



HAL
open science

Récupération du phosphore des eaux usées en traitement tertiaire pour valorisation

Marie Lise Delgard

► **To cite this version:**

Marie Lise Delgard. Récupération du phosphore des eaux usées en traitement tertiaire pour valorisation. Sciences de l'ingénieur [physics]. 2018. dumas-02060863

HAL Id: dumas-02060863

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02060863v1>

Submitted on 7 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Mémoire de fin d'études
Mastère Spécialisé Eau Potable et Assainissement

Récupération du phosphore des eaux usées en traitement tertiaire pour valorisation

Marie Lise DELGARD

Stage du 02/05/2018 au 31/10/2018

Soutenance le 20/11/2018

Encadrants : Jean Christophe BODIN, Cédric MEBARKI et Philippe Sauvignet (Veolia DTP)

Lieu du stage : Veolia Environnement, pôle R&D de la DTP eau de Gahard

Usine d'eau potable de la Haute Chellerais et station d'épuration de Sens-de-Bretagne (35)

Tuteur académique : Paul Bois (ENGEES)

Version diffusable

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage :

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à mes encadrants de stage : Jean Christophe BODIN, ingénieur procédés ainsi que Philippe SAUVIGNET et Cédric Mebarki, tous les deux responsables de Projet de Recherche et Développement. Je les remercie tous les trois pour leur accueil au sein de la DTP de Veolia, le partage de leurs expériences et leurs précieux conseils prodigués tout au long de mon stage.

Je tiens également à remercier Rémi PERCIER, Béatrice HOUSSAIS et Xavier BEDEZ pour leur disponibilité et l'aide précieuse apportée au cours de ces six mois.

J'adresse aussi mes remerciements aux exploitants Mathieu CHANTRY et Jérôme RIVERRAIN pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Enfin, je remercie l'ensemble de mes collègues stagiaires pour les moments d'entraide, de partage, l'ambiance de travail et les bons moments passés quotidiennement.

Résumé

Contexte et objectif : La DTP de Veolia est un des partenaires du projet européen Phos4You dont l'objectif est de récupérer et valoriser le phosphore (P) contenu dans les eaux usées municipales. Ce travail de stage a été réalisé dans le pôle R&D de la DTP de Veolia. L'objectif était de **tester et d'optimiser deux procédés en développement pour la récupération du phosphore en traitement tertiaire** sur des petites stations d'épuration : le procédé Struvia® : réacteur d'adsorption- séparation et le procédé Filtraphos®: adsorption par filtration ascendante.

Résultats : (1) Les **tests en laboratoire** ont permis de tester deux types d'adsorbants. Des cendres ont été sélectionnées comme adsorbant peu coûteux avec une bonne capacité d'adsorption estimée à 17 mg P-PO₄/g adsorbant. Le P.C. B (MgO), composé commercial d'oxydes de magnésium est un potentiel adsorbant pour le Filtraphos® de par sa granulométrie adaptée, mais présente une faible capacité d'adsorption (5mg/g).

(2) Les **essais pilotes** ont permis des avancées significatives :

Sur le Struvia® : les paramètres de fonctionnement pour le procédé utilisé avec les cendres ont été optimisés, l'effet du procédé sur la turbidité est prometteur, une correction du pH est nécessaire en sortie (acidification). Sur le Filtraphos® : les deux adsorbants testés (cendres et P.C. B (MgO)) ont tendance à prendre en masse. Leur utilisation sur le Filtraphos® paraît difficilement envisageable.

(3) Etude de la **viabilité des procédés** : A ce stade du projet, il a été possible d'envisager les conditions de mise en œuvre du procédé Struvia® utilisé avec des cendres sur une STEP de 3000 équivalent habitants. Le procédé paraît viable techniquement et économiquement.

Mots clés : Optimisation, essais pilote, phosphore, adsorption, traitement tertiaire, eaux usées

Abstract

Context and objectives: The Veolia T&P is involved in the European project Phos4You which aims to exploit the recovery potential of phosphorus (P) in municipal sewage water. This study took place in a Veolia R&D facility. The objective was **to test and optimize two developing processes for phosphorus recovery directly from the wastewater effluent as a tertiary treatment** on small wastewater treatment plants: the Struvia® technology, an adsorption-separation reactor and the Filtraphos® technology, a bottom-up adsorption filter.

Main results: (1) **Preliminary lab tests** on two potential adsorbents were performed. Fly ashes were selected as very promising adsorbents with a low cost and a good sorption capacity (17 mg P-PO₄/g sorbent). A commercial magnesium oxide compound (P.C. B (MgO)) with a high grain size could be used on the Filtraphos® but showed a low P recovery potential (5mg P-PO₄/g sorbent).

(2) The **pilot trials** led to significant progress:

On the Struvia®: the operating parameters were optimized for the use of fly ashes, the process gave promising results regarding the outlet turbidity, but a pH correction is needed on the effluent (acidification). On the Filtraphos®: two sorbents (fly ashes and P.C. B (MgO)) were tested but these materials tended to conglomerate. Their use on the Filtraphos® is likely not practical.

(3) Study of the **viability of the processes**: At this stage of the project, we were able to consider the conditions for applying the Struvia® process using the fly ashes on a 3000 population equivalent wastewater plant. The process seems technically and economically viable.

Key words: Optimization, pilot trial, phosphorus, adsorption, tertiary treatment, wastewater

Contenu

1. Introduction	11
1. 1. Le phosphore dans les eaux usées et le projet Phos4You.....	11
a) Les enjeux du phosphore des eaux usées	11
b) Contexte européen : le projet Phos4you et l'implication de Veolia	11
2. Etat de l'art et objectifs spécifiques	15
2. 1. Etat de l'art sur la récupération du P en traitement tertiaire sur les petites stations d'épuration.....	15
a) Le phosphore des eaux usées : potentiel récupérable en traitement tertiaire sur les petites STEPs	15
b) Procédés utilisables en traitement tertiaire pour récupérer du phosphore valorisable : ..	17
c) Présentation des procédés en développement par Veolia :.....	20
d) Etat d'avancement des travaux réalisés par Veolia dans le cadre du projet Phos4You :	23
2. 2. Objectifs spécifiques du stage	24
3. Matériel et méthodes.....	25
3. 1. Caractérisation des adsorbants potentiels pour la récupération du P-PO4	25
a) Analyses granulométrie et composition.....	25
b) Jar-test.....	25
3. 2. Essais à l'échelle pilote.....	26
a) Alimentation des pilotes	26
b) Mini-Struvia® : description du pilote et des essais	27
c) Mini Filtraphos : description du pilote et des essais.....	28
d) Evaluation de la performance des procédés d'adsorption :	30
4. Résultats et discussions :	31
4. 1. Sélection des adsorbants - tests en laboratoire :	31
a) Les cendres :	31
b) Composé commercial MgO :.....	34
4. 2. Test et optimisation des procédés sur les pilotes.....	37
a) Résultats essais pilote sur le Struvia® avec les Cendres	37
b) Résultats essais pilote sur le Filtraphos® avec PC B et cendres.....	45
4. 3. Viabilité des procédés sur des petites STEP.....	55
5. Conclusion	59
Liste des figures et tableaux :.....	61
Liste des abréviations :	64
Bibliographie	65
Annexes.....	67

1. Introduction

1. 1. Le phosphore dans les eaux usées et le projet Phos4You

a) Les enjeux du phosphore des eaux usées

Le phosphore (P) est un élément essentiel pour l'industrie et l'agriculture moderne. Il est donc omniprésent dans les rejets d'eaux usées domestiques, industriels et agricoles. Le P contenu dans les eaux usées a longtemps été considéré comme étant uniquement un élément nocif à traiter pour limiter les problèmes d'eutrophisation dans les milieux aquatiques récepteurs (Cabanès 2006). Le P est depuis une dizaine d'année considéré comme une ressource essentielle avec un intérêt économique majeur (Cordell 2010).

Le P est issu de ressources minières de roches phosphatées qui sont limitées et non-renouvelables. Des estimations récentes montrent que les réserves minières couvriraient la demande mondiale pour une durée allant de plusieurs dizaines d'années à quelques siècles (Cordell et White, 2015). Cependant, la majorité de ces réserves sont situées dans quelques pays : le Maroc, la Chine et les Etats-Unis concentrent 70 % des réserves mondiales des ressources minières de P. Ceci engendre une forte dépendance vis-à-vis de l'importation et une insécurité sur le long-terme pour les pays avec une forte demande en P. Depuis une dizaine d'année, le P présent dans les eaux usées est de plus en plus considéré comme une source secondaire de phosphore qui devrait être exploitée (De-Bashan et al 2004, Kasprzyk et Gajewska 2019).

b) Contexte européen : le projet Phos4you et l'implication de Veolia

C'est dans ce contexte que l'Union Européenne (UE) a inclus en 2014, le phosphate naturel issu d'extraction minière dans la liste des matières premières critiques. L'UE incite aujourd'hui à la récupération et la réutilisation de ce matériau. Le projet Phos4You est un des projets européen qui adresse cette nouvelle problématique. Ce projet regroupe 7 pays de l'Europe du Nord (voir Figure 1 ci-après) qui importe aujourd'hui 100% de leur besoin en P minéral. L'objectif d'ici 2028 est d'exploiter 90% du potentiel de phosphore récupérable dans les eaux usées municipales d'Europe du Nord, ce qui pourrait couvrir 26 % des besoins de P minéral de cette zone.

Projet Phos4You : Réduction des imports en phosphore

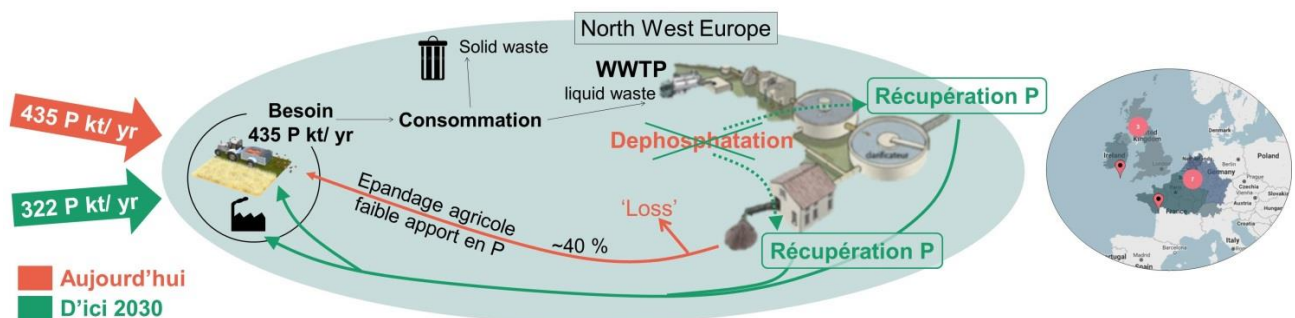


Figure 1. Projet Phos4You : objectifs et pays partenaires. (Image STEP extraite d'ademe.fr, flux d'imports de phosphore tirés de www.phosphorusplatform.eu et www.nweurope.eu).

Phos4You supporte le développement de technologies de récupération du phosphore présent dans les eaux usées municipales sous une forme (re)valorisable ainsi que la production de nouveaux engrais de qualité à partir du phosphore récupéré (www.nweurope.eu/phos4you).

Sept technologies de récupération du P sont développées dans le cadre du projet Phos4You. Ces technologies visent à capter le phosphore des eaux usées à différents niveaux d'une station d'épuration municipale (voir la Figure 2) :

(1) Centras issus de la déshydratation des boues de station d'épuration : la combinaison des deux procédés : dissolution biologique par la technologie MetaPhos® (IRSTEA, France) et la précipitation chimique du P par la technologie Struvia® (Veolia SA, France)

(2) Boues déshydratées des stations d'épuration : le procédé de traitement thermo-chimique par EuPhoRe® (EuPhoRe SA, Allemagne) et le procédé de lixiviation acide par PULSE® (université de Liège, Belgique)

(3) Cendres issues de l'incinération des boues de station d'épuration : le procédé d'extraction acide TetraPhos® (REMONDIS Aqua SA, Allemagne)

(4) Traitements tertiaire : un traitement biologique par des micro-algues (Université calédonienne de Glasgow, Ecosse), le procédé de filtration ascendante par le FiltraPhos® (Veolia), la précipitation de phosphore par Struvia® (Veolia)

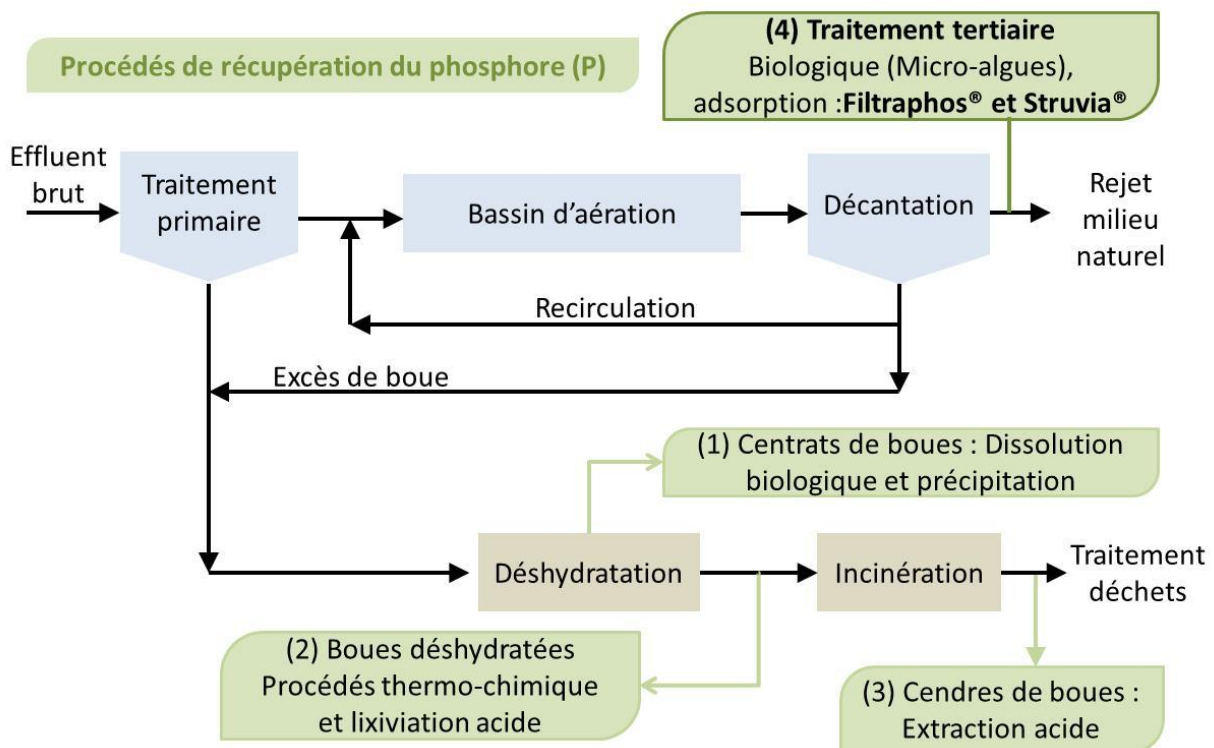


Figure 2. Présentation des 4 différents types procédés de récupération du phosphore des eaux usées considérés dans le projet Phos4You (www.phosphorusplatform.eu).

