

Les échantillons ont été collectés une fois par semaine à l'entrée et à la sortie des systèmes. Pour évaluer l'évolution de la concentration en P à l'intérieur de la colonne, des échantillons ont également été collectés aux différents points d'échantillonnage le long de la colonne à des moments choisis de l'expérience, en particulier pendant la phase de précipitation (haute capacité de rétention du phosphore (PRC)). Les concentrations en calcium, phosphates, carbonates et autres ions ont été analysées dans des échantillons filtrés (0.45µm) par chromatographie ionique (NF EN ISO 14911 et EN ISO 10304-1). Des mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) et des matières en suspension totales (MES) ont également été réalisées pour certains échantillons de NA1_bio selon les normes NF T 90-101 et NF EN 872, respectivement. Les résultats d'analyse de la demande biochimique en oxygène (DBO₅) (NF EN 1899-1) ont été tirés des données de surveillance de la station d'épuration. La conductivité et le pH ont également été mesurés pour chaque échantillon. Enfin, le débit a été contrôlé tous les deux jours et ajusté si nécessaire.

2.3 Modèles réactionnels

L'évolution de la concentration de phosphore le long de la colonne a été ajustée avec deux modèles de taux de réaction différents : le modèle k-C* et le modèle N-k-C* (Kadlec et Wallace 2009).

Le modèle k-C* est un modèle cinétique simplifié qui suppose une cinétique de premier ordre pour la rétention du P, un réacteur idéal à écoulement piston et une concentration de fond. L'évolution de la concentration de P (C) avec le temps de rétention hydraulique (HRT) représenté par t (h) peut être obtenue par l'expression suivante :

$$C = (C_0 - C^*)exp(-k_v t) + C^*$$

où C₀ est la concentration de phosphore à l'entrée (mg/L), k_v la constante de vitesse cinétique volumétrique (h⁻¹) et C* la concentration de P à l'équilibre (mg/L). Le modèle k-C* a été traditionnellement utilisé pour décrire la rétention des polluants dans les systèmes poreux tels que les filtres plantés (Merriman et al., 2017) et plus particulièrement dans le cas de la rétention du phosphore par les filtres à apatite (Harouiya et al. 2011, Harouiya et al. 2011, Molle et al. 2011). Même si l'écoulement piston n'est pas strictement exact pour décrire l'hydrodynamique de tels systèmes, il fournit une estimation raisonnable des performances de traitement lorsque les concentrations de fond doivent être prises en compte (Merriman et al., 2017).

Le modèle N-k-C* est une combinaison du modèle k-C* avec l'hydrodynamique d'un modèle de réservoir en série (TIS). Le nombre de réservoirs en série (N) introduit dans l'équation doit être déterminé par des traçages hydraulique.

$$C = (C_0 - C^*) \left(1 + \frac{k_v t}{N}\right)^{-N} + C^*$$

Les paramètres des deux modèles, k_v et C*, sont déterminés par des études cinétiques. Elles ont été réalisées à différents PRC tout au long de l'expérience. Une étude cinétique analyse l'évolution de la concentration de P dans les colonnes à différents temps de rétention hydraulique (HRT). Afin d'aborder toute la gamme de concentration (de 15 mg PO₄-P/L jusqu'à l'équilibre), l'évaluation cinétique a été réalisée en réduisant progressivement la concentration de P à l'entrée pour simuler des HRT plus longs ; c'est-à-dire que la concentration à la sortie de la première semaine a été définie comme la concentration à l'entrée de la semaine suivante et ainsi de suite. Une telle méthodologie nécessite de une à quatre semaines de mesures, jusqu'à ce que la variation de la concentration entre des points d'échantillonnage consécutifs soit ≤ 0,1 mg PO₄-P/L ou que la concentration à la sortie soit nulle.

Les deux modèles ont été ajustés aux données résultant de ces études cinétiques à l'aide d'une méthode des moindres carrés non linéaires à gradient réduit généralisé

(GRG). Alors que le paramètre k_v est mieux défini à des concentrations d'entrée élevées, C^* nécessite de s'approcher de concentrations de sortie P faibles (équilibre). Lorsqu'aucune étude cinétique n'a été réalisée, le C^* a été fixé à la valeur définie dans une étude cinétique précédente et le k_v a ensuite été déterminé sur la base des concentrations à l'entrée et à la sortie. Un tel calcul comporte quelques incertitudes car C^* évolue lentement entre deux expériences cinétiques (des études cinétiques ont été réalisées fréquemment pour éviter ce biais).

2.4. Traçages hydrauliques

Des essais de traçage hydraulique ont été effectués pour déterminer le paramètre N du modèle hydraulique TIS, qui décrit le nombre de réacteurs à réservoir complètement agité (CSTR) de volume égal en série. La courbe de distribution de la rétention ($E(t)$ vs t) d'un modèle hydraulique TIS est définie par la courbe de distribution gamma présentée dans l'équation suivante.

$$E(t) = \frac{N}{t_{exp} \Gamma(N)} \left(\frac{Nt}{t_{exp}} \right)^{N-1} \exp\left(-\frac{Nt}{t_{exp}}\right)$$

$$t_{exp} = \int_{t=0}^{\infty} t E(t) dt$$

Où $E(t)$ est la fonction de distribution du temps de rétention, t (h) est le temps, t_{exp} (h) est le temps de rétention hydraulique (HRT) expérimental qui est également le temps de rétention moyen de la courbe de distribution et $\Gamma(N)$ (h⁻¹) est la fonction gamma.

Un Fluoromètre GGUN-FL30 a été utilisé pour analyser l'évolution dans le temps de la concentration du traceur fluoresceïne à la sortie des colonnes du substrat NA1. Les caractéristiques des tests de traçage pour chaque filtre sont décrites dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristique des traçages hydrauliques de type Dirac

	NA1_Ref	NA1_Ca	NA1_bio
Masse de traceur (µg fluoresceïn)	95.3	114.8	85.1
Volume de traceur (cm³)	19	23	17
Temps de mesure (h)	20	19	18.8

Les données expérimentales de l'essai de traçage sont ensuite utilisées pour déterminer $E(t)$ à l'aide de l'expression suivante :

$$E(t) = \frac{Q(t)C(t)}{\int_0^{\infty} Q(t)C(t)dt}$$

Où Q (m³/h) est le débit, C (g/m³ ou mg/L) est la concentration du traceur à la sortie du système. Le modèle est utilisé pour ajuster les données par une détermination simultanée de t_{exp} et N (outil SOLVER (Excel™) par minimisation de la somme des erreurs au carré). Pour des valeurs de N = 1, le système se comporte comme un CSTR idéal. Pour des valeurs de N supérieures ou égales à 50 (Levenspiel 2012), la courbe de distribution de rétention produit la distribution gaussienne d'un réacteur à écoulement piston.

2.5. Mesure de la conductivité hydraulique à saturation

Un test de perméabilité à charge constante a été effectué au début et à la fin des expériences pour évaluer les changements de la conductivité hydraulique (kh) du système (voir Figure 2 pour un schéma du montage expérimental). L'équation de Darcy est utilisée pour déterminer kh (m/s), où Δh est la perte de charge (m), A est la surface de section de la colonne (m²), L est la distance entre les piézomètres (m) et Q est le débit (m³/s).