La DTP de VEOLIA (voir présentation de l'entreprise dans l'encadré ci-après, page 11) est fortement impliquée dans ce projet et porte deux des sept technologies soutenues par Phos4You.

↳ Pendant mon stage, j'ai travaillé sur deux **procédés de récupération du P dans les effluents tertiaires : FiltraPhos® et Struvia®.**

La récupération du phosphore des eaux usées en traitement tertiaire est **une option actuellement envisagée dans les petites stations d'épuration pour lesquelles un réacteur qui serait installé en bout de filière eau aurait une taille raisonnable ainsi qu'un fonctionnement économiquement et techniquement viable.**

↳ L'état de l'art concernant la récupération du phosphore en traitement tertiaire sur la filière eau de petites STEPs est présenté ci-après, suivi de la présentation des **objectifs spécifiques de mon stage.**

Présentation VEOLIA SA et DTP Eau - 'Water business line'

Le groupe Veolia est une entreprise française présente sur les cinq continents avec plus de 169 000 salariés. Le Groupe conçoit et déploie des solutions pour la gestion de l'eau, des déchets et de l'énergie, qui participent au développement durable des villes et des industries.

Voici les chiffres caractérisant l'activité du groupe en 2017 où le groupe avait :

- servi 96 millions de personnes desservies en eau potable ;
- 62 millions d'habitants raccordés en assainissement ;
- produit 45 millions de MWh ;
- valorisé sous forme de matière ou d'énergie 47 millions de tonnes de déchets ;
- un chiffre d'affaires consolidé de 25,12 milliards.

La Direction Technique et Performance est en charge d'apporter un soutien opérationnel aux pays et aux entreprises mondiales, d'assurer le développement technologique et l'industrialisation des innovations, de suivre la performance du groupe Veolia ainsi que de promouvoir et soutenir le déploiement des Standards de performance.

La Direction Technique et Performance est organisée respectivement en :

- 3 directions de lignes métiers : Eau, Déchets et Energie ;
- une direction du support à l'industrialisation des opérations et à la performance ;
- une direction 'plans monitoring'.

L'organisation de la ligne métier EAU ('Water business line') est présentée dans la Figure 3 ci-dessous :

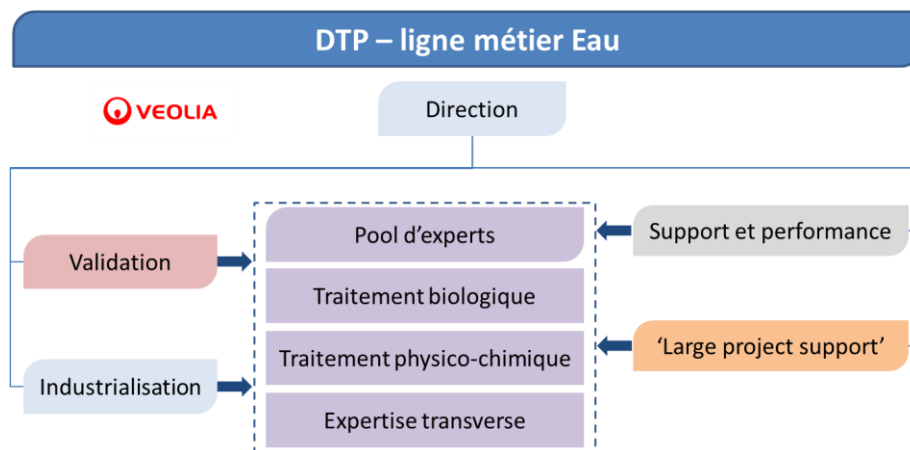


Figure 3. Organigramme DTP ligne métier Eau

Dans le cadre de mon stage, j'ai travaillé au sein de la ligne métier Eau, avec Jean-Christophe Bodin, expert en traitement physico-chimique, et avec Cédric Mebarki et Philippe Sauvignet tous les deux faisant partie du pôle Industrialisation.

2. Etat de l'art et objectifs spécifiques

2. 1. Etat de l'art sur la récupération du P en traitement tertiaire sur les petites stations d'épuration

a) Le phosphore des eaux usées : potentiel récupérable en traitement tertiaire sur les petites STEPs

↳ Nature et concentrations du phosphore dans les eaux usées brutes

Le P des eaux usées provient pour l'essentiel des rejets métaboliques (urines, fèces). Le P inorganique sous forme d'**orthophosphates** ou **phosphates (P-PO₄)** représente 60 à 85 % du phosphore total (Pt somme du P inorganique et organique). On retrouve aussi du phosphore inorganique sous la forme de polyphosphates et du phosphore organique sous la forme de phospho-lipides ou de polynucléotides (Stricker et al 2010, FNDAE n°29, 2004).

Les rejets journaliers domestiques de Pt par individu (EH₆₀) se situent entre 1,2 et 2,1 g Pt /j dans les petites et moyennes collectivités (Stricker et al 2010). Un rapport du CEMAGREF réalisé à partir de données sur 247 STEP françaises acquises entre 2003 et 2007 a montré que la variabilité inter-site est importante mais que l'effet saisonnier ou inter-annuel n'est pas visible (Mercoiret 2010).

Les concentrations moyennes en Pt dans les eaux usées brutes estimées par le FNDAE (fiche n°29, 2004) sont de l'ordre de :

- 12,3 mg P/L dans le cas d'une STEP alimentée par un réseau séparatif
- 9,6 mg P/L dans le cas d'une STEP alimentée par un réseau unitaire

↳ Norme de rejets en phosphore

Les niveaux de rejet minimum réglementaires définis par la DERU (Directive Européenne sur les Rejets Urbains transcrit en droit français le 21/07/2015) sur le Pt concernent uniquement les agglomérations d'assainissement de plus de 600 kg DBO₅ / jour (soit de plus de 10 000 EH) situées en zones sensibles à l'eutrophisation. Les eaux de rejets urbains doivent être inférieures à :

- 2 mg P/L en moyenne annuelle pour les agglomérations de 10 000 à 100 000 EH
- 1 mg/L en moyenne annuelle pour les agglomérations de plus de 100 000 EH ainsi qu'une réduction en Pt de plus de 80 %

Cependant, certains SDAGE définissent des exigences plus strictes (Rapport groupe de travail EPNAC - MEDDE, 2015). Par exemple, le SDAGE Loire Bretagne impose un rejet à moins de :

- 2 mg P/L en moyenne annuelle pour les agglomérations de 2000 à 10 000 EH
- 1 mg/L en moyenne annuelle pour les agglomérations de plus de 10 000 EH

Dans le cadre de ce stage, on considère le cas des petites STEPs d'une capacité de moins de 10 000 EH où un traitement spécifique du phosphore n'est pas donc imposé dans tous les cas.

↳ Le P récupérable pour valorisation dans les effluents tertiaires de petites STEPs

La quantité de phosphore récupérable en traitement tertiaire sur les petites STEPs peut être évaluée à partir du rendement sur le traitement de phosphore des filières de traitement primaire et secondaire rencontrées dans les petites agglomérations. Dans le Tableau 1 ci-après sont présentés le rendement théorique sur le traitement du phosphore total de trois types de filières habituellement rencontrés dans les petites et moyennes collectivités.

Tableau 1. Performance sur le traitement du phosphore et des MES pour les filières de traitement des petites collectivités (Rapport observatoire de l'eau Seine et Marne 2011 et FNDAE n°29 2004)

Type de traitement	Rendement Pt (%)	Rendement MES (%)
Boues activées sans déphosphatation	20 à 30	90 à 95
Boues activées avec déphosphatation physico-chimique ou combinée physico-chimique et biologique	50 à 80	90 à 95
Lit bactérien	15 à 30	90
Filtres plantés de roseaux	30	90

Concernant les boues activées, on envisage ici la configuration où le phosphore ne serait pas directement traité par déphosphation (biologique et/ou physico-chimique) mais plutôt récupéré par un traitement tertiaire pour être valorisé dans la production d'engrais.

En considérant les données ci-dessus, on peut donc considérer un scénario optimiste avec un abattement moyen de 30 %, soit concentrations de l'ordre de 7 mg/L en phosphore total en sortie. Le rendement sur les MES étant de l'ordre de 90 %, un abattement complet du phosphore particulaire peut être envisagé. La part de P-PO₄ dans les effluents en sortie de traitement primaire et secondaire serait donc de l'ordre de 80 %. Le schéma ci-après (Figure 4) présente la masse de phosphore qui est potentiellement récupérable en traitement tertiaire sur une STEP de 3000 EH.

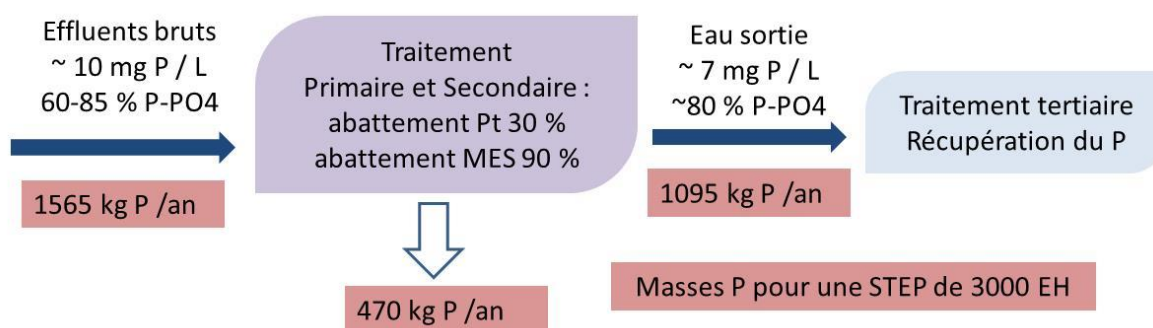


Figure 4. Concentrations et masses de phosphore potentiellement récupérable sur une STEP de 3000 EH où le phosphore n'est pas traité par déphosphatation (biologique ou physico-chimique).

On estime donc que environ 1 t de P pourrait être récupérer par an. Même si l'objectif n'est pas ici de justifier de la rentabilité économique de la récupération du phosphore, on peut tout de même comparer ce potentiel de phosphore récupérable à la consommation en engrais phosphatés qui s'élève à 6 kg par hectare en moyenne dans l'UE (ec.europa.eu). La taille moyenne des exploitations agricoles en France étant 55 ha, le P récupérable dans une petite STEP de 3000 EH pourrait couvrir les besoins de plus de 3 exploitations.

b) Procédés utilisables en traitement tertiaire pour récupérer du phosphore valorisable :

De nombreux procédés biologique ou physico-chimique peuvent être employés pour traiter le phosphore sous forme de P-PO₄. En revanche, seuls quelques procédés sont effectivement envisageables pour **récupérer le P-PO₄**, c'est-à-dire de le **capter sous une forme valorisable**.

Les **procédés biologiques** puis **physico-chimiques** les plus cités dans la littérature sont détaillés ci-après. Les traitements physico-chimiques sont nombreux et permettent de **précipiter** le phosphore dissous P-PO₄ en espèces insolubles ou de **l'adsorber** sur un média solide (échangeur d'ions, adsorption).

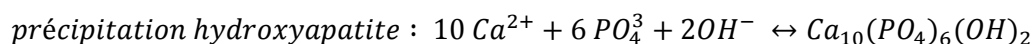
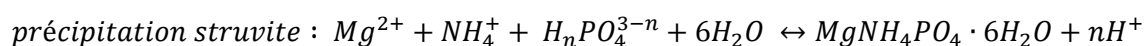
↳ **Les traitements biologiques** consistent à traiter le phosphore par des biomasses bactériennes (exemple Estraphor®, procédé de Saur). Un rendement de plus de 90 % peut être obtenu dans des conditions anaérobies. Ce traitement paraît difficilement envisageable en traitement tertiaire. Une alternative est l'utilisation de microalgues qui permettrait l'accumulation du phosphore dans des effluents aérobies en traitement tertiaire. Ce procédé est en développement à l'université de Glasgow dans le cadre du projet Phos4You (voir ci-avant p.10). Les microalgues pourraient être épandues directement sur les exploitations agricoles.

↳ **L'échange d'ions** consiste à éliminer les ions phosphates par transfert sur un matériau solide (résine) pour être remplacés par d'autres anions (ions chlorures par exemple) émis par ce matériau jusqu'à saturation. Même si la résine peut être régénérée et réutilisée, ce procédé reste coûteux et est difficilement envisageable d'un point de vue technique et économique dans le contexte de l'assainissement rural (Leduc 2015).

↳ **La précipitation chimique** de phosphate (P-PO₄) est possible via l'ajout de sels composés de cations. Des sels métalliques (fer ou aluminium), de calcium ou de magnésium sont classiquement utilisés pour faire précipiter le P-PO₄ sous forme de sel de P insoluble.

-Dans le cas des **sels métalliques**, les procédés permettent d'atteindre des bons taux d'abattement mais leurs coûts en réactif est important. De plus, le précipité de phosphore formé n'est pas biodisponible pour les plantes et ne peut donc pas être utilisés directement comme engrais (Kasprzyk et Gajewska, 2019).

-Dans le cas **composés de magnésium ou de calcium**, les procédés de précipitation chimique sont classiquement utilisés pour la récupération du P-PO₄ dans les centras de boue où les concentrations sont supérieures à 100 mg/L (Technologies : Phosphogreen® Suez, STRUVIA® Veolia, Urdalen 2013, Fang et al 2016). Les sels de phosphore formés par ajout de MgCl₂ sont sous la forme de struvite (MgNH₄PO₄ · 6H₂O), et par l'ajout de chaux Ca(OH)₂ sous forme d'hydroxyapatite (Ca₁₀(PO₄)₃(OH)₂) selon les équations suivantes :



L'application directe de ces procédés en traitement tertiaire sur des effluents 10 fois moins concentrés est techniquement envisageable mais serait potentiellement coûteuse en réactifs (Hermassi et al 2017). Le phosphore de la struvite et de l'hydroxyapatite sont biodisponibles, ces sels sont utilisables directement comme engrais.

↳ **L'adsorption** du P-PO₄ sur des matériaux naturels ou synthétiques est le procédé le plus cité dans la littérature. Selon l'adsorbant utilisé, deux types d'adsorption sont mis en jeu (Leduc, 2015) :

-la physisorption met en jeu la fixation du phosphate sur l'adsorbant par des interactions interatomiques (liaison d'hydrogène) et intermoléculaires (type Van Der Waals), cette réaction est réversible et permet une accumulation de couches ;

-la chimisorption met en jeu des liaisons chimiques de type covalente et est donc moins réversible.

L'adsorption sur des adsorbants réutilisables ou peu coûteux sont les plus adaptés au contexte de l'assainissement en milieu rural. Plusieurs études récentes peuvent être citées à titre d'exemples :

- Adsorbants réutilisables :

En Allemagne, un procédé d'adsorption/désorption du P-PO₄ sur un adsorbant réutilisable de Zinc, Fer et Zirconium (ZnFeZr) est en développement (Drenkova-Tuhtan et al 2017). Le P-PO₄ est adsorbé dans un effluent à 10 mg P/L jusqu'à saturation de l'adsorbant. Une solution de désorption concentrée à 380 mg P/L est formée et peut entrer dans la production d'engrais solide.

- Adsorbants peu coûteux, type déchets industriels ou matériaux de récupération :

De nombreux matériaux ont été testés tels que des débris de coquille calcaires (Yeom and Jung 2009 ; Kose et al 2011) ou encore des résidus de farine (Xu et al. 2009).

Plusieurs études ont montré que les cendres de biomasse (cendres de charbon, cendres d'écorces de riz,...) seraient des adsorbants efficaces et peu coûteux pour la récupération du phosphore (Chen et al 2007, Mor et al 2016). Les mécanismes chimiques mis en jeu sont l'adsorption et la précipitation avec plusieurs éléments contenus dans les cendres : le calcium, fer, aluminium et magnésium (Chen et al 2007, Hermassi et al 2017). Ces cendres pourraient être directement épandues en tant qu'engrais.

De nombreuses études portent sur l'utilisation de composés naturels ('biochar' ou encore diatomite) enrichi en oxydes de magnésium (MgO). Le MgO est un bon adsorbant pour le P-PO₄. Les différents processus chimiques mis en jeu sont complexes : échange d'ion, interaction électrostatique, adsorption physique et aussi précipitation. Ces mécanismes sont présentés dans la Figure 5 ci-après pour le biochar (Vibrant et al 2018) et la diatomite (Xia et al 2016).

La capacité d'adsorption de ces matériaux naturels (cendres ou biochar) et les mécanismes d'adsorption mis en jeu ont été étudiés en laboratoire mais il n'existe pas à notre connaissance de technologie mettant en œuvre ce type de matériaux pour l'adsorption du phosphore.

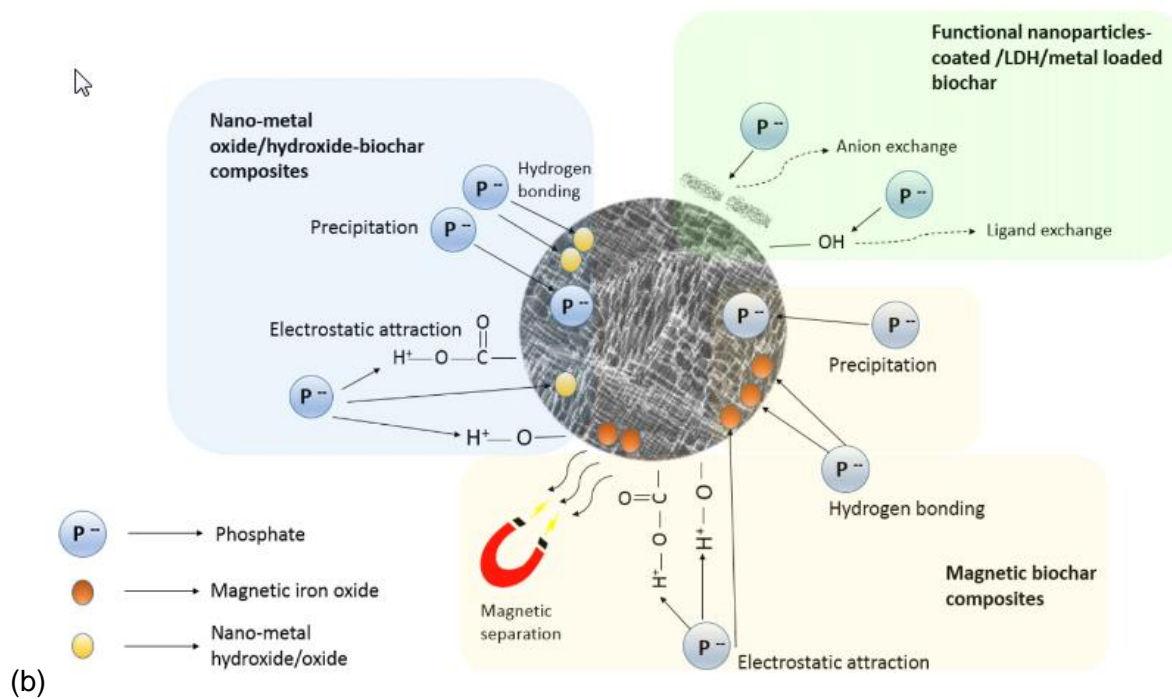
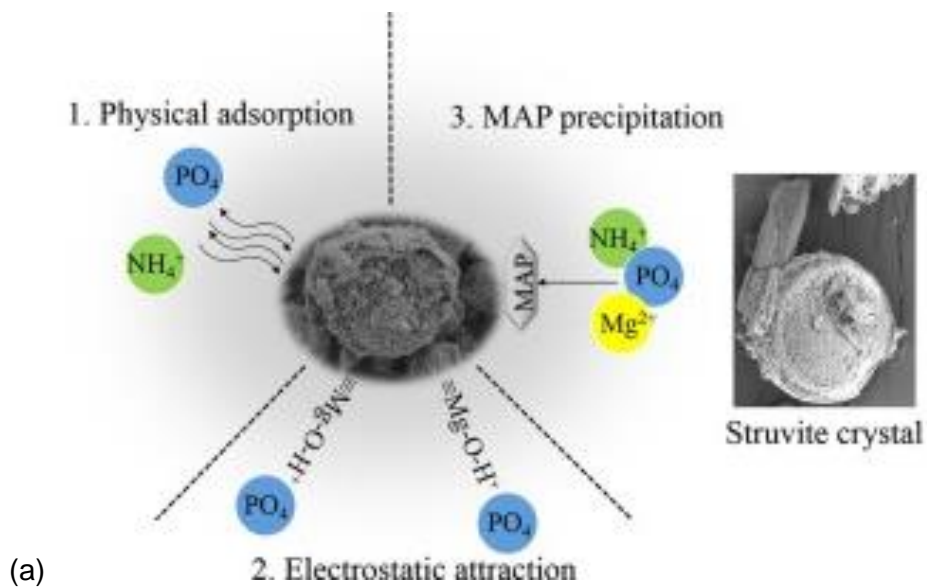


Figure 5. Mécanismes mis en jeu dans l'adsorption du phosphore (a) la diatomite enrichi en oxydes de magnésium (figure extraite de Xia et al 2016) et (b) par le biochar enrichi en oxydes métalliques (figure extraite de Vibrant et al 2018).

c) Présentation des procédés en développement par Veolia :

Dans le cadre du projet Phos4You, Veolia a choisi de développer des **procédés physico-chimiques d'adsorption** pour récupérer le phosphore en traitement tertiaire.

Choix des adsorbants : Le projet Phos4You soutient la mise en place d'une économie circulaire et donc à l'utilisation de matériaux de récupération dans la mesure du possible. Les matériaux prioritaires dans le cadre du projet sont les suivants :

-des matériaux type déchets ou de récupération : divers matériaux ont été sélectionnés en fonction de leur composition en métaux susceptibles d'adsorber le phosphore (Ca, Mg, Fe, Al, ...) : la bauxaline (déchet de l'industrie aluminium), des cendres d'incinération (cendres volantes et mâchefer), calcaire marin et dolomitique.

-des composés d'oxyde de magnésium peu coûteux : ces composés sont fournis par un partenaire du projet Phos4You. Ce partenaire produit des deux types de composés de MgO :
le PC A : X % MgO, grains fins,
le PC B : X% MgO, grains grossiers.

Choix du type de réacteur : Le type de technologie a été choisi afin de permettre la récupération du phosphore sans détériorer la qualité des eaux issues du traitement secondaire, notamment vis-à-vis de la turbidité et du pH, qui doivent respecter les normes sur les rejets urbains (pH compris entre 5,5 et 8,5 et MES inférieures à 35 mg/L selon la DERU transcrit en droits français en 2015).

Deux technologies compactes d'adsorption permettant de maintenir des turbidités acceptables en sortie ont été déjà développées par Veolia et ont été choisies pour être adaptées à la récupération du phosphore en traitement tertiaire : la technologie Struvia® et la technologie Filtraflo®Carb

N.B. : Les mécanismes chimiques mis en jeu dans le traitement du phosphore sont donc nombreux et complexes. L'objectif de Veolia dans ce projet n'est pas d'étudier ces mécanismes chimiques mais de tester les performances de ces matériaux sur des procédés industriels pour la récupération du phosphore. **Dans un souci de simplification, on parlera dans la suite de ce rapport d'adsorption pour désigner le mécanisme de récupération du phosphore par précipitation ou par adsorption. On désignera par adsorbants les médias utilisés pour la récupération du P-PO4.**

❖ Le Struvia®

Cette technologie a été développée par Veolia pour la précipitation de la struvite, un composé de magnésium, ammonium et phosphate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Elle est utilisée sur des effluents de procédés anaérobies avec des concentrations en P-PO_4 de 60 à 400 mg P/L. La réaction de précipitation est amorcée par l'ajout de soude et des sels de magnésium. Cette technologie est aussi utilisée pour la décarbonatation sur des filières de traitement d'eau potable par injection de lait de chaux (procédé Saphira®)

Principe : Le réacteur est équipé d'un agitateur à guide flux (Turbomix®) qui permet un mélange optimal entre l'eau à traiter et le lit de boue pour la précipitation du phosphore (Figure 6). Cet agitateur permet aussi une séparation ou décantation en association avec le pack lamellaire. Il en résulte un design très compact du procédé.

Dimensionnement : Cette technologie est actuellement industrialisée avec des tailles de réacteur allant de X à X m³ (volume de la zone réactionnelle) pour des débits d'alimentation de X à X m³/h. Le temps de contact optimal a été évalué à une heure et la concentration du lit de boue optimale à X g/L.

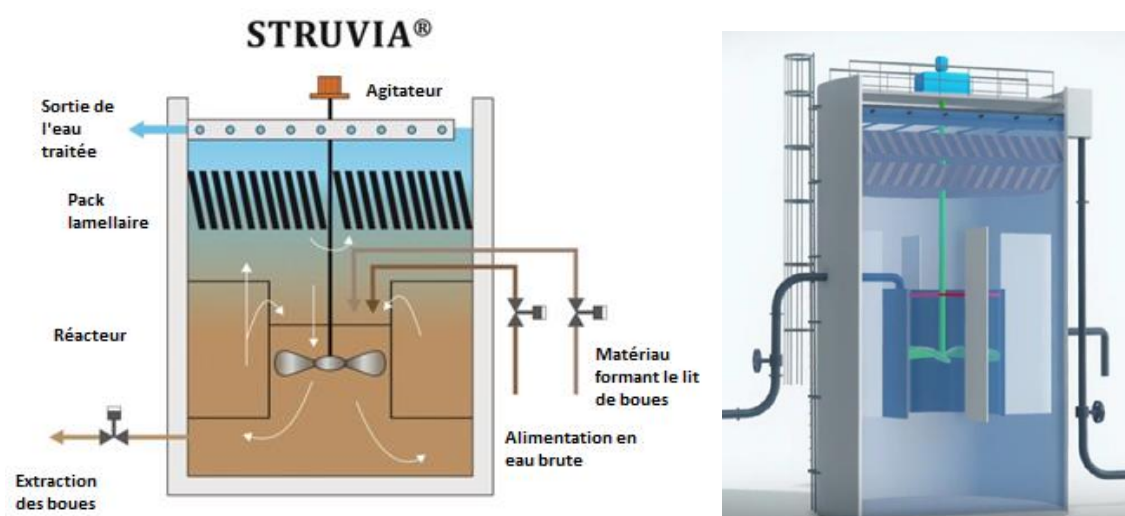


Figure 6. Schéma de principe du procédé Struvia® et image de synthèse du réacteur industrialisé.

Les fonctions de mélange/mise en contact et de séparation/décantation du Struvia® peuvent être utilisées pour l'adsorption du phosphore. Les points à adapter pour récupérer le phosphore des eaux usées en traitement avec le Struvia® sont :

- Trouver un média efficace et peu coûteux pour l'adsorption du phosphore dans un effluent avec des concentrations inférieures à 10 mg/L et avec une granulométrie adaptée au procédé : grains de diamètre de l'ordre de 100 microns
- Optimiser le temps de contact dans la zone réactionnelle
- Optimiser la concentration du lit de boue dans la zone réactionnelle

❖ Le Filtraflo® Carb

Cette technologie a été récemment développée par Veolia pour associer dans un seul ouvrage compact la filtration des matières en suspension et l'adsorption de matière organique et des micropolluants sur un charbon actif recyclable. Elle est utilisée sur des filières de traitement d'eau potable mais aussi d'eaux usées en traitement tertiaire d'affinage pour des rejets en zones sensibles.

Principe : L'eau est traitée par filtration ascendante à faible vitesse, n'autorisant pas la fluidisation du lit (Figure 7). Le charbon actif est recirculé en continu vers le haut du réacteur via un air lift. Ceci permet le nettoyage du charbon actif des floccs par une partie de l'eau filtrée dans une cheminée qui est évacuée via une sortie des eaux sales. Le charbon actif est donc en mouvement ou migration, ce qui assure une homogénéisation au sein du lit filtrant.

Dimensionnement : Cette technologie est actuellement industrialisée avec des tailles de réacteur allant de X à X m³ (volume du lit filtrant) pour des débits d'alimentation supérieurs à X m³/h. Le temps de contact optimal a été évalué à X min, avec une vitesse de filtration inférieure ou égale à X m/h.