$$k_h = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta h}$$

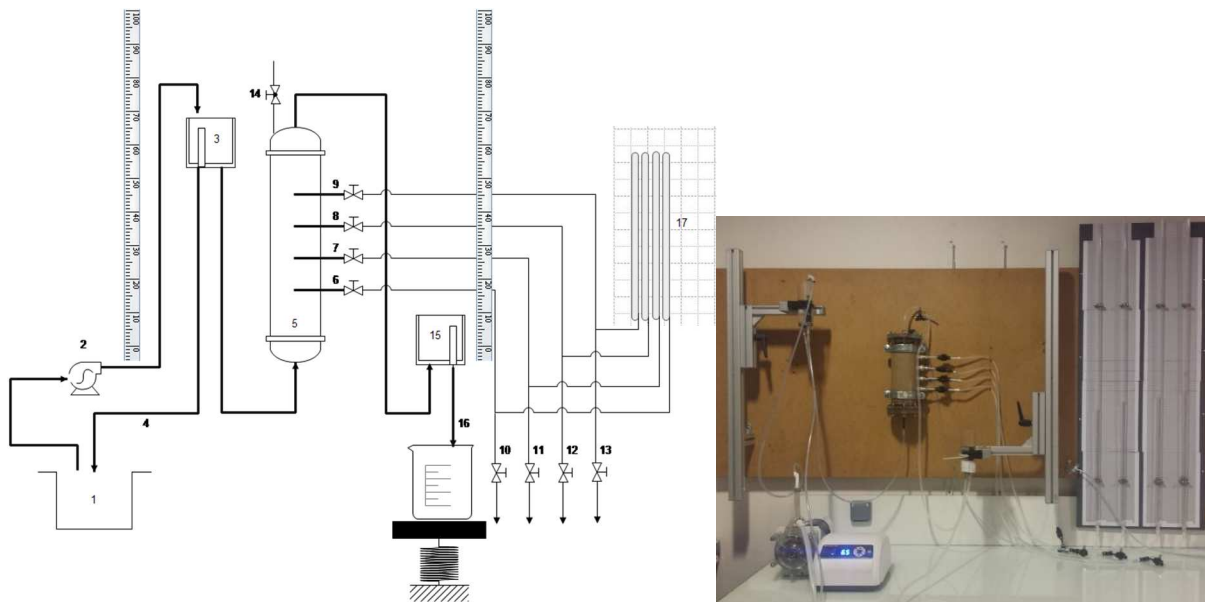


Figure 2 : Schéma de l'installation de l'essai de perméabilité à tête constante : 1) réservoir d'alimentation, 2) pompe péristaltique, 3) réservoir supérieur, 4) drain de débordement pour le réservoir supérieur, 5) colonne, 6-9) points d'échantillonnage avec vannes, 10-13) vannes pour la libération de l'air, 14) vanne de purge d'air de la colonne, 15) réservoir inférieur, 16) point de mesure du débit et 17) piézomètres.

3. RESULTATS

3.1. Caractéristiques des matériaux testés

Les résultats de la XRD sont présentés dans le Tableau 3. NA1 et NA2 contiennent respectivement 51 et 78 % (en poids) d'apatite sous forme de fluorapatite carbonatée (C-FAP). Les autres phases cristallines présentes dans les apatites NA1 et NA2 sont la calcite, la dolomite et le quartz. Des phases amorphes étaient également présentes dans les échantillons avec 21% et 18% (poids) pour NA1 et NA2, respectivement.

Les fournisseurs de roches d'apatites naturelles fournissent la qualité du matériau en termes de composition élémentaire (Tableau 4). Étant donné que la roche phosphatée la plus abondante est l'apatite, on peut admettre que la teneur en apatite est proportionnelle à la teneur en P. Cependant, comme les mesures XRD ne peuvent analyser que les phases cristallines, elles ne peuvent pas être mises en relation directe avec les résultats du Tableau 3. Dans cette étude, la teneur en P de NA1 et NA2 est de 11,0 et 13,8 % respectivement.

Tableau 3 : Composition minéralogique % (poids) et cristallinité % (poids) des substrats d'apatite NA1 et NA2.

Matériaux	Apatite	Calcite	Quartz	Dolomite	argile	Cryst. ^b
NA1	51.0 ^a	22.4	9.7	16.4	-	78.6
NA2	77.5 ^a	13.3	6.4	2.8	-	81.6

^aApatite comme fluorapatite carbonatée (C-FAP). ^bCristallinité Pourcentage massique de l'échantillon avec une structure cristalline. Les mesures XRD analysent uniquement la partie cristalline de l'échantillon.

Tableau 4 : Composition élémentaire en pourcentage de poids basée sur les analyses ICP-MS et ICP-OES des substrats d'apatite NA1 et NA2.

Matériaux	(% Ca	P	Mg	Si	Al	Fe	Na	K	F	C	S total	
massique)												
NA1	33.2	11.0	1.2	3.7	0.7	0.4	3.3	0.1	2.6	3.3	0.46	
NA2	36.7	13.8	0.4	1.7	0.2	0.2	3.4	0.1	3.3	2.3	0.50	

Le Tableau 5 présente les caractéristiques physiques des substrats d'apatite utilisés dans cette étude. Le matériau apatite NA2 présente une distribution granulométrique plus petite que NA1, ce qui se traduit par une SSA légèrement supérieure pour NA2.

Tableau 5 : granulométrie, porosité, densité spécifique des particules et surface développée obtenue par la méthode de distribution de la taille des particules pour les apatites naturelles NA1 et NA2.

Matériaux	granulométrie* d ₁₀ -d ₆₀ (mm)	Porosité (%)	densité (g/cm ³)	Surface (m ² /kg)
NA1	0.6 – 2.0	54	2.7	0.83
NA2	0.6 – 1.0	57	2.9	0.96

Les micrographies et les analyses SEM-EDXS sur les substrats bruts ont révélé des aspects intéressants sur la morphologie et la composition des deux produits. Le matériau NA1 présente souvent un substrat de gangue recouvrant les particules d'apatite (Figure 3.a). Ce revêtement est principalement composé d'argiles telles que la montmorillonite ((Na, Ca)_{0,33}(Al, Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂-nH₂O) qui contient généralement du Fe comme cation de substitution (Anthony et al. 1995). Dans l'apatite NA2, la présence et la quantité de gangue observée sont plus faibles, ce qui conduit à un produit apatite plus "propre" (Figure 3.b), et pourrait expliquer les différences en termes de composition en Al et Fe par rapport à NA1. Le rapport molaire Ca/P des particules d'apatite était typique des apatites carbonatées, c'est-à-dire $1,78 \pm 0,8$ pour NA1 et $1,80 \pm 0,7$ pour NA2.

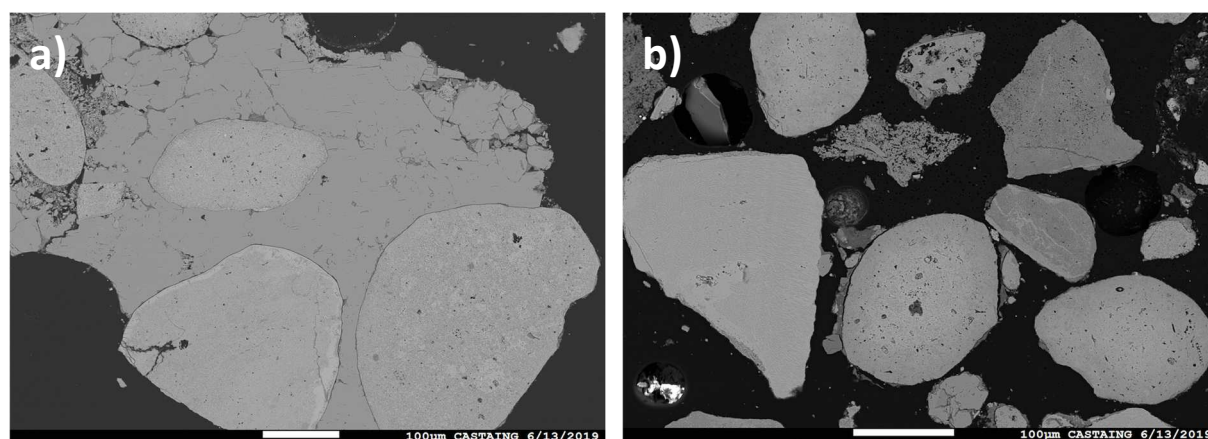


Figure 3 : Micrographies MEB de sections transversales polies des produits en mode rétrodiffusé : a) les particules d'apatite NA1 sont apparues noyées dans une gangue de nature différente (gris plus foncé), et b) les particules de substrat NA2, l'échantillon présentant une concentration beaucoup moins importante de gangue argileuse.

3.2. Performances de rétention du phosphore

La performance du système est exprimée dans la Figure 4 comme la quantité de P retenue par quantité de P entrant dans le filtre. Une performance de 100% est représentée par la ligne droite $y = x$. La Figure 4.a) montre que NA1 et NA2 ont une évolution similaire de leur capacité de rétention jusqu'à ce qu'ils atteignent 8 g PO₄-

P/kg de matériau. A ce point, la performance de NA1 commence légèrement à diminuer et elle présente de faibles différences avec NA2. Pour cette dernière, la séparation de la ligne 100% commence à 10 g PO₄-P/kg. Après 230 jours d'expérience, les colonnes NA1 et NA2 ont cumulé 16,8 et 17,5 g de PO₄-P/kg de matériau avec des performances d'élimination atteignant encore 80% et 83%, respectivement, pour des temps de rétention hydraulique de 1,8 heures. Le temps expérimental n'était pas assez important pour atteindre la CRP maximale des matériaux mais suffisamment élevé pour atteindre des valeurs intéressantes d'un point de vue opérationnel.