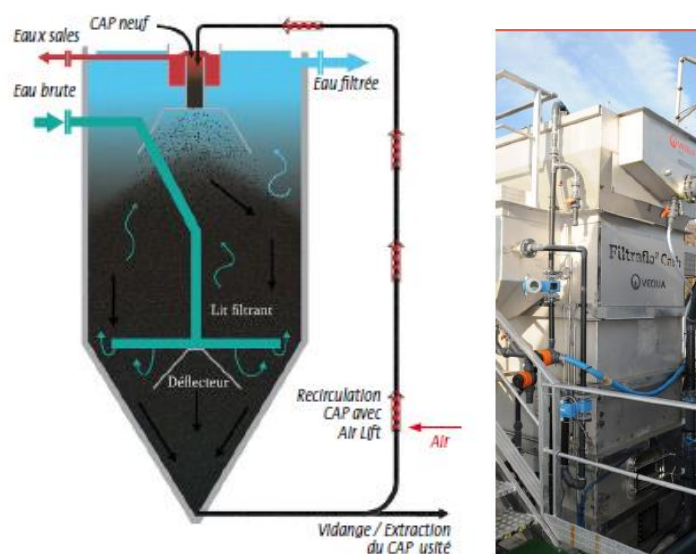


Figure 7. Schéma de principe du Filtraflo® Carb et photo d'un réacteur à échelle industrielle, implanté dans une usine de production d'eau potable.

La fonction de filtration ascendante peut être utilisée pour l'adsorption du phosphore en traitement tertiaire. Le procédé dérivé du filtraflo® Carb possède déjà un nom déposé FiltraPhos®. Les points à adapter pour récupérer le phosphore des eaux usées en traitement avec FiltraPhos® sont :

- Trouver un média efficace et peu coûteux pour l'adsorption du phosphore dans un effluents avec des concentrations inférieures à 10 mg/L et avec une granulométrie adapté au procédé : grains de diamètre supérieure à 300 microns
- Optimiser la vitesse de filtration et le temps de contact dans la zone réactionnelle
- Optimiser l'utilisation de l'airlift et le débit de sortie des eaux sales : le procédé est envisagé pour le traitement d'une eau a priori débarrassée des MES par le traitement secondaire ; l'airlift a uniquement pour fonction dans le procédé FiltraPhos® d'homogénéiser le média d'adsorption, il permet aussi la purge facile du média saturé en phosphore.

d) Etat d'avancement des travaux réalisés par Veolia dans le cadre du projet Phos4You :

Un précédent stage réalisé au sein de la DTP de Veolia (Louapre 2017) a permis la réalisation de :

- **Tests en laboratoire** de différents médias potentiellement utilisables pour l'adsorption du phosphore :

De nombreux matériaux ont été testés en laboratoire afin de déterminer les rendements d'élimination des phosphates. Des jar-tests ont permis de mesurer la dose d'adsorbant nécessaire à un abattement de 90 % de P-PO₄ sur un effluent de concentration de 10 mg/L. Une partie des résultats est présentée dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2. Résultats des jar-tests sur des adsorbants type déchets, un composé commercial MgO (le PC A) et un autre produit commercial (PC C).

	Déchet 1	Cendres	Mâchefer	PC A	PC C
Dose nécessaire en mg/L pour abattement en P-PO₄ de 90%	3996	394	1277	406	64
Coût approximatif (€ /tonne)	coûts de transport (déchets industriels)			90	150

- **Premiers essais avec le Struvia®, à échelle pilote**, sur un réacteur 5L implanté au niveau d'une petite STEP de 3000 EH (Sens de Bretagne) :

-L'utilisation du déchet 1 a permis d'atteindre l'objectif d'abattement en P-PO₄ de 90 % sur un effluent de concentration de 5 mg/L de P-PO₄. Le déchet 1 entraîne cependant une dégradation trop importante de la qualité de l'eau pour la turbidité. Ce matériau a été mis de côté pour la suite du projet.

-L'utilisation du **PC A** (composé commercial MgO à grains fins) a aussi permis d'atteindre l'objectif d'abattement en P-PO₄ de 90 % sur un effluent de concentration de 5 mg/L de P-PO₄. Le traitement avec le PC A (MgO) a un impact significatif sur le pH de sortie qui est supérieur à 10, et donc largement supérieur à la norme de rejet de 8,5. Etant donné le coût de l'adsorbant et la nécessité d'une correction du pH en sortie, l'utilisation de ce composé MgO ne paraît pas viable économiquement en comparaison au PC C.

⇒ Les cendres sont à testées sur le Struvia®. Le procédé Filtraphos® est à tester.

2. 2. Objectifs spécifiques du stage

Dans ce contexte, mon travail de stage avait trois objectifs :

1) Tester en laboratoire des nouveaux médias potentiellement utilisables pour l'adsorption du P-PO₄ :

➤ Réaliser des jar-test sur deux types de cendres d'incinérateur de biomasse et le PC B (composé MgO à grains grossier potentiellement utilisable sur le Filtraphos®)

2) Poursuivre les essais pilotes pour tester et optimiser les deux procédés Struvia® et Filtraphos® :

➤ Tester en priorité les adsorbants les moins coûteux

➤ Ajuster les paramètres de fonctionnement des deux procédés pour optimiser les performances de récupération du P-PO₄

Sur le Struvia® : ajustement du temps de contact, de la concentration du lit de boue

Sur le Filtraphos® : ajustement du temps de contact / de la vitesse de filtration.

➤ Évaluer l'effet du procédé sur le pH et turbidité de sortie

3) Analyser la performance des procédés et discuter de leurs **viabilités à échelle industrielle** :

➤ En envisageant un traitement tertiaire via le Struvia® et le FiltraPhos® sur une STEP de 3000 EH, déterminer les conditions de mise en œuvre des procédés à échelle industrielle : dimensionnement des réacteurs et estimation des coûts d'exploitation (consommation en adsorbant, consommation énergétique)

➤ Discuter de la viabilité technique et économique des procédés.

3. Matériel et méthodes

3. 1. Caractérisation des adsorbants potentiels pour la récupération du P-PO4

a) Analyses granulométrie et composition

Des échantillons de cendres ont été envoyés dans un laboratoire pour les analyses de granulométrie laser et de composition en Mn, Fe, Ca, Mg, Cl, Si, S, K, Na et P par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).

b) Jar-test

Des jar-tests ont été réalisés afin de déterminer la dose en adsorbant permettant un abattement de 90 % en P-PO4 sur une eau usée à 10 mg/L. Le protocole mis en place pendant les précédents travaux (Louapre 2017) a été utilisé : x heure d'agitation (temps de contact) et x minutes de repos (décantation) (Figure 8). Deux types de cendres et le PC B ont ainsi été testés.



Figure 8. Photos des jar-tests, à gauche pendant la phase en agitation, à droite après décantation.

La capacité d'adsorption Q de chacun des médias a été calculée comme suit :

$$Q = \frac{\text{masse } PO_4 \text{ adsorbée}}{m_{ad}} = \frac{(C_0 - C_f)V}{m_{ad}}$$

Avec C_0 et C_f les concentrations initiales et finales en P-PO₄ mg/L, V le volume de solution, m_{ad} la masse d'adsorbant utilisé pour le jar-test.

N.B. Les mécanismes d'adsorption et en particulier ceux du P-PO₄ s'étudient classiquement à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich (exemple Hermassi et al 2017). Ces modèles permettent de calculer la capacité d'adsorption maximale d'un adsorbant pour une température donnée via une mise en contact de l'adsorbant avec du P-PO₄ sur une longue durée (plusieurs heures), afin d'atteindre une concentration d'équilibre en phosphore. Aucun critère d'abattement n'est mis en avant sur ce genre d'expérimentation.

Les jar-test réalisés dans le cadre de ce stage ne visent pas à caractériser une capacité d'adsorption à l'équilibre, mais de comparer les capacités d'adsorption de différents médias pour un temps de contact raisonnable pour une prochaine application sur un procédé industriel. Le critère d'abattement de 90 % est ici essentiel pour assurer une rentabilité du procédé.

3. 2. Essais à l'échelle pilote

a) Alimentation des pilotes

Les pilotes utilisés dans cette étude sont implantés dans la station d'épuration de Sens de Bretagne qui a une capacité de 3000 équivalent habitant, soit environ 24 m³/h. La filière est composée de prétraitements (dégrillage, dessablage et dégraissage) ainsi qu'un bassin tampon pour mieux contrôler l'hydraulique arrivant à la STEP. Un bassin d'aération suivi d'un clarificateur permet de traiter les effluents par boues activées. Une déphosphatation est faite par ajout de chlorure ferrique en sortie du bassin d'aération. Les boues en excès sont déshydratées pour un tambour d'égouttage et stockées sur site. Elles sont revalorisées par épandage agricole une fois par an. Un schéma de la filière de traitement de l'usine est présenté dans l'Annexe 1.

Les procédés de traitement tertiaire Struvia® et Filtraphos® ont été testés sur l'effluent de sortie de la STEP. Le système d'alimentation des pilotes est détaillé en Annexe 2. Trois points sont à noter :

Installation puisard : Le fonctionnement hydraulique de la STEP est tel que l'effluent de sortie est évacué par à-coup avec des périodes de débit de sortie nul (voir Figure 9 ci-après). Un puisard (volume utile 1 à 2 m³) a été installé entre la sortie du décanteur et le canal de sortie de la STEP afin de permettre une alimentation en continue des pilotes.

Installation d'un pré-filtre : Le développement d'algues et le dépôt de MES pendant le nettoyage du décanteur entraîne une dégradation de la qualité de l'eau pompée dans le puisard. Pour pallier ce problème, un pré-filtre gravitaire a été installé entre le puisard et les pilotes.

Système de dopage de l'eau en P-PO₄ : La STEP de Sens de Bretagne étant équipée d'une déphosphatation physico-chimique, l'effluent de sortie de STEP présente des concentrations en P-PO₄ inférieures à 1mg/L. Pour les essais pilotes, cet effluent a été dopé avec une solution de NaPO₄ pour atteindre une concentration de 5 mg/L.

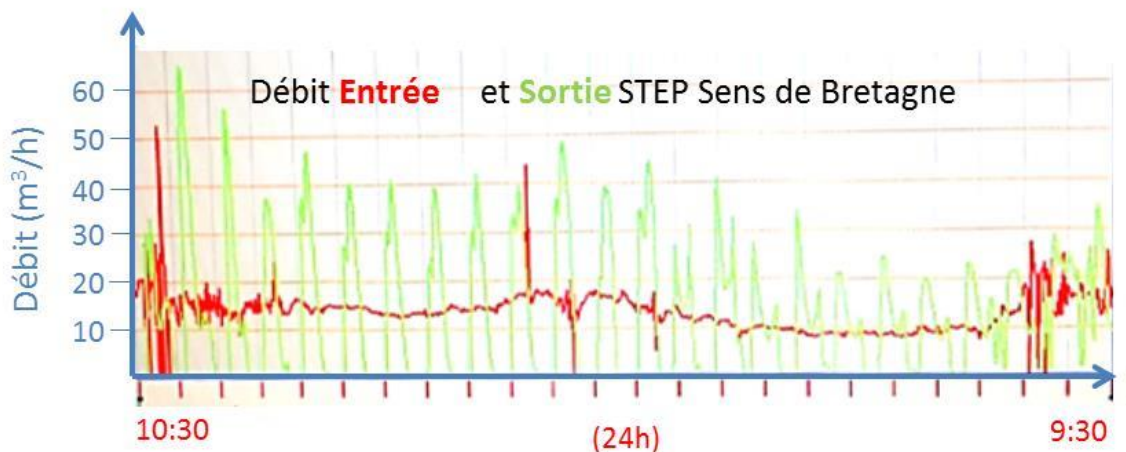


Figure 9. Débits d'entrée et de sortie de la STEP de Sens-de-Bretagne sur un cycle de 24h.

b) Mini-Struvia® : description du pilote et des essais

↳ Le pilote

La Figure 10 présente un schéma et une photo du pilote utilisé pour tester le procédé Struvia® : mini Struvia. Le pilote de volume total X L, comporte trois parties :

- un réacteur de X L équipé d'un agitateur à vitesse variable avec guide flux (Turbomix) où le lit de boue (adsorbant) est mis en contact avec l'effluent à traiter ;
- un pack lamellaire ;
- une zone d'eau clarifiée avec une évacuation de l'eau de sortie de traitement par surverse dans une goulotte.

Des pompes péristaltiques sont utilisées pour l'alimentation en eau d'entrée (effluent à traiter pompé en sortie de STEP) et pour l'injection et l'extraction du lit de boue d'adsorption utilisé pour la récupération du P-PO₄. Ce lit de boue est préparé dans une cuve équipée d'un agitateur permettant d'injecter une boue homogène.

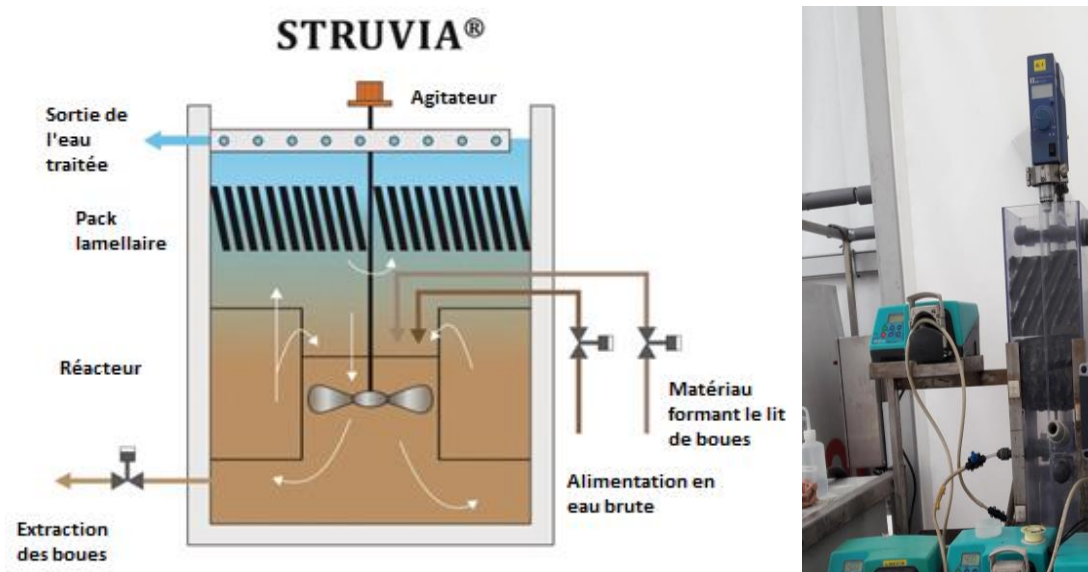


Figure 10. Schéma de principe du Struvia® et photo du pilote utilisé pour cette étude.

↳ Les essais

Suite aux résultats acquis pendant les précédents travaux, nous avons choisi les paramètres de fonctionnement pour le premier essai et avons fixé une gamme d'ajustement possible pour les essais suivants :

Adsorbant à tester : Les matériaux de fines granulométrie (de l'ordre de 100 microns) sont à priori les plus adaptés à ce procédé, et sont facilement mis en suspension. Selon les résultats des jar-tests, les cendres les plus efficaces sont à tester.

Concentration lit de boue : les essais précédents sur le PC A (MgO) ont montré qu'il était difficile de maintenir en suspension un lit de boue avec une concentration supérieure à 40 g/L (M. Louapre 2017). La concentration à tester en priorité est donc de 40 g/L, une concentration plus élevée de 80 g/L pourrait être testée pour les cendres.

Débit alimentation : le débit nominal du pilote de x L/h est à tester en priorité (temps de contact x h). Un ajustement est à réaliser en fonction de l'abattement obtenu, la gamme de débits possible sur le pilote pour la formation de struvite est de x à x L/h mais un débit d'alimentation à x ou x L/h est techniquement possible.

Agitation : ce paramètre est à ajuster pour garder le lit de boue en suspension tout en maintenant le changement de phase entre lit de boue et début d'eau clarifiée sous le pack lamellaire.

Concentration phosphate en entrée : Un premier test à blanc (sans dopage en P-PO₄) est à réaliser pour évaluer une potentielle désorption du phosphore des cendres, un potentiel effet du média sur pH sans adsorption du phosphore. Les tests suivants sont à réaliser avec une eau dopée à 5 ppm P-PO₄ pour évaluer capacité d'adsorption et effet du traitement sur pH et turbidité.

Les paramètres mesurés pendant les essais sont les suivants :

-sur l'eau d'entrée et de sortie : concentration en P-PO₄, pH, température, turbidité, MES. Voir les détails méthodologiques en Annexe 3.

-la concentration du lit de boue en adsorbant (matière sèche) pour évaluer la masse d'adsorbant en suspension dans le réacteur au début et à la fin de l'essai.

c) Mini Filtraphos : description du pilote et des essais

↳ Le pilote

La Figure 11 présente un schéma et une photo du pilote utilisé pour tester le procédé Filtra®Phos : mini-Filtraphos. Le pilote de volume total x L, comporte deux parties :

-le lit filtrant ou lit adsorbant d'un volume de $\sim x$ L est traversé par l'alimentation par un tore percé diffusant l'eau d'entrée (eau à traiter) de façon homogène. L'adsorbant circule vers le bas avant d'être recirculé par l'airlift et réinjecté dans une cheminée en haut du lit d'adsorbant

-l'eau traitée au-dessus du lit filtrant s'évacue par surverse dans une goulotte ;

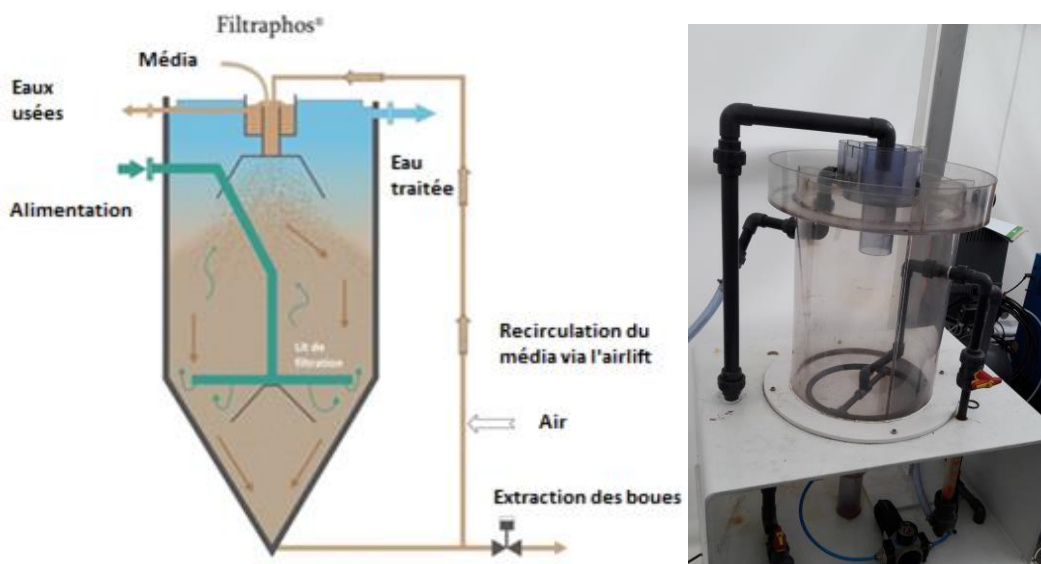


Figure 11. Schéma de principe du FiltraPhos® et photo du pilote utilisé pour cette étude.

↳ Les essais

Suite aux résultats acquis pendant les précédents travaux, nous avons choisi les paramètres de fonctionnement pour le premier essai et avons fixé une gamme d'ajustement possible pour les essais suivants :

Adsorbant à tester : Les matériaux de granulométrie supérieure à 300 microns sont adaptés ici. Selon les résultats des jar-tests et de granulométrie, les cendres moins couteuses seront testées en priorité, avant de poursuivre les travaux sur le composé PC B (MgO).

Débit alimentation et débit air airlift : Le débit d'alimentation nominal du pilote de x L/h (temps de contact avec le lit filtrant de $\sim x$ min, vitesse de filtration x m/h), la gamme de débits possible étant de x à x L/h. Pour rappel, le temps de contact t_c (en h) et la vitesse de filtration u (en m/h) sont calculés comme suit :

$$t_c (h) = \frac{\text{volume lit filtrant (m}^3\text{)}}{\text{débit alimentation (m}^3\text{/h)}} ; u (m/h) = \frac{\text{débit alimentation (m}^3\text{/h)}}{\text{surface lit filtrat (m}^2\text{)}}$$

Le débit d'alimentation est à ajuster pour permettre :

-un abattement de 90 % du P-PO₄, on se placera dans un premier temps sur un débit n'autorisant pas la fluidisation du lit afin d'assurer un contact optimal de l'eau à traiter avec l'adsorbant.

-une migration de l'adsorbant de haut en bas, il faut ici ajuster le débit d'alimentation et le débit d'airlift pour avoir une recirculation et une homogénéisation du lit filtrant.

Concentration phosphate en entrée : Un premier test à blanc (sans dopage en P-PO₄) est à réaliser pour évaluer une potentielle désorption du phosphore des cendres, un potentiel effet du média sur pH sans adsorption du phosphore. Les tests suivants sont à réaliser avec une eau dopée à 5 ppm P-PO₄ pour évaluer capacité d'adsorption et effet du traitement sur pH et turbidité.

Les paramètres mesurés pendant les essais sont les suivants :

-sur l'eau d'entrée et de sortie : concentration en P-PO₄, pH, température, turbidité, MES (même méthodes que pour le Struvia®) ;

-le débit d'adsorbant en recirculation par l'airlift : estimé en mesurant le volume d'eau et d'adsorbant rejeté par l'airlift pour une durée de 30 min environ ;

-le débit d'air de l'airlift : estimé via le volume de cuve de stockage d'air et la durée entre deux mises en route du compresseur.

d) Evaluation de la performance des procédés d'adsorption :

Pour s'assurer de la viabilité des procédés, le critère d'abattement minimal de 90 % en P-PO₄ est fixé comme seuil d'efficacité des procédés. Pendant les essais pilotes, la durée de cycle et la capacité d'adsorption des adsorbants sont à déterminer :

La **durée de cycle** est la durée pendant laquelle un abattement de 90 % est maintenu.

La **capacité d'adsorption** Q de chacun des médias a été calculée comme suit :

$$Q = \frac{\text{masse P-PO}_4 \text{ adsorbée pendant la durée de cycle}}{\text{masse adsorbant}} = \frac{(C_e - C_s) q \Delta t}{m_{ad}}$$

Avec C_e et C_s les concentrations en P-PO₄ mg/L en entrée et en sortie des pilotes, q le débit d'alimentation du pilote, Δt la **durée de cycle**, m_{ad} la masse d'adsorbant dans le réacteur du mini-Struvia ou dans la cuve du mini-Filtraphos.

4. Résultats et discussions :

4. 1. Sélection des adsorbants - tests en laboratoire :

a) Les cendres :

Trois types de cendres ont été étudiés pendant ce stage et au cours des travaux précédents. Ces cendres sont issues d'incinérateur :

- Site 1
- Site 2
- Site 3.

Les résultats des analyses de granulométrie et de composition sont présentés dans la Figure 12.

Granulométrie : Les résultats de granulométrie laser n'étant pas encore disponibles, seuls les résultats obtenus par gravimétrie sont présentés avec trois seuils : 50, 200 et 2000 microns (Figure 12.a). Les cendres 1 contiennent majoritairement des grains de diamètres supérieurs à 200 microns. Les cendres 2 ne contiennent que des fines particules de diamètres inférieures à 50 microns. Les cendres 3 sont un mélange de grains plus ou moins grossiers.

Composition : Les trois types de cendres contiennent du P à quantité égale. Les compositions en Mg, Mn et K et S sont aussi similaires pour les trois types de cendres. Les points significatifs à noter sont : les cendres 1 sont particulièrement riches en calcium (Ca) ; les cendres 2 sont particulièrement riches en silice (Si).

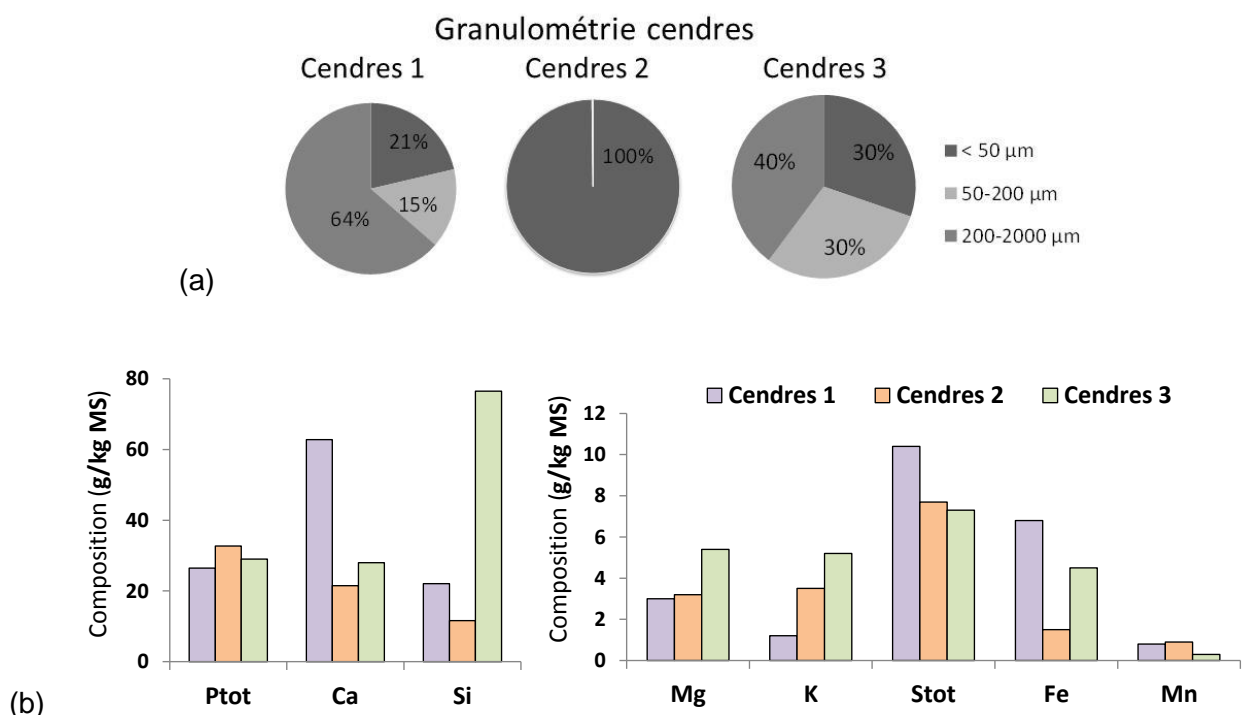


Figure 12. (a) granulométrie et (b) composition des cendres étudiées comme potentiels adsorbants du P-PO₄ (analyses réalisées par un laboratoire spécialisé).

Les résultats des jar-tests sont présentés dans le

Tableau 3 ci-après.

Tableau 3. Résultats des jar-tests réalisés sur les trois types de cendres : dose adsorbant minimale pour atteindre 90 % d'abattement et capacité d'adsorption calculée.

		Cendres volantes issues d'incinérateur de biomasse				
		Cendres 1	Cendres 2	Cendres 3		
Dosage adsorbant (mg/L)		3000	394	250	500	500
avant traitement	P-PO ₄ (mg/L P-PO ₄)	10,3	9,3	9,3	9,3	8,64
	pH	7,2	7,6	7,0	6,7	4,5
	Turbidité (NTU)	0,9	0,9	0,9	1,4	4,1
après traitement	P-PO ₄ (mg/L P-PO ₄)	1,1	0,9	0,8	0,8	0,2
	pH	9,2	9	9,2	9,5	9,7
	Turbidité	59,0	12	5,9	6,8	10,5
Température pdt essai (°C)		19	31	30	19	19
Abattement P-PO₄ (%)		89	90	91	91	98
Capacité d'adsorption (mg P-PO₄ /g adsorbant)		3	21	34	17	17

*Données M. Louapre (2017)

Capacité d'adsorption : Pour un temps de contact de x h, et avec une concentration initiale de 10 mg/L de P-PO₄, la dose d'adsorbant nécessaire pour atteindre un abattement de 90 % en P-PO₄ varie entre 250 et 3000 mg/L de cendres.

Les cendres 1 présente la plus faible capacité d'adsorption, probablement en lien avec leur granulométrie. Les grains grossiers ont une faible surface spécifique et donc potentiellement moins de sites d'adsorption par unité de masse d'adsorbant.

Les cendres 3 présentent la meilleure capacité d'adsorption : 17mg P-PO₄/g adsorbant. Ceci pourrait être en lien avec leur forte teneur en silice. La présence de groupe Si-O-Si peut expliquer le fort pouvoir d'adsorption pour le P-PO₄ comme déjà observé sur des cendres de résidus de riz (Mor et al. 2016).

La capacité d'adsorption mesurée sur les cendres 3 se situent dans la gamme moyenne des valeurs retrouvées dans la littérature : entre 5,5 et 42,5 mg/g pour une étude de 15 types de cendres (Chen et al 2007) ; entre 10 et 30 mg/g pour des cendres de centrales électriques à charbon (Hermassi et al 2017).