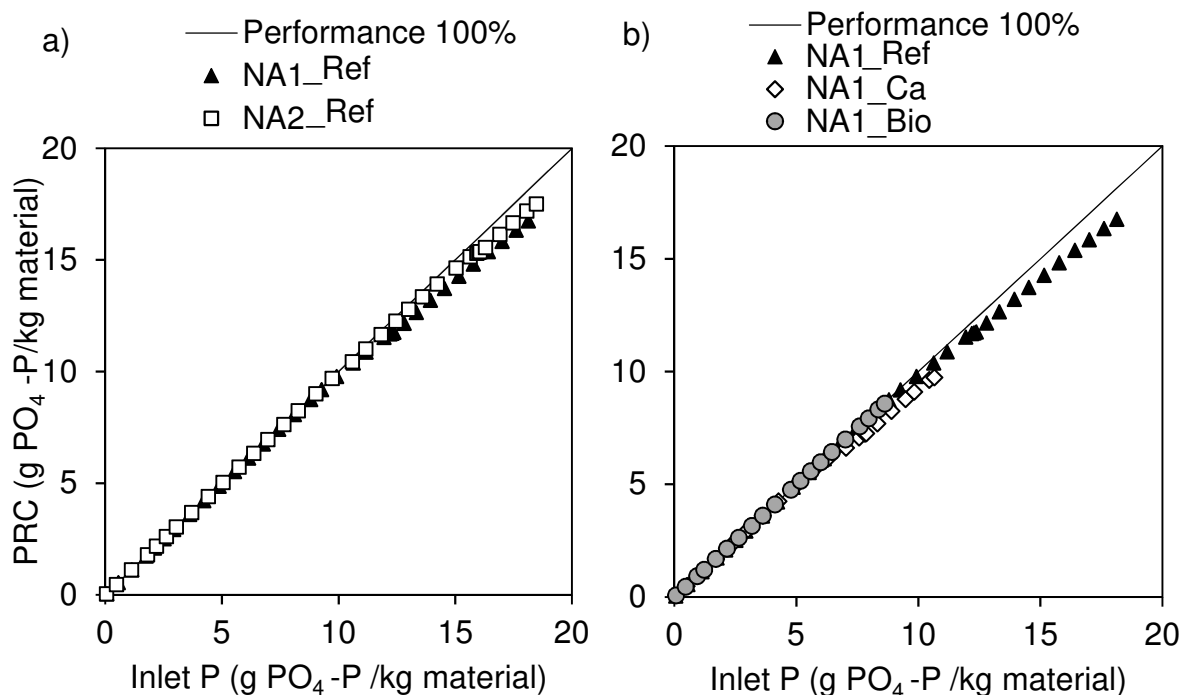


Figure 4 : Évolution de la performance de rétention du phosphore pour a) les colonnes NA1_Ref et NA2_Ref et b) les colonnes NA1_Ref, NA1_Ca, NA1_bio. Les graphiques montrent la capacité de rétention du P (PRC) atteinte au cours des expériences et comparent leurs performances par rapport à la ligne de performance de 100%.

La Figure 4.b montre les résultats des expériences utilisant NA1 pour différentes conditions de fonctionnement (absence de Ca, croissance du biofilm). Pour la colonne NA1-Bio, le rendement est resté proche de 99% à la fin de l'expérience, suivant la même tendance que NA1_Ref. Ainsi, jusqu'à une CRP égale à 8,6 g PO₄-P/kg NA1, l'expérience a montré que l'effet du développement d'un biofilm est limité. Il peut également résulter d'une assimilation biologique ; cependant, comme la charge organique est faible (3,2 g DBO₅/m²/d), l'assimilation de la biomasse est négligeable.

En revanche, le manque de calcium affecte plus significativement la performance de rétention du P. Elle commence à diminuer à 3,0 g PO₄-P/kg NA1 et elle est inférieure à 80 % à partir d'une CRP d'environ 9,6 g PO₄-P/kg NA1. La réduction de la concentration en calcium affecte, en effet, la sursaturation de la solution par rapport aux phases solides de CaP, réduisant ainsi le taux de réaction et la performance du procédé.

3.3. Détermination des cinétiques réactionnelles

Afin de caler les cinétiques réactionnelles il est nécessaire de déterminer correctement le régime hydraulique ayant lieu dans les colonnes. Le paramètre N du modèle NkC^* a été déterminé à partir des tests de fluorescéine-traceur en utilisant l'expression de la distribution gamma. Un exemple est donné pour la colonne NA1_Ref sur la Figure 5. Les traçages ont permis de déterminer les valeurs de N , respectivement de 5,5, 13,0 et 19,0 pour la colonne NA1_Ref, la colonne NA1_Ca et la colonne NA1-bio. Comme l'hydrodynamique de la colonne NA1_Ref est la plus éloignée du régime d'écoulement piston, elle sera choisie dans la suite pour évaluer les limites de l'application du modèle $k-C^*$ aux colonnes de laboratoire.

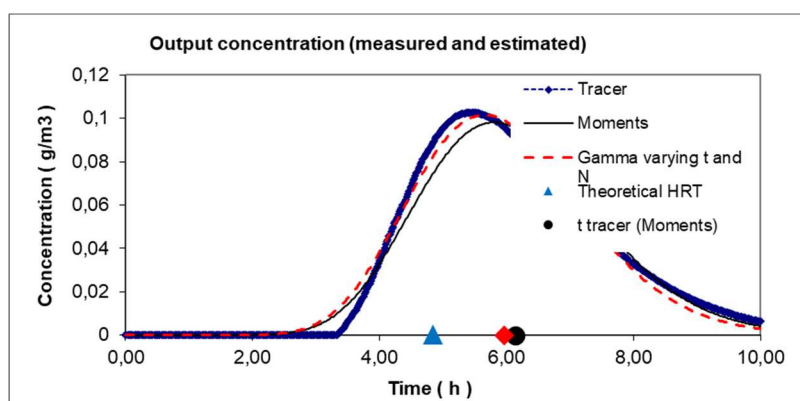


Figure 5 : courbes de concentrations de sortie en fluorescéine lors des traçages hydraulique des colonnes NA1_Ref.

L'évolution de la constante de vitesse cinétique avec la capacité de rétention du phosphore part de valeurs élevées qui diminuent progressivement jusqu'à atteindre une pseudo stabilisation (Molle et al. 2011). Ce comportement expliquerait une phase initiale où l'adsorption et une précipitation rapide des phosphates de calcium se produisent ; ensuite, la vitesse cinétique diminue progressivement et la rétention est principalement associée à la croissance cristalline des phosphates de calcium.

Dans la Figure 6, le coefficient de vitesse cinétique est évalué en utilisant le modèle $k-C^*$ pour comparer les deux substrats, NA1 et NA2. Elle révèle une étape initiale plus longue pour NA2 que pour NA1. La valeur moyenne de k_v de NA2_Ref pendant cette période est de $4,34 \text{ h}^{-1}$ jusqu'à $9 \text{ g PO}_4\text{-P/kg}$. Pour NA1_Ref, la première étape à coefficient cinétique élevé atteint environ $6,5 \text{ g PO}_4\text{-P/kg}$, avec une valeur moyenne de $4,26 \text{ h}^{-1}$. Malgré l'étape initiale plus longue pour NA2_Ref par rapport à NA1_Ref, les valeurs de k_v pendant l'étape de pseudo-stabilisation semblent atteindre une gamme similaire pour les deux colonnes. Les valeurs moyennes de k_v dans la phase de pseudo-stabilisation sont de $1,45 \text{ h}^{-1}$ et de $1,70 \text{ h}^{-1}$ pour NA1_Ref et NA2_Ref, respectivement.

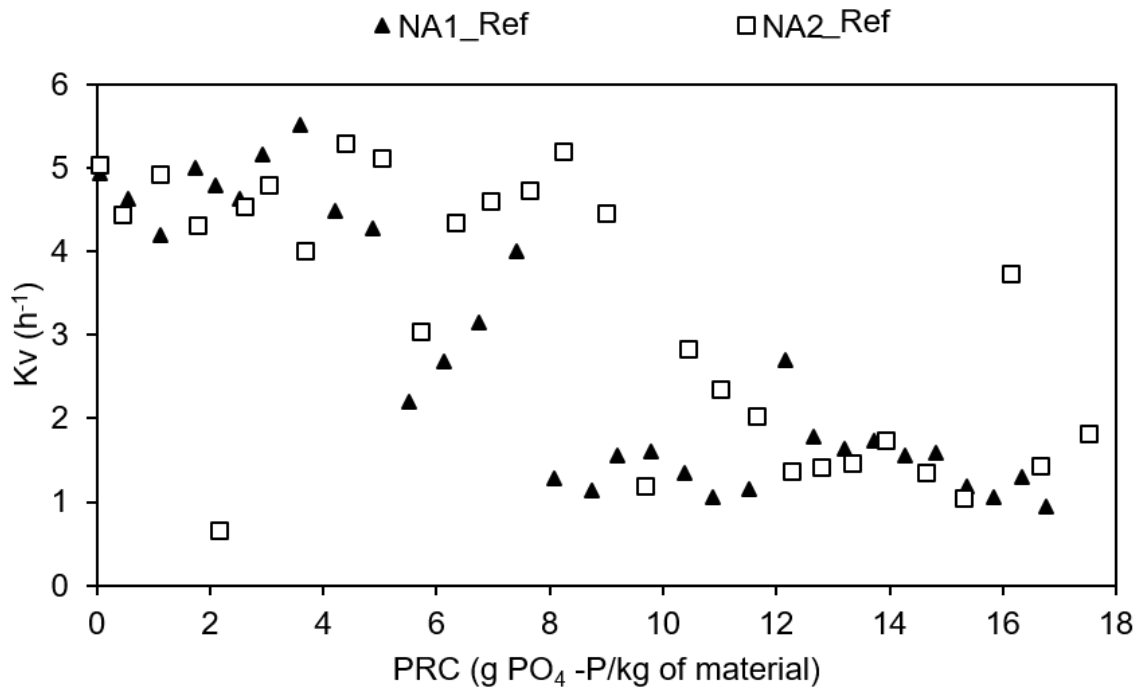


Figure 6 : Evolution du coefficient de la cinétique réactionnelle (modèle k-C*) en fonction de l'état de saturation des matériau NA1_Ref et NA2_Ref.

Dans la Figure 7, les deux modèles, k-C* et N-k-C*, sont comparés dans le cas de la colonne NA1_Ref. Une différence significative des paramètres kv peut être observée entre les modèles pour les faibles valeurs de PRC (C* proche de zéro). Le modèle N-k-C* présente un kv moyen de 9.03h⁻¹ comparé à 4.26h⁻¹ pour le modèle k-C*. Cette différence semble être surmontée dans la phase de pseudo-stabilisation où des valeurs moyennes de kv similaires sont obtenues (1,64h⁻¹ pour le modèle N-k-C* et 1,45h⁻¹ pour le modèle k-C*). La Figure 7 montre que le modèle k-C* conduit à une évolution plus conservatrice des paramètres du modèle que le modèle N-k-C*.

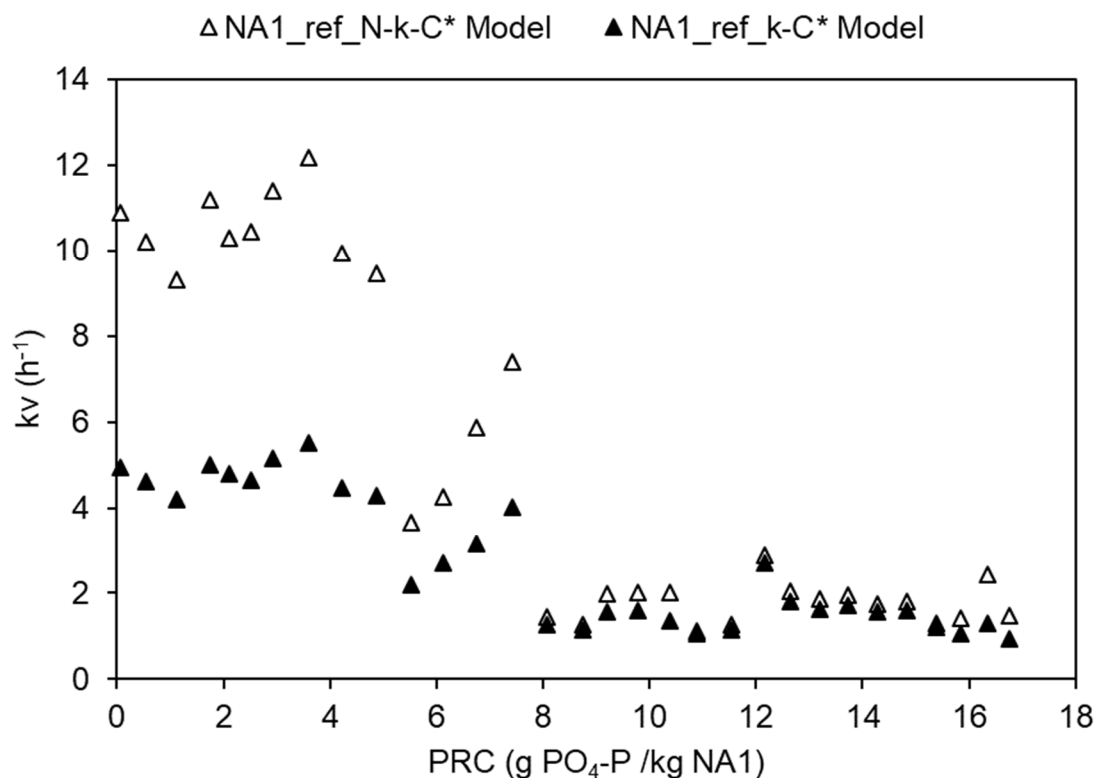


Figure 7 : Evolution du coefficient de la cinétique réactionnelle (modèles N-k-C* et k-C*) en fonction de l'état de saturation des matériau NA1_Ref.

En ce qui concerne la concentration bruit de fond C*, les matériaux permettent des concentrations de sortie inférieures à 1 mg PO₄-P/L jusqu'à une CRP d'environ 11 et 15 g PO₄-P/kg de matériau pour NA1_Ref et NA2_Ref, respectivement. Cependant, pour des valeurs de CRP plus élevées, des C* supérieures à 2 mg PO₄-P/L sont observées. Néanmoins, en raison du court temps de rétention dans les colonnes (environ 2 h), il n'est pas facile de transposer ces résultats pour des systèmes à l'échelle réelle où des temps de rétention hydraulique plus élevés peuvent conduire à des mécanismes de rétention différents (formation de différentes phases de CaP et/ou différentes étapes de limitation de vitesse). C'est un aspect spécifique et important qu'il faudrait préciser à l'avenir pour mieux définir la conception et garantir de faibles concentrations de P en sortie.

La Figure 8 présente l'évolution du coefficient cinétique pour NA1 en fonction des différentes conditions environnementales fixées (concentration en Ca et croissance de la biomasse). Pour la colonne NA1_Ca, les plus faibles concentrations en calcium en entrée ont conduit à une réduction plus progressive du coefficient de vitesse cinétique dès le début de l'expérience (faibles valeurs de CRP) contrairement à la colonne NA1_Ref qui est restée relativement stable à des valeurs élevées jusqu'à environ 6,5 g PO₄-P/kg NA1. Par conséquent, le stade pseudo-stable de NA1_Ca est atteint à un PRC plus faible que celui de NA1_Ref (environ à 6 g PO₄-P/kg NA1 contre 8 g PO₄-

P/kg NA1 pour la colonne NA1_Ref), cependant, k_v semble se stabiliser à des valeurs similaires.