Sur les cendres 3, les jar-tests ont pu être réalisés à deux différentes températures (19 et 31 °C) et à deux différents pH initiaux (6,7 et 4,5). Les variations de pH initial de l'eau usée pour les jar-test étaient liées ici à un dysfonctionnement ponctuel de la STEP et non à un ajout d'acide pour atteindre le pH de 4,5.

On note :
-un doublement de la capacité d'adsorption 19°C et 31°C ;
-pas d'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption.

L'effet de la température sur l'adsorption est bien connu. L'effet du pH diffère selon le type de cendres et le mécanisme d'adsorption mis en jeu (Chen et al 2007). Les premiers résultats obtenus ici donnent une tendance qui devra être vérifiée si nécessaire par des essais complémentaires.

Effet du traitement sur le pH : Pour les trois types de cendres, le pH mesuré à la fin du jar-test est d'environ 9-9,5 ; soit légèrement supérieur à la norme de rejet qui est de 8,5.

Effet du traitement sur la turbidité : pour les cendres 2 et 3, la turbidité après 30 min de décantation est de l'ordre de 10 NTU. Ce résultat est prometteur et on peut raisonnablement s'attendre à avoir une teneur en MES respectant la norme de 35 mg/L. La turbidité élevée mesurée pour les cendres 1 est liée à la masse importante de cendres utilisée (3000 mg) pour atteindre le 90 % d'abattement en P-PO₄.

b) Composé commercial MgO :

Deux composés MgO commercialisés par le partenaire sont étudiés dans le cadre du projet Phos4You pour la récupération du phosphore en traitement tertiaire. Le PC B (composé à x % de MgO et de granulométrie grossière) a été étudiée pendant ce stage. Les résultats de jar-test obtenus sont comparés dans le Tableau 4 à ceux obtenus précédemment pour le PC A (x % MgO, granulométrie fine).

Tableau 4. Résultats des jar-tests réalisés sur les deux types de composés commerciales MgO : dose adsorbant minimale pour atteindre 90 % d'abattement et capacité d'adsorption calculée.

		Composés commerciaux MgO		
		PC A	PC B	
Dosage adsorbant (mg/L)		451	1600	1500
avant traitement	P-PO ₄ (mg/L P-PO ₄)	10,7	9,0	8,8
	pH	7,0	7,2	4,8
	Turbidité (NTU)	0,9	8,0	0,7
après traitement	P-PO ₄ (mg/L P-PO ₄)	0,5	0,8	0,4
	pH	9,3	9,1	9,5
	Turbidité	32,6	9,1	10,7
Température pdt essai (°C)		16	22	22
Abattement P-PO₄ (%)		87	91	96
Capacité d'adsorption (mg P-PO₄ /g adsorbant)		23	5	6

*Données stage M. Louapre (2017)

Capacité d'adsorption : Pour un temps de contact de x h, et avec une concentration initiale de 10 mg/L de P-PO₄, la dose d'adsorbant nécessaire pour atteindre un abattement de 90 % en P-PO₄ est trois fois supérieure que pour le PC A (MgO). Comme explicité pour les cendres 1, ceci est probablement en lien avec la granulométrie plus grossière du PC B (MgO).

La capacité d'adsorption de ce matériau de l'ordre de 5 mg P-PO₄ /g d'adsorbant est donc faible par rapport à d'autres composés MgO (exemple du biochar enrichi en MgO, capacité de 120 mg/g, Li et al 2016).

L'effet du pH initial a pu être testé sur le PC B (MgO). On note une légèrement augmentation de la capacité d'adsorption. Différentes études ont montrés que l'adsorption du P-PO₄ sur les oxydes métalliques comme le MgO était favorisé en conditions de faibles pH, en lien avec la protonation des oxydes de MgO en MgOH⁺, cations qui ont une forte affinité avec les anions PO₄⁻ (Li et al 2016, Xie et al 2015).

Effet du traitement sur le pH : pour les deux types de composés, le pH mesuré à la fin du jar-test est entre 9 et 9,5 ; soit légèrement supérieur à la norme de rejet qui est de 8,5.

Effet du traitement sur la turbidité : la turbidité après x min de décantation est de l'ordre de 10 NTU pour le PC B. Ce résultat est plus prometteur que ceux du PC A et on peut raisonnablement s'attendre avec le PC B à avoir une teneur en MES respectant la norme de 35 mg/L.

Bilan sur la sélection des adsorbants

► Les cendres

-On note une grande variabilité de la capacité d'adsorption, probablement liée à la granulométrie et à la composition, une forte teneur en silice semble favorable à l'adsorption du P-PO₄.

-Les **cendres 1** sont un adsorbant très prometteur, ce matériau présente :
une très bonne capacité d'adsorption pour le P-PO₄, estimé à **17 mg P-PO₄/g adsorbant**, du même ordre que le composé commercial PC A (MgO),
une bonne décantabilité,
une granulométrie permettant potentiellement une utilisation sur le Struvia® et le Filtraphos®.

-On note toutefois un effet important sur le pH en fin de traitement.

► Les composés MgO

-Le PC B présente une faible capacité d'adsorption (5 mg/g), une bonne décantabilité et un effet important sur le pH en fin de traitement

► Sélection pour les tests à échelle pilote

-Sur le **Struvia®**, les **cendres 1** sont un adsorbant très prometteur.

-Sur le **Filtraphos®**, les **cendres 1** sont à tester en priorité, leur granulométrie étant peut-être adaptée à une utilisation sur le Filtraphos ; le PC B est à tester dans un second temps de par sa faible capacité d'adsorption.

4. 2. Test et optimisation des procédés sur les pilotes

Le système d'alimentation mis en place et ajusté dans le cadre de ce stage a permis d'alimenter les pilotes avec l'effluent de sortie de la STEP (voir les ajustements réalisés dans l'Annexe 2). Suite à l'installation d'un pré-filtre, les pilotes ont pu être alimentés avec un effluent de turbidité inférieure à 2 mg/L. Le système de dopage a permis de maintenir les concentrations P-PO4 entre 4,1 et 6,4 mg/L.

L'eau d'entrée désigne ci-après l'eau d'alimentation des pilotes, et l'eau de sortie désigne l'eau traitée, en sortie des procédés Struvia® et Filtraphos®.

a) Résultats essais pilote sur le Struvia® avec les Cendres

La logique suivie pour les essais est de (1) optimiser le débit puis la concentration de boue pour avoir un rendement d'adsorption optimale en P-PO₄, puis (2) d'évaluer l'effet du traitement sur la turbidité et le pH.

↳ Optimisation de l'adsorption des phosphates

Essai # 0 : Comme expliqué dans le matériel et méthode, le premier essai a été réalisé avec un temps de contact de x h et une concentration en cendres dans le réacteur aux alentours de 40g/L. Pour cet essai #0, le pilote a été alimenté pendant 8 h avec de l'eau non dopée puis avec de l'eau dopée à environ 5 mg/L en P-PO₄. Les résultats sont présentés dans la Figure 13 ci-après.

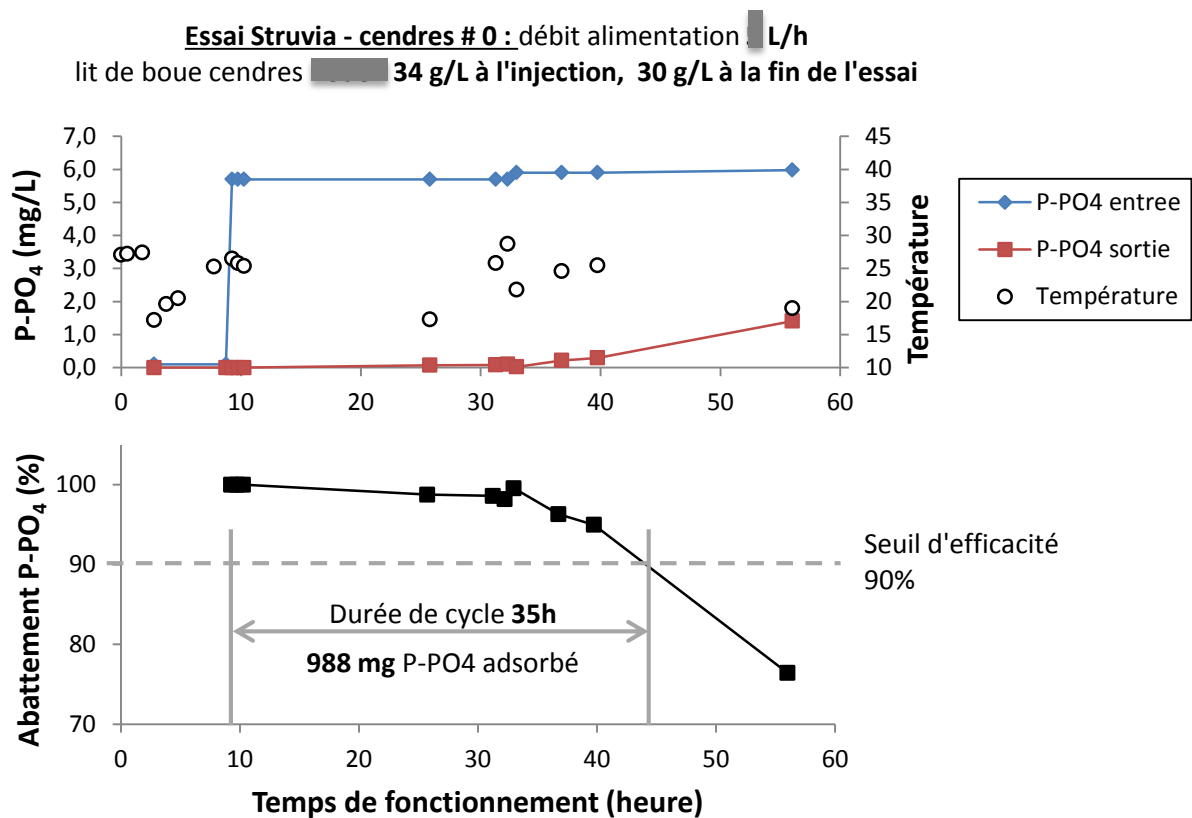


Figure 13. Performance sur l'adsorption du P-PO₄ du Struvia® utilisé avec des cendres, essai #0 réalisé avec un temps de contact d' x h, une concentration du lit de boue ~40 g/L.

L'essai 'à blanc' sans eau dopée montre qu'il n'y a pas de désorption de P-PO4 par les cendres. A partir de l'injection d'eau dopée, l'abattement de 90 % en P-PO4 a été maintenu pendant **35h**. Pendant cette durée de cycle, une masse totale de **988 mg de P-PO4** a été adsorbé par les cendres.

Une légère baisse de la concentration du lit de boue de 34 à 30 g/L a été mesurée. Celle-ci est due à un dépôt de cendres au niveau des coins du réacteur et au niveau du pack lamellaire (voir les photos ci-après, Figure 14). On note que le changement de phase se fait bien sous le pack lamellaire. Les cendres sont bien maintenues en agitation et retenues dans le réacteur par les vortex formés par le turbomix.

La capacité d'adsorption calculée (voir section 3.2.d) en considérant la concentration de boue moyenne s'élève à **6,2 mg P-PO4/g adsorbant**. Ce premier résultat est faible par rapport à la capacité obtenue en jar test de 17 mg/g.

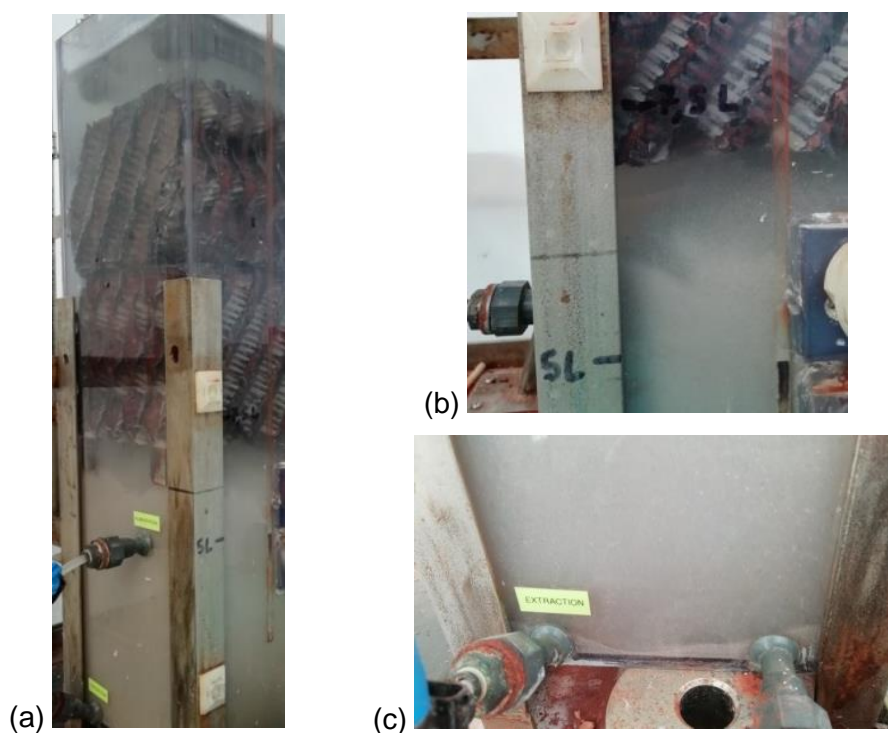


Figure 14. Photos du pilote mini-Struvia® en fonctionnement avec les cendres ; (a) et (b) changement de phase bien visible permettant le maintien du lit de boue dans le réacteur ; (c) dépôts de cendres observés au fond du réacteur.

Les essais suivants ont été réalisés en alimentant le pilote en eau dopée dès le début. Les résultats de cet essai sont présentés dans la Figure 15 ci-après.

Essai # 1 A : Un abattement de 90% en P-PO4 a été maintenu pendant plus de 48 h. Cet essai n'a pu aboutir suite à un souci technique avec l'agitateur mais montre une plus longue durée de cycle et donc une meilleure capacité d'adsorption que l'essai #0

Essai # 1 B : Le deuxième essai avec alimentation en eau dopée dès le début confirme ces résultats. L'abattement de 90 % est maintenu pendant **63h**, soit une durée de cycle presque deux fois supérieure que celle de l'essai #0. La capacité d'adsorption s'élève alors à **9 mg P-PO4 /g adsorbant**.