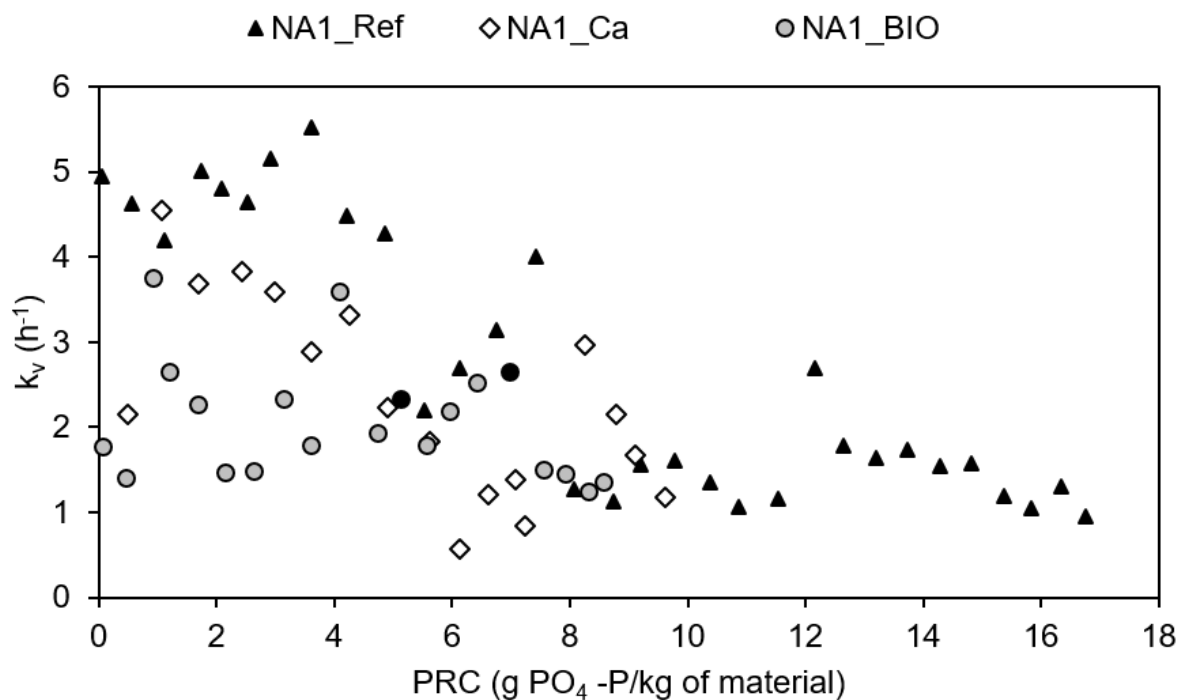


Figure 8 : Evolution du coefficient de la cinétique réactionnelle (modèle k-C*) en fonction de l'état de saturation des colonnes NA1_Ref, NA1_Ca et NA1_Bio.

Les concentrations de calcium à l'entrée de la colonne NA1_Ca étaient suffisamment élevées pour permettre la précipitation des HAP ($\text{Ca/P} = 1,67$). Cependant, une concentration réduite de calcium affecte la sursaturation de la solution, qui à son tour réduit la vitesse cinétique de la réaction. Les rapports molaires Ca/P d'entrée moyens étaient, en effet, de $3,5 \pm 0,7$ pour NA1 et de $2,0 \pm 0,2$ pour NA1_Ca, comme le montre le Tableau 1. Néanmoins, le rapport Ca/P réel affectant la précipitation peut augmenter à l'intérieur de la colonne en raison de la dissolution de la matière calcaire de la gangue. Une telle dissolution-réprécipitation du calcium sous forme de phosphates de calcium aurait pu lisser l'impact d'une solution déficiente en calcium sur les taux cinétiques, en particulier pendant la phase initiale où la plupart des phases contenant du Ca se dissolvent. L'effet d'une solution déficiente en calcium dans la précipitation pendant la phase de stabilisation n'a pas pu être évalué.

Dans le cas de la colonne utilisant des eaux usées traitées, NA1_bio, l'évolution de k_v en fonction de la CRP semble être plus faible que dans les conditions NA1_Ref, contrairement aux concentrations de sortie proches de zéro pour la colonne NA1_Bio sur toute la plage de CRP de l'expérience (voir Figure 9). Pour limiter la charge organique (de valeurs allant jusqu'à 130 à 40 g DCO/m²/d), le débit de cette colonne a été réduit à 5 L/jour au lieu de 10 L/jour, augmentant ainsi le temps de rétention. Lors de la détermination des coefficients de vitesse cinétique basés sur les concentrations à l'entrée et à la sortie, le temps de séjour hydraulique affecte le calcul du k_v . Il n'est

pas possible de savoir si la colonne a retenu le phosphore sur les premières couches de la colonne, ce qui entraînerait des coefficients de vitesse cinétique élevés, ou si la concentration en P a progressivement diminué avec le temps de séjour hydraulique (valeurs de k_v plus faibles). Deux mesures cinétiques ont été effectuées par échantillonnage interne sur la colonne NA1-Bio, révélant des coefficients de vitesse cinétique du même ordre que ceux de la colonne NA1_Ref (points noirs sur la Figure 8). Ces résultats, en plus des valeurs de k_v similaires à celles de la colonne NA1-Ref dans la région de stabilisation, suggèrent que l'effet des eaux usées et du développement de la biomasse est limité dans la gamme de CRP et les conditions opérationnelles considérées.

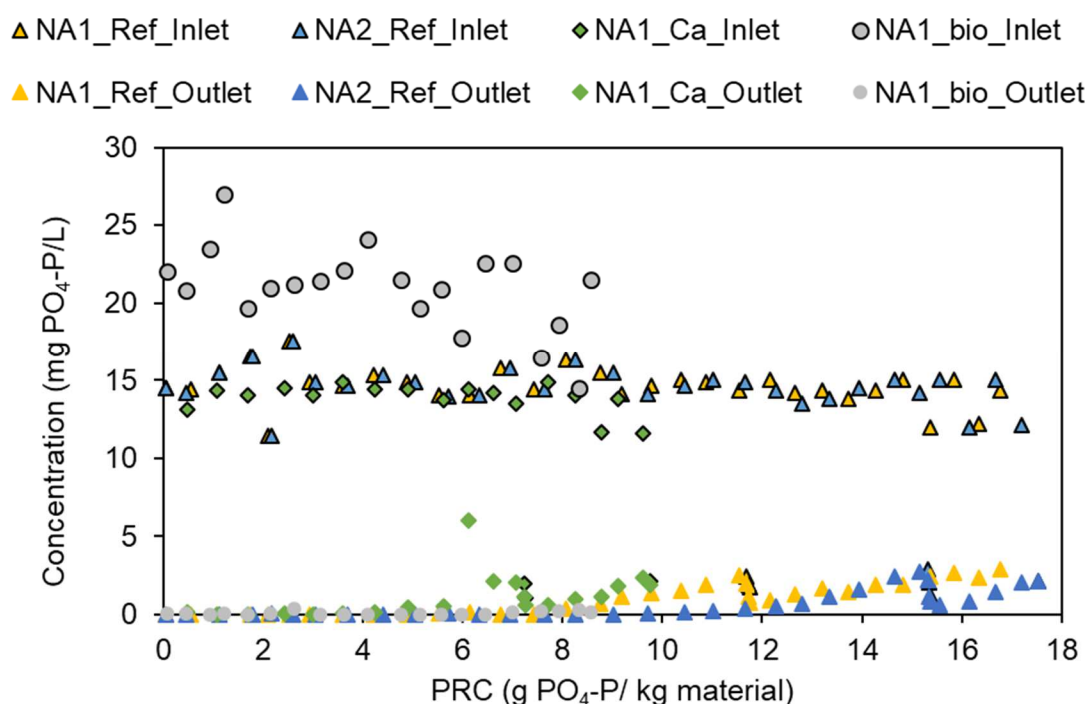


Figure 9 : Concentrations d'entrée et de sortie en P des colonnes étudiées en fonction de la quantité de P retenue.

3.4. Observations microscopiques des précipités formés

A la fin des expériences, des échantillons solides ont été prélevés près du sommet (entrée) et près du fond (sortie) des colonnes NA1_Ref et NA2_Ref. Les échantillons ont été observés et analysés par SEM-EDXS afin d'identifier les précipités formés. Les micrographies ont révélé la présence d'un dépôt formé à la surface des deux substrats pour les échantillons prélevés à proximité de l'entrée du système.

Dans NA1 (Figure 10.a), la couche la plus superficielle est constituée d'un précipité structuré avec un rapport molaire Ca/P d'environ 1,5, caractéristique du phosphate de calcium amorphe (ACP) et du phosphate tricalcique (TCP). Cependant, il est plus probable que le précipité soit de l'ACP puisque les caractéristiques des lignes de Kikuchi des phases cristallisées n'ont pas pu être observées sur les images MEB rétrodiffusées. La couche ACP s'est formée à la surface des particules d'apatite directement exposées à la solution et sur la gangue d'argile. En présence de la gangue argileuse, le phosphore a d'abord été retenu à l'intérieur de l'argile : Les ions P diffusent dans l'argile où les oxydes et les hydroxydes d'aluminium et de fer, ainsi que les petites particules d'apatite encastrées, agissent probablement comme des sites de sorption spécifiques conduisant à une nouvelle précipitation des phosphates sous forme d'ACP (Ca/P =1,5).

Une micrographie complète de ce phénomène est présentée à la Figure 10.b. Les particules en gris clair représentent les particules d'apatite et, autour d'elles, un bord gris plus foncé signale la présence de la gangue argileuse. Les couches du précipité structuré sont visibles à droite de l'image dans un niveau de gris proche de celui des particules d'apatite. Sous les couches de FAP structurées, la gangue argileuse est plus claire mais elle passe à un niveau de gris plus foncé vers la gauche de l'image, illustrant ainsi le phénomène de diffusion dans l'argile. On peut également observer que les particules de gauche, enveloppées dans la gangue argileuse, n'étaient pas en contact avec la solution et donc qu'aucun précipité ne s'est formé, c'est-à-dire que la précipitation sur les particules d'apatite est limitée par la présence de la gangue argileuse.

Dans les échantillons NA2, seule la couche structurée a été identifiée, correspondant également aux précipités d'ACP (Figure 11). La concentration en argile dans le substrat NA2 étant beaucoup moins importante, le précipité se forme directement sur la surface des particules d'apatite. Par conséquent, la présence de la gangue dans le substrat

NA1 peut être la raison des performances et des vitesses cinétiques plus faibles que dans NA2.

L'épaisseur moyenne de la couche ACP structurée dans les échantillons proches de l'entrée pour les deux substrats est d'environ 30 μ m.

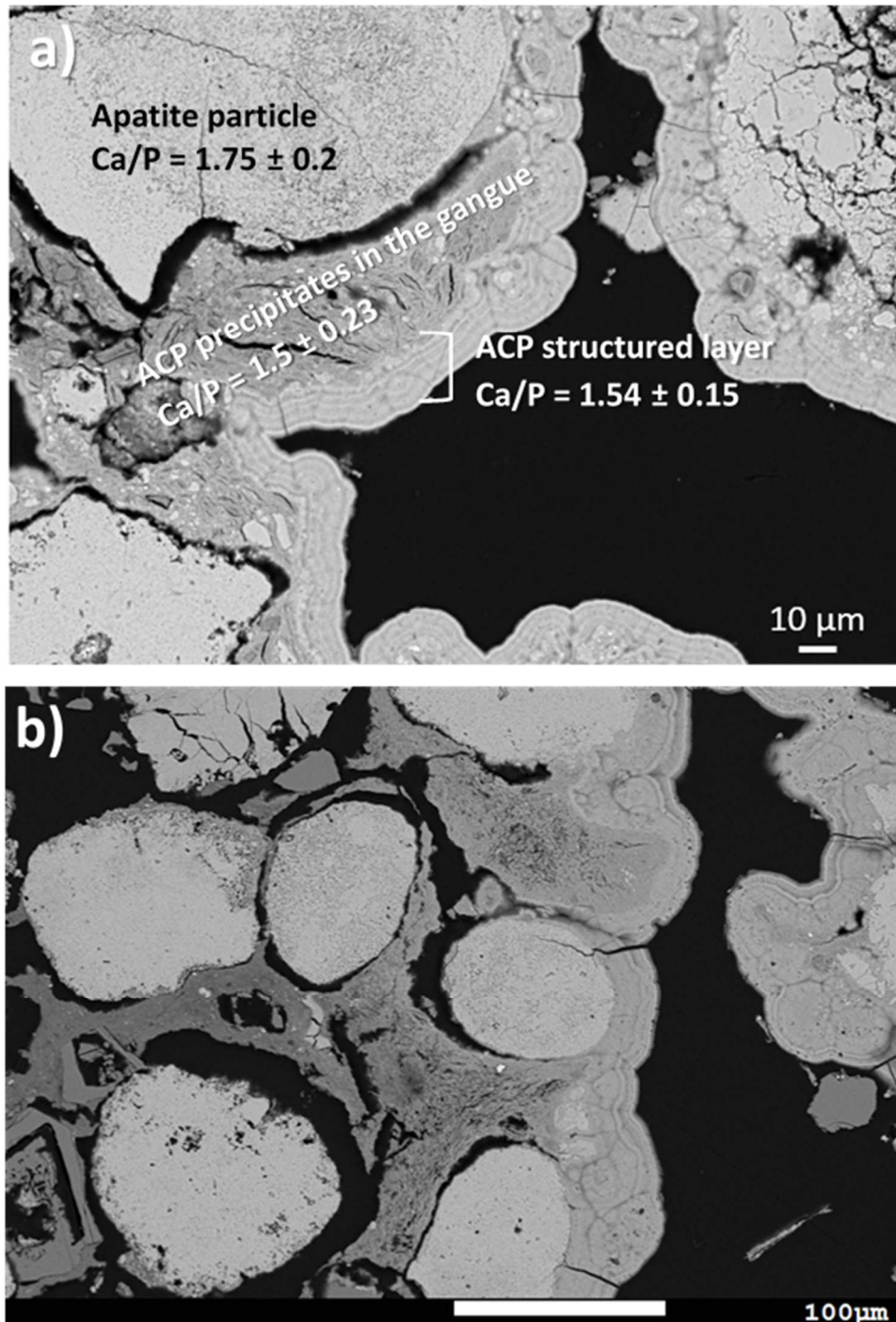


Figure 10 : Micrographies SEM typiques en mode rétrodiffusé des échantillons prélevés dans la colonne NA1_Ref près de l'entrée du système. L'image a) montre les différentes couches au-dessus de la fluorapatite carbonatée (Ca/P = 1,75), où le phosphore est retenu : celle correspondant à la partie argileuse où se forme l'ACP (Ca/P = 1,5) et la couche au-dessus correspondant à un précipité structuré d'ACP (Ca/P = 1,54). L'image b) illustre la diffusion du phosphore dans l'argile et l'isolement des particules d'apatite entourées de la gangue. Les différentes phases et couches solides sont identifiées sur l'image par les différents niveaux de gris.

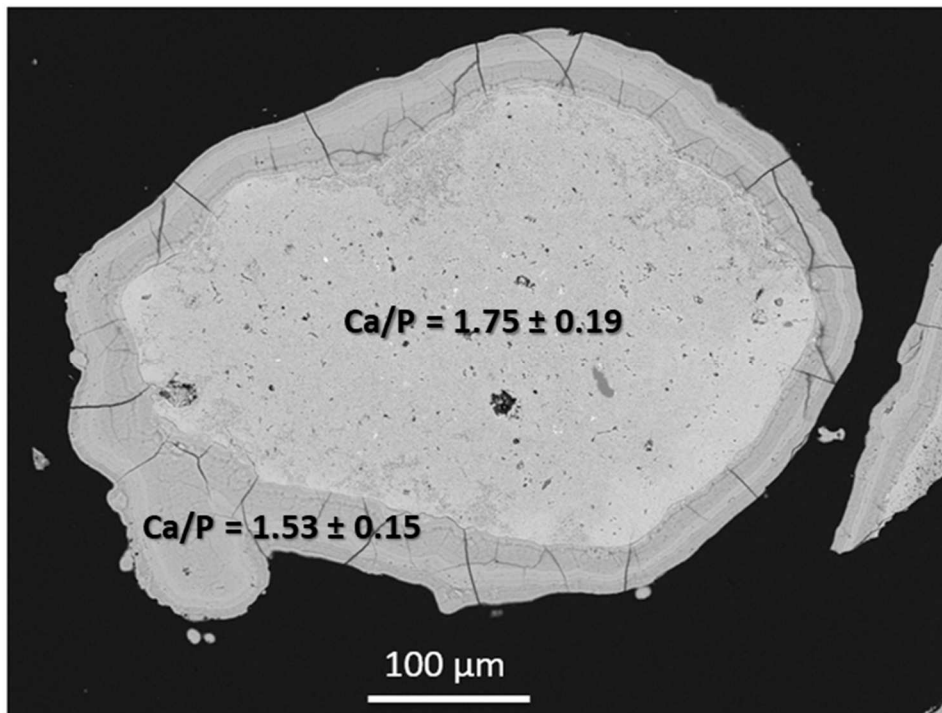


Figure 11 : Micrographies SEM typiques en mode rétrodiffusé des échantillons prélevés dans la colonne NA2 montrant un précipité formé directement sur la surface de la fluorapatite carbonatée avec un rapport Ca/P de 1,53 correspondant à l'ACP. Les différentes phases et couches solides sont identifiées sur l'image par les différents niveaux de gris.