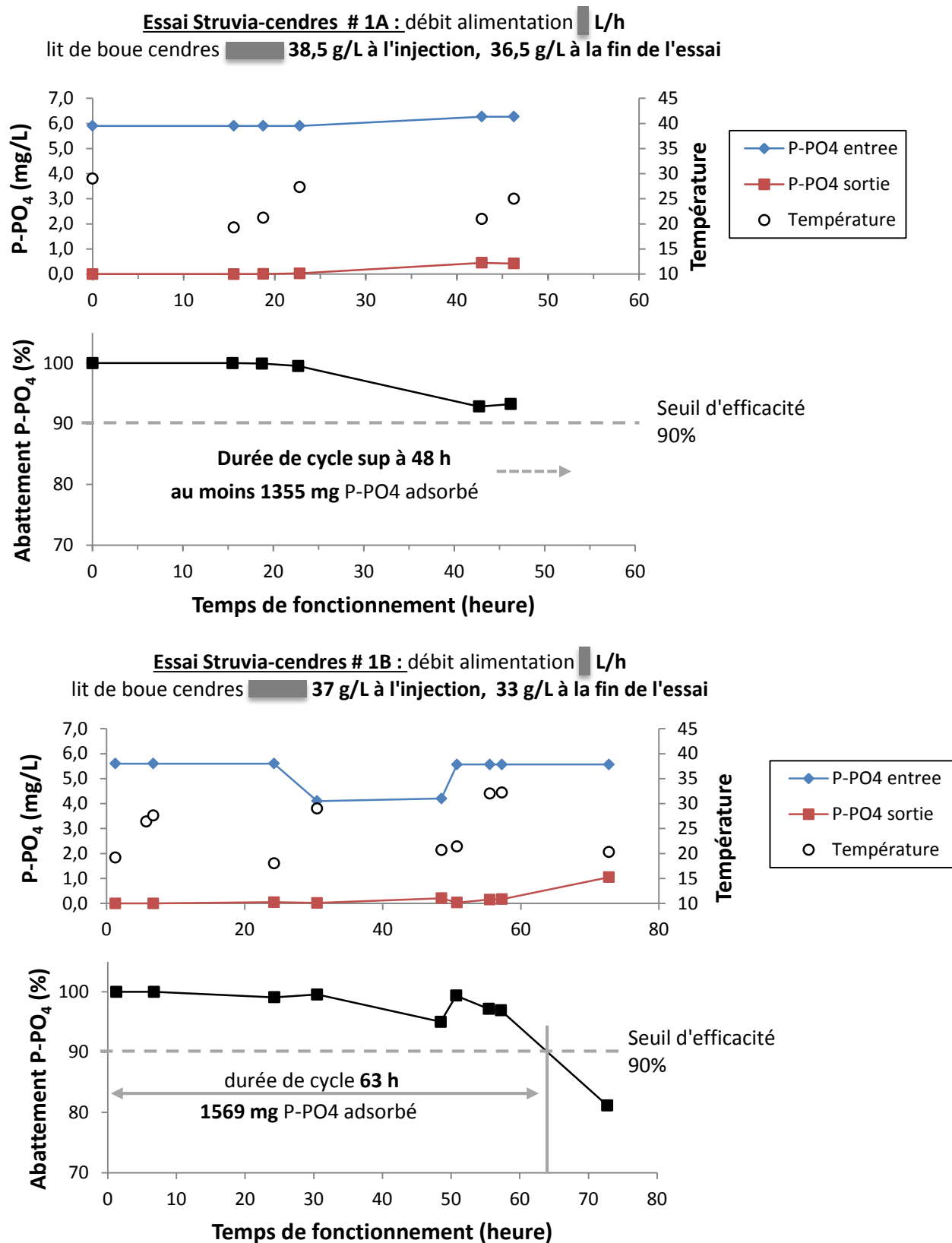


Figure 15. Performance sur l'adsorption du P-PO4 du Struvia® utilisé avec des cendres, essai #1 A et B (réplica) réalisés avec un temps de contact d' x h, une concentration du lit de boue ~ 40 g/L et alimentation en eau dopée à 5 mg/L de P-PO4 dès le début de l'essai.

⇒ **Interprétation essais #0 et # 1A et B : temps de contact x h, lit de boue à ~40g/L**

Le procédé permet de maintenir un **abattement de 90 % en P-PO4 pendant plus de 60h**. La capacité d'adsorption de **9 mg/g** reste inférieure à celle mesurée dans les jar-tests. La meilleure capacité mesurée en alimentant le pilote en eau dopée dès le début de l'essai suggère que les sites d'adsorption peuvent être 'occupés' par d'autres composés pendant le fonctionnement sans eau dopée en P-PO4, en potentielle compétition pour les sites d'adsorption.

Pour l'essai suivant, afin d'optimiser le procédé, le pilote a été alimenté à x L/h, soit un temps de contact de x min au lieu d'une heure. Les résultats sont présentés dans la Figure 16 ci-après.

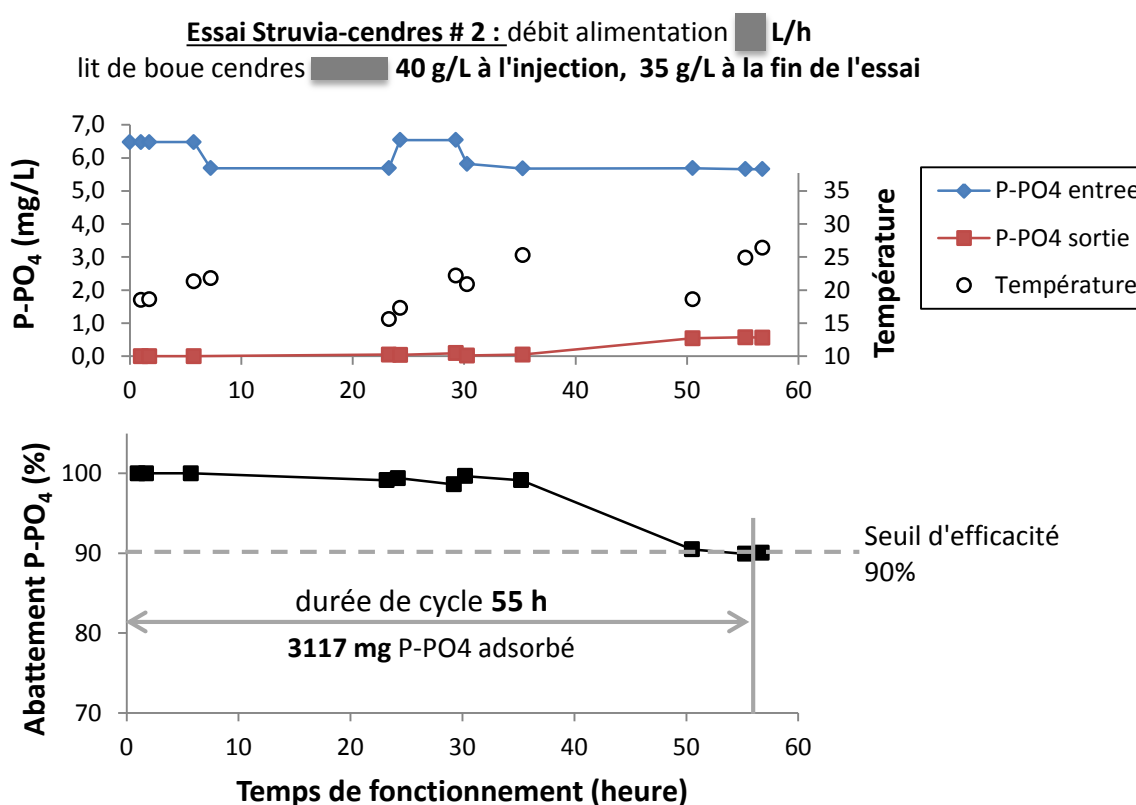


Figure 16 : Performance sur l'adsorption du P-PO4 du Struvia® utilisé avec les cendres 1, essai #2 réalisé avec un temps de contact de x min, une concentration du lit de boue ~40 g/L.

Essai # 2 : Avec un débit d'alimentation de x L/h, la durée de cycle s'élève à 55h, pour une concentration de boue similaire à celles des essais à x L/h. Il en résulte une capacité d'adsorption de **17 mg/g**, presque deux fois supérieure que les essais précédents

⇒ **Interprétation essai # 2 : temps de contact x min, lit de boue à ~40g/L**

La **capacité d'adsorption de 17 mg P-PO4 /g** d'adsorbant pour des températures de 15 à 25°C correspond à celle mesurée dans les jar-tests à 20°C. La meilleure capacité mesurée avec un **temps de contact plus court de x min** (alimentation x L/h). Ceci suggère aussi l'existence d'une compétition pour les sites d'adsorption. La forte affinité entre les sites d'adsorption pour le P-PO4 permettrait d'atteindre une meilleure capacité d'adsorption pour un temps de contact plus court.

Pour l'essai suivant, la concentration du lit de boue a été augmentée à 80 g/L afin d'optimiser le procédé notamment en allongeant la durée de cycle. Ceci permettrait de diminuer la fréquence de recharge en cendres dans le réacteur, ce qui faciliterait la maintenance du procédé. Les résultats sont présentés dans la Figure 17 ci-après.

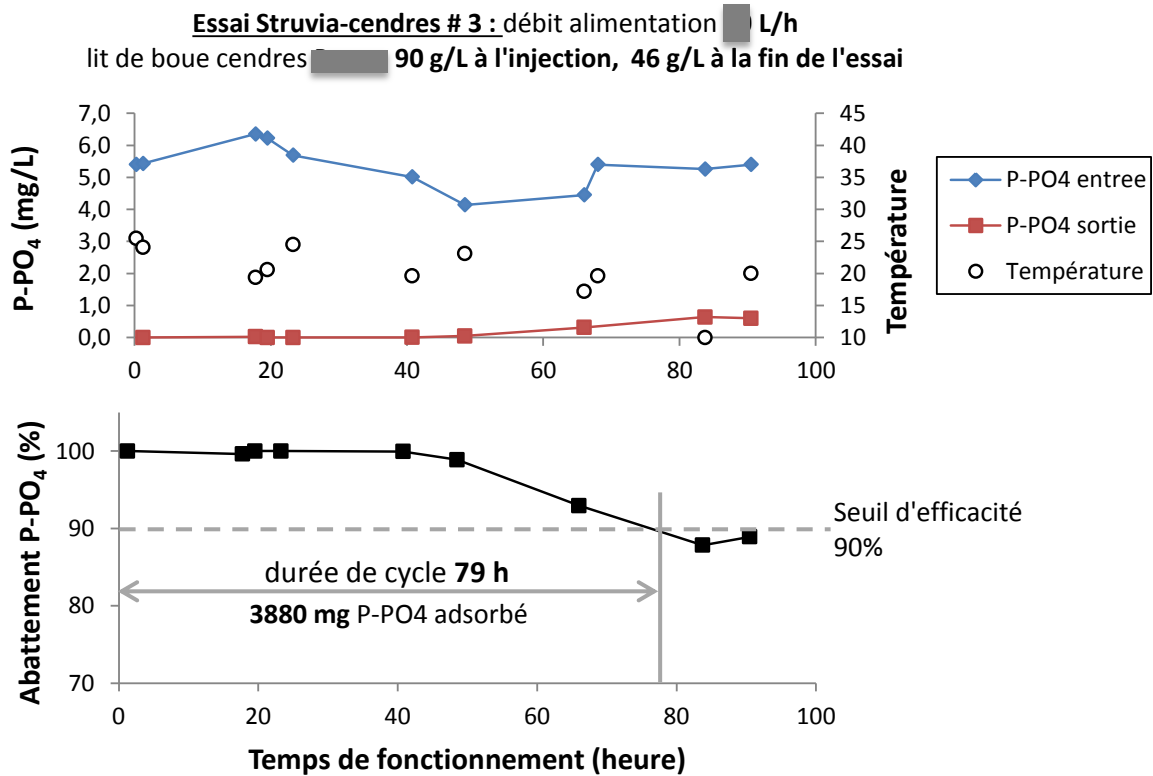


Figure 17 : Performance sur l'adsorption du P-PO₄ du Struvia® utilisé avec les cendres 1, essai #3 réalisé avec un temps de contact de x min, une concentration du lit de boue ~90 g/L (boue injectée).

Essai # 3 : La concentration initiale de boue de 90 g/L n'a pas pu être maintenue en suspension dans le réacteur. La vitesse d'agitation nécessaire pour maintenir la majeure partie du lit en suspension a entraîné une expansion du lit jusqu'au pack lamellaire (Figure 18 ci-après). Des dépôts importants de cendres ont été observés sur les packs lamellaires et au fond du réacteur. Ces dépôts ont compliqué la purge des cendres à la fin de l'essai en bouchant complètement la vanne de purge.

A la fin de l'essai, la concentration de boues de 46 g/L est en fait similaire à celle des essais précédents. La capacité d'adsorption est difficile à évaluer ici de par la variation de la concentration de boue. En considérant que la concentration finale de l'essai, on retrouve une capacité d'adsorption de **17 mg/g**, ce qui est cohérent avec les résultats précédents.

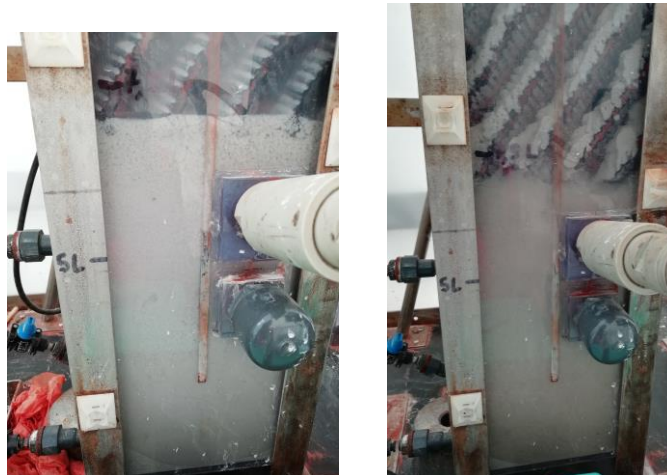


Figure 18 : Photos du réacteur du mini-Struvia avec un lit de boue de cendres 1 à 90 g/L.

⇒ **Interprétation essai # 3 : temps de contact x min, lit de boue injecté à ~90 g/L**

La **concentration optimale du lit de boue** est de l'ordre de **40 g/L**. Une concentration supérieure ne permet pas une agitation optimale et un maintien du lit de boue en suspension dans le réacteur. Des dépôts d'agglomérats de cendres compliquent la purge de l'adsorbant en bouchant les canalisations d'extraction de la boue.