Ni les échantillons NA1_Ref et NA2_Ref prélevés au fond des colonnes et analysés par SEM-EDXS n'ont montré la formation de précipités.

Pour analyser l'évolution de la rétention du phosphore avec le HRT, on peut observer l'évolution du rapport molaire Ca/P de la solution retenue entre deux points d'échantillonnage consécutifs dans la colonne (Tableau 6), calculé suivant.

$$\left(\frac{Ca}{P}\right)_{retained} = \frac{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_{i+1}}{[PO_4 - P]_i - [PO_4 - P]_{i+1}}$$

Où $[Ca^{2+}]_i$ et $[PO_4 - P]_i$ sont les concentrations molaires de calcium et de phosphore au $i^{\text{ème}}$ point d'échantillonnage et $[Ca^{2+}]_{i+1}$ et $[PO_4 - P]_{i+1}$ sont les concentrations molaires de calcium et de phosphore au point d'échantillonnage consécutif ($i^{\text{ème}}+1$).

On peut voir que le rapport molaire Ca/P retenu montre une tendance générale à évoluer de valeurs plus élevées à des valeurs plus faibles le long des colonnes NA1_Ref et NA2_Ref. Ceci peut être lié à une diminution de la sursaturation de la solution au fur et à mesure que les phosphates de calcium sont retenus. Une telle réduction de la sursaturation entraîne à son tour une moindre précipitation du phosphate de calcium. En outre, il semble qu'un front de rétention des phosphates de calcium se déplace de la surface de la colonne vers les profondeurs inférieures, au fur et à mesure que la PRC augmente (valeurs en gras dans le tableau 6). Cette évolution suggère que le taux cinétique de rétention du phosphate de calcium diminue dans les

premières sections où la PRC est plus élevée, permettant à plus d'ions calcium et phosphate d'atteindre les sections inférieures de la colonne avec une sursaturation suffisante pour précipiter.

A des PRC élevés, comme le montre la colonne NA2_Ref (Tableau 6), les deux premières sections de la colonne sont encore actives avec des rapports Ca/P retenus relativement élevés. Cependant, à partir de la troisième section (de 8 cm de profondeur jusqu'au fond), les résultats montrent des rapports molaires Ca/P supérieurs à ceux de la section précédente ou même des Ca/P négatifs rendant compte d'une certaine dissolution. Même si la concentration de phosphore le long de la colonne diminue toujours, la concentration de calcium varie le long de la colonne, retenant et libérant parfois les ions (Figure 12). Ce comportement implique également des équilibres de calcite et de dolomite, montrant des conditions non saturées à certaines profondeurs de la colonne et à différents temps de séjour. En effet, l'évolution de la concentration en Ca, Mg et bicarbonates avec le HRT montre l'existence de processus de dissolution et de reprécipitation à l'intérieur du lit. Enfin, l'absence de précipités dans les échantillons de fond analysés par SEM-EDXS, peut être expliquée par la formation de petites quantités de phosphates de calcium amorphes qui se redissolvent avec des conditions de solution instables (sursaturation - insaturation).

Tableau 6 : Evolution du rapport molaire Ca/P retenu en solution avec l'augmentation de la saturation (concentration d'entrée du phosphore autour de 15 mg PO₄-P/L). Le rapport Ca/P retenu est calculé comme la différence de concentration en calcium entre deux points d'échantillonnage divisée par la différence de concentration en phosphore entre ces mêmes deux points d'échantillonnage. Les valeurs en gras indiquent la rétention du phosphate de calcium.

PRC (g PO ₄ -P/kg matériau)	NA1_Ref			NA2_Ref		
	8.1	8.8	10.9	9.7	15.1	17.2
Couche 0 – 4 cm	1.22	2.53	2.42	1.65	1.38	2.01
Couche 4 – 8 cm	0.27	1.16	1.71	0.81	1.54	2.37
Couche 8 – 12 cm	0.00	0.64	1.12	1.13	0.00	-4.31
Couche 12 – 16 cm	-0.36	-0.05	0.07	0.35	1.15	6.21
Couche 16 – 20 cm	-0.84	-0.68	0.00	-1.05	0.40	1.06

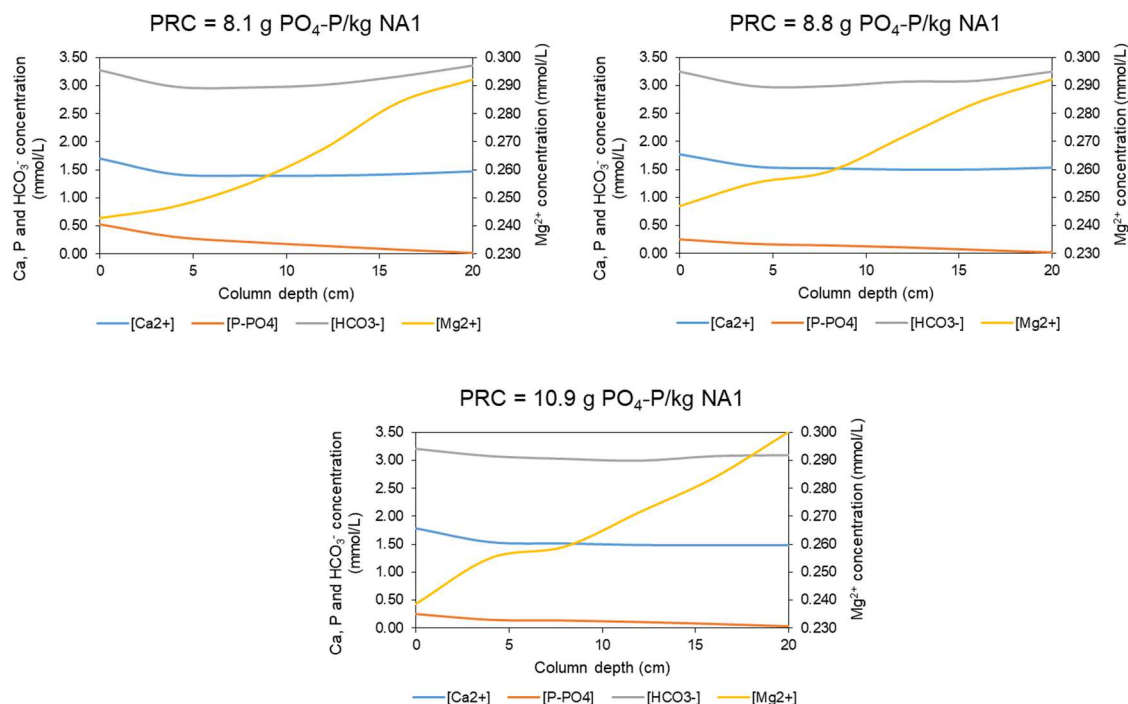


Figure 12 : Évolution de la concentration de certains anions et cations le long de la colonne NA1_Ref à différents PRC moyens. Les graphiques montrent les processus de dissolution et de reprécipitation impliquant la calcite, la dolomite et les phosphates de calcium.

3.5. Evolution de la perméabilité du milieu avec le colmatage chimique/biologique

L'utilisation d'apatite naturelle avec une distribution granulométrique fine peut induire un colmatage prématuré. Afin de mesurer la perte de performance hydraulique, des tests de perméabilité ont été réalisés dans les colonnes avant et après les expériences. Les résultats sont visibles dans le Tableau 7. Ils ne montrent aucune variation significative de la conductivité hydraulique puisque les valeurs avant et après l'expérience restent du même ordre de grandeur. En effet, la diminution de la conductivité hydraulique au cours du temps de l'expérience est moins importante que l'incertitude expérimentale. La variation de la perméabilité entre les différentes sections des colonnes (Tableau 8) n'est pas significative non plus. On peut conclure que le dépôt cumulé (épaisseur des précipités ~ 30µm) ou le développement de la biomasse (NA1_bio), compte tenu de la PRC atteinte pour chaque colonne, n'a pas provoqué de perte significative de conductivité hydraulique.

Tableau 7 : Conductivité hydraulique du lit filtrant déterminée par le test de perméabilité à charge constante avant et après l'expérience pour toutes les colonnes de l'étude.

Conductivité hydraulique (m/s)	NA1_Ref	NA1_Ca	NA1_Bio	NA2_Ref
Avant expérimentation	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
Après expérimentation	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$

Tableau 8 : Evolution de la conductivité hydraulique à l'intérieur du filtre à différentes profondeurs. Les mesures sont effectuées au niveau des piézomètres et la conductivité est donc mesurée pour la section de la colonne entre les piézomètres à la fin des expériences.

Conductivité hydraulique (m/s)	NA1_Ref	NA1_Ca	NA1_Bio	NA2_Ref
4 cm – 8 cm	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$
8 cm – 12 cm	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$
12 cm – 16 cm	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$

4. CONCLUSION

Les apatites naturelles NA1 et NA2 ont montré un grand potentiel pour la rétention du phosphore des eaux usées. La capacité de rétention atteinte à la fin du temps expérimental était de 16,8 et 17,5 g PO₄-P/kg pour les colonnes NA1_Ref et NA2_Ref, respectivement. Cependant, la capacité de rétention maximale du phosphore n'a pas été atteinte dans les deux cas ; la rétention du P était toujours opérante en fin d'expérimentation. Des coefficients de vitesse cinétique élevés sont observés pour les colonnes aussi bien pendant la phase initiale que pendant la phase de pseudo-stabilisation. Pour cette dernière, les valeurs atteintes étaient de 1,45 et 1,70h⁻¹ pour NA1_Ref et NA2_Ref, respectivement, lorsqu'elles ont été évaluées par le modèle k-C* (résultats plus conservateurs)¹. La cinétique est légèrement affectée par des solutions déficientes en calcium pendant la phase initiale, très probablement en raison de la dissolution du calcium du substrat. L'impact de faibles concentrations de calcium à l'entrée pendant la croissance des précipités n'a pas pu être évalué. En ce qui concerne la colonne alimentée par un véritable effluent d'eaux usées traitées, NA1_Bio, la performance de rétention du phosphore est ≥ 99% pour toute la gamme de PRC étudiée. Les coefficients de vitesse cinétique déterminés par des échantillonnages internes sont dans la même gamme que ceux de NA1_Ref et l'évolution de kv semble se stabiliser à des valeurs similaires également. Par conséquent, le développement de la biomasse semble avoir peu d'impact sur la rétention du P pour la gamme de PRC considérée et les charges organiques appliquées. En ce qui concerne le paramètre C*, il augmente avec le temps mais il reste inférieur à 1 mg PO₄-P/L jusqu'à 11 et 15 g PO₄-P/kg pour NA1 et NA2, respectivement. Cependant, la définition de l'évolution de C* avec des PRC croissants et avec des temps de séjour hydrauliques plus longs serait nécessaire pour une conception plus précise des ouvrages en conditions réelles et mieux encadrer le domaine de garantie en terme de concentrations de sortie.

Les images de microscopie électronique ont montré la formation d'un précipité dans les échantillons prélevés près de l'entrée des colonnes. La présence d'une gangue d'argile dans le substrat NA1 a également permis une certaine rétention du CaP au sein de la couche d'argile. Ensuite, une couche structurée de phosphate de calcium amorphe a pu se développer sur la gangue argileuse et la surface des particules d'apatite. Pour le substrat NA2, avec une très faible quantité de gangue argileuse, la rétention du phosphore a été réalisée par la précipitation de phosphate de calcium amorphe directement sur la surface de l'apatite. Enfin, aucun colmatage chimique ou biologique n'a été observé au vu des PRC atteints. Par ailleurs, la perte de conductivité hydraulique n'a été significative dans aucune des colonnes.

¹ $C = (C_0 - C^*)exp(-k_v t) + C^*$

En conclusion, la rétention du phosphore des eaux usées par des filtres à apatite semble être une solution prometteuse pour les petites stations de traitement des eaux usées. Cependant, des expériences à grande échelle avec des eaux usées réelles sont nécessaires afin de valider les dimensionnements que l'on peut calculer à partir des équations réactionnelles calibrées lors des expérimentations colonne.

5. REFERENCES

- Ádám, K., et al., Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P®—Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering*, 2007. 29(2): p. 200-208.
- Anthony, J.W., et al., *Handbook of Mineralogy. II (Silica, Silicates)*. Vol. II. 1995, Chantilly, VA, USA: Mineralogical Society of America.
- Barca, C., et al., Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: Removal mechanisms and performance. *Ecological Engineering*, 2014. 68: p. 214-222.
- Bellier, N., F. Chazarenc, and Y. Comeau, Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Res*, 2006. 40(15): p. 2965-71.
- Castro, F., et al., Characterization of intermediate stages in the precipitation of hydroxyapatite at 37°C. *Chemical Engineering Science*, 2012. 77: p. 150-156.
- Chung, S.-Y., et al., Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate. *Nature Physics*, 2008. 5(1): p. 68-73.
- Dorozhkin, S.V., Amorphous calcium (ortho)phosphates. *Acta Biomater*, 2010. 6(12): p. 4457-75.
- Harouiya, N., et al., Performance evaluation of phosphorus removal by apatite in constructed wetlands treating domestic wastewater: column and pilot experiments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2011. 91: p. 740-752.
- Harouiya, N., et al., Phosphorus removal by apatite in horizontal flow constructed wetlands for small communities: pilot and full-scale evidence. *Water Science and Technology*, 2011. 63(8): p. 1629-1637.
- Hermassi, M., et al., Evaluation of hydroxyapatite crystallization in a batch reactor for the valorization of alkaline phosphate concentrates from wastewater treatment plants using calcium chloride. *Chemical Engineering Journal*, 2015. 267: p. 142-152.
- Jang, H. and S.-H. Kang, Phosphorus removal using cow bone in hydroxyapatite crystallization. *Water Research* 2002. 36 p. 1324–1330.
- Joko, I., PHOSPHORUS REMOVAL FROM WASTEWATER BY THE CRYSTALLIZATION METHOD. *Wat. Sci. Tech.*, 1984. 17: p. 121-132.
- Kadlec, R.H. and S.D. Wallace, *Treatment wetlands*. 2nd ed ed. 2009, Boca Raton, FL: CRC Press. 1016.
- Klute, A., *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*. SSSA Book Series, ed. A. Klute. 1986, Madison, WI: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.

Kõiv, M., et al., Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material – The effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions. *Water Research*, 2010. 44(18): p. 5232-5239.

Levenspiel, O., The Tanks-in-Series Model, in *Tracer Technology*. 2012. p. 81-97.

Mañas, A., et al., Parameters influencing calcium phosphate precipitation in granular sludge sequencing batch reactor. *Chemical Engineering Science*, 2012. 77: p. 165-175.

McCabe, W.L., J.C. Smith, and P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*. 2005: McGraw-Hill.

Merriman, L., et al., Adapting the Relaxed Tanks-in-Series Model for Stormwater Wetland Water Quality Performance. *Water*, 2017. 9(9).

Meyer, J.L. and E.D. Eanes, A Thermodynamic Analysis of the Amorphous to Crystalline Calcium Phosphate Transformation. *Calcif. Tiss. Res.*, 1978. 25,: p. 59-68.

Molle, et al., Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science & Technology* 2005. 51(9): p. 193-203.

Molle, P., et al., Phosphorus removal by the use of apatite in constructed wetlands: Design recommendations. *Water Practice and Technology*, 2011. 6(3).

Nancollas, G.H. and M.S. Mohan, The growth of hydroxyapatite crystals. *Archs oral Biol.*, 1970. 15: p. 731-745.

Ostwald, W.Z., Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Phys. Chem.*, 1897. 22: p. 289-330.

Vohla, C., et al., Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, 2011. 37(1): p. 70-89.