↳ **Effet du procédé sur la turbidité :**

L'effet du procédé sur la turbidité est analysé ci-après pour les essais avec la concentration optimale de lit de boue de 40 g/L, et uniquement sur la durée de cycle de l'adsorbant (période pour laquelle le critère d'abattement de 90% est maintenu).

La relation entre les données de MES et de turbidité mesuré sur l'eau de sortie du mini-struvia est présentée dans la Figure 19 ci-après. Cette relation a permis de fixer une limite sur la turbidité de 30 NTU correspondant à la limite de rejet de 35 mg/L sur les MES.

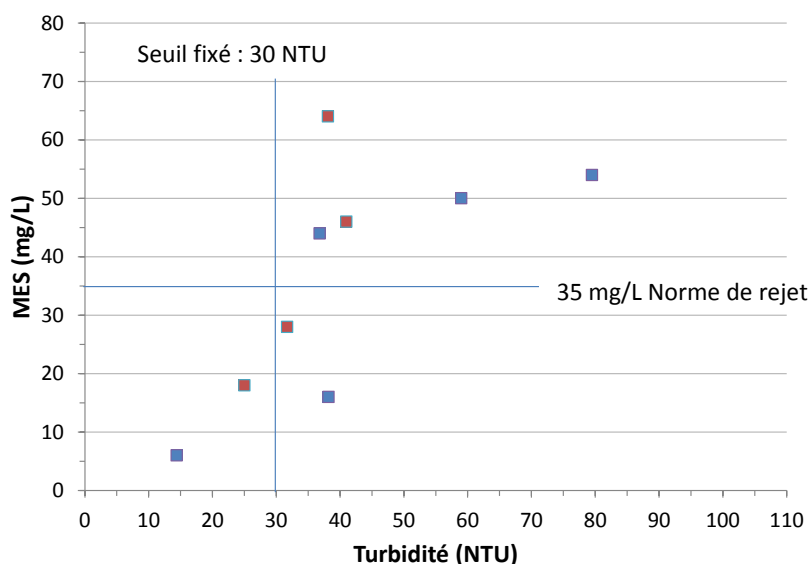


Figure 19 : relation MES et turbidité sur échantillons prélevés en sortie de Struvia

Les résultats de turbidité sont présentés dans la Figure 20 ci-après. Le procédé a un effet négatif sur la turbidité.

Cet effet est plus marqué pour les essais où la boue de cendres avait été préparée plusieurs jours avant l'essai. On suppose que la boue a pu en partie décanter dans la cuve de préparation de boue, notamment les grains les plus grossiers. Plus de particules fines ont pu être injectée dans le réacteur et emportée par le flux ascendant en affectant la turbidité de sortie.

⇒ Dans le cas des essais réalisés avec des boues de cendres préparées le jour même, la turbidité de sortie varie entre 6 et 45 NTU est proche ou légèrement supérieure à la limite du rejet pour les rejets urbains. L'optimisation de la préparation du lit de boue et un défilage optimal des cendres pourraient permettre de maintenir une turbidité de sortie respectant les normes de rejet.

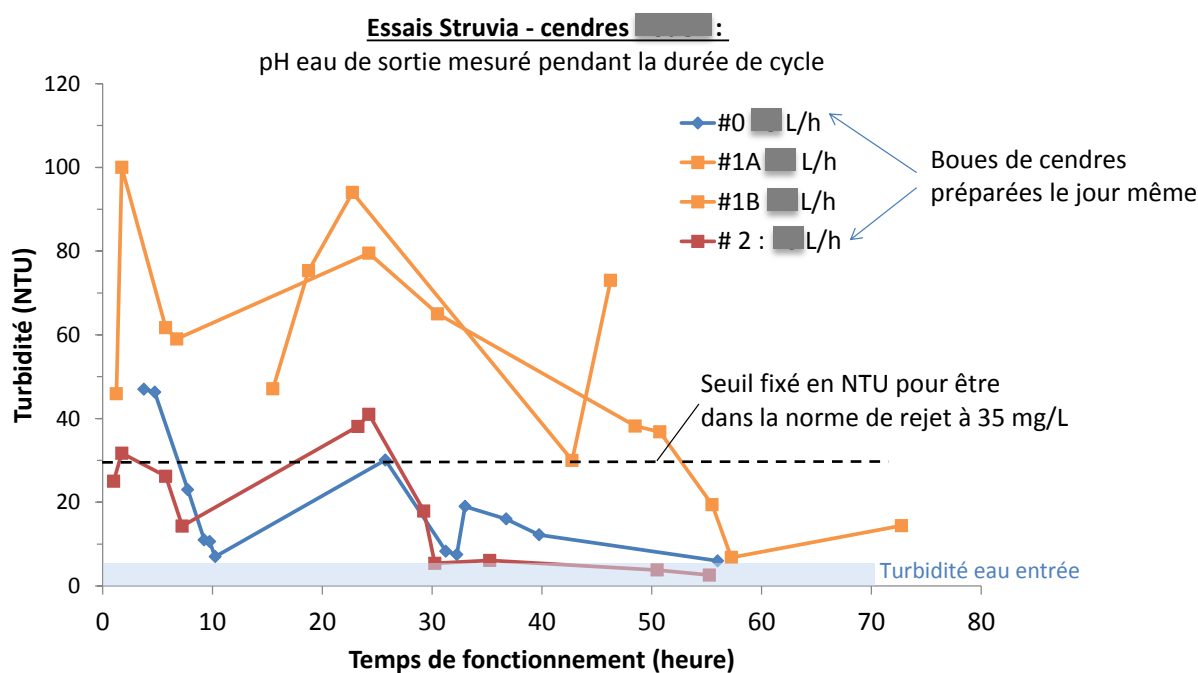


Figure 20. Effet du procédé Struvia® utilisé avec les cendres 1 sur la turbidité, essais #0 -#1A- #1B - #2 réalisés avec un temps de contact de x h ou x min, une concentration du lit de boue de ~40 g/L.

↪ **Effet du procédé sur le pH :**

L'effet du procédé sur le pH est analysé ci-après uniquement pour les essais avec la concentration de lit de boue optimale de 40 g/L (Figure 21 ci-après). Le pH mesuré en sortie de procédé compris entre 12,5 et 9,5 est largement supérieur à la norme de rejet de 8,5.

L'effet sur le pH ne paraît pas être lié au mécanisme d'adsorption du P-PO₄ puisqu'aucune différence significative n'est observée entre l'essai #0 débuté sans eau dopée et les autres essais. Cet effet sur le pH ne dépend pas du débit d'alimentation.

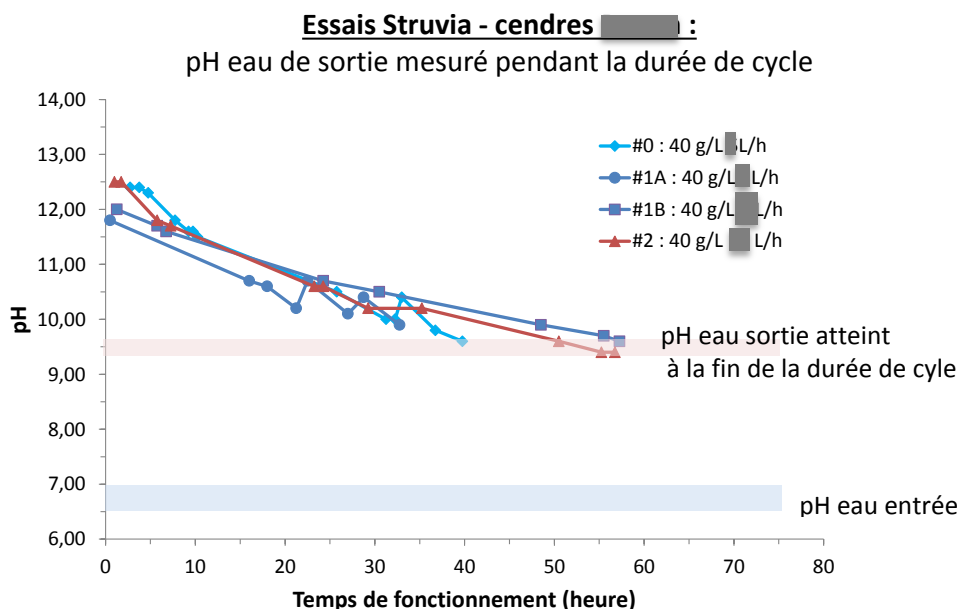


Figure 21. Effet du procédé Struvia® utilisé avec les cendres 1 sur le pH, essais #0 -#1A-#1B-#2 réalisés avec un temps de contact de x h ou x min, une concentration du lit de boue de ~40 g/L.

Afin de respecter les normes de rejet, on peut envisager une acidification en entrée ou en sortie de procédé. Les résultats des jar-tests ont montré que le pH de l'eau d'entrée (pH initial) n'avait pas d'effet sur la capacité adsorption, et pas d'effet sur le pH de sortie (pH final du jar-test). Il paraît donc plus logique ici de réaliser un ajout d'acide en sortie de procédé.

Le pouvoir tampon de l'eau de sortie a été évalué via des analyses de TAC et de TH sur quelques échantillons prélevés en début d'essais, période pendant laquelle l'effet sur le pH était le plus fort. Les résultats de ces analyses ont permis d'évaluer la dose maximale d'acide (H_2SO_4) qui sera nécessaire à l'ajustement du pH pour permettre un rejet respectant les normes. Les résultats présentés dans le Tableau 5, montre que la dose d'acide nécessaire pourrait atteindre **x à x ppm de H_2SO_4 (96%) en début de cycle**, sur des cendres fraîchement ajoutées dans le réacteur. Ce point aura un impact significatif sur la viabilité de l'utilisation des cendres en tant qu'adsorbant sur le procédé Struvia®. L'impact sur les besoins et le coût global en réactif du procédé est étudié dans la dernière partie du rapport.

Tableau 5. Résultats de l'analyse du pouvoir tampon de l'eau entrée et sortie, dose d'acide à ajouter pour ajuster le pH à 8,5 (logiciel de simulation de procédé, J.C. Bodin expert Veolia DTP).

	Entrée	sortie après 2,25 h	sortie après 4,25 h
Température (°C)		22	
TAC (°F)	16,4	x	x
TH (°F)	30	x	x
pH	7,0	11,8	11,5
Dose H_2SO_4 (96%) en ppm pour ajustement à pH 8,5		x	x

Remarque : L'abattement en $P-PO_4$ de 90 % a été atteint pour tous les essais à un pH de 9,5 / 9,8. Le pH serait un potentiel indicateur de performance de l'adsorption du $P-PO_4$.

Bilan sur l'optimisation du procédé Struvia® avec les cendres 1

► Paramètres de fonctionnement et performance en adsorption du P-PO₄

-La concentration optimale du lit de boue est de **40 g/L**. Une concentration supérieure entraîne des problèmes sur le fonctionnement du turbomix et complique la purge des cendres.

-Le temps de contact optimal est de **x min** ou moins. Ceci est favorable à l'adsorption du phosphore en limitant potentiellement la compétition pour les sites d'adsorption des cendres.

-La **capacité d'adsorption** obtenue ici en condition optimisée est de **17 mg/g pour des températures de 15 à 25 °C**.

► Effet du procédé sur la turbidité et le pH de sortie

-La **turbidité** de sortie varie entre 6 et 45 NTU, valeurs de MES **proche ou légèrement supérieure à la limite de rejet de 35 mg/L**. Une attention particulière portée à la préparation de la boue et à son défilage permettrait de respecter cette norme.

-Le **pH** de sortie varie entre **12,5 et 9,5**, valeurs supérieures à la limite de rejet de 8,5. La dose d'acide nécessaire pour ajuster le pH à 8,5 pourrait atteindre **x à x ppm de H₂SO₄ (96%)**

b) Résultats essais pilote sur le Filtraphos® avec PC B et cendres

Les cendres 1 ont été sélectionnées comme étant l'adsorbant le moins couteux et le plus efficace à tester en priorité sur le Filtraphos®. Les premiers essais sur le mini-Filtraphos® ont cependant été réalisés sur le PC B (composé commercial MgO) car le réapprovisionnement en quantité suffisante de cendres n'a pu se faire qu'au début du mois de Septembre (voir chronogramme des essais en Annexe 4). Les essais sur le mini-Filtraphos ont été compliqués et retardés suite une fissure de la cuve du mini-Filtraphos® qui a nécessité un renvoi du pilote chez son fabricant (CPN, Chaudronnerie Plastique Nantaise) pour réparation.

► Filtraphos® et PC B

La logique suivie pour les essais a été de (1) optimiser le débit d'alimentation ou la vitesse de filtration pour avoir un rendement d'adsorption optimale en P-PO₄, puis (2) d'évaluer l'effet du traitement sur la turbidité et le pH.

↳ Optimisation de l'adsorption des phosphates

Essai #0 : Comme expliqué dans le matériel et méthode, le pilote a été alimenté pendant quelques heures avec de l'eau non dopée avec un débit d'alimentation de x L/h, débit n'autorisant pas la fluidisation du lit mais permettant la recirculation et l'homogénéisation de l'adsorbant par l'airlift.

Au bout d'environ 8h de fonctionnement, la formation d'agglomérats d'adsorbants a été observée dans le lit filtrant (Figure 22). **L'essai a été interrompu**. Le pH mesuré en sortie de procédé était alors de l'ordre de 9,7. Dans ces conditions de pH, le MgO à la surface des grains du PC B peut être hydraté et reformé des précipités entre les grains ce qui entraîne la prise en masse de PC B (communication expert X).



Figure 22. Photos des agglomérats (diamètre de 3 à 10 cm) de PC B retrouvés dans la cuve du mini-Filtraphos® pendant l'essai #0.

En concertation avec le partenaire X commercialisant le PC B, il a été décidé de faire un essai supplémentaire en prenant deux précautions pour éviter la prise en masse du matériel :

- définage du PC B par un tamisage à sec sur un tamis de 300 microns: la prise en masse ayant été observée entre les particules les plus fines du PC B. Le premier essai ci-dessus avait été réalisé sur du PC B défini à l'eau, ce qui ne paraît pas suffisant ici.

- mélange du PC B avec du sable de même granulométrie et de densité proche du PC B (densité proche de 1) pour limiter les interactions chimiques entre les grains de PC B. 22 kg de PC B ont donc été tamisés et mélangés à 25kg de sable. Le mélange avec le sable a aussi eu pour avantage de limiter l'étape longue et fastidieuse de tamisage qui a dû être fait manuellement, aucune table de tamisage n'étant disponible pendant ce stage.

Essai #1 : Le mélange de PC B défini et de sable est resté homogène pendant toute la durée de l'essai. L'expansion de ce lit filtrant a été mesurée en fonction du débit d'alimentation (Figure 23).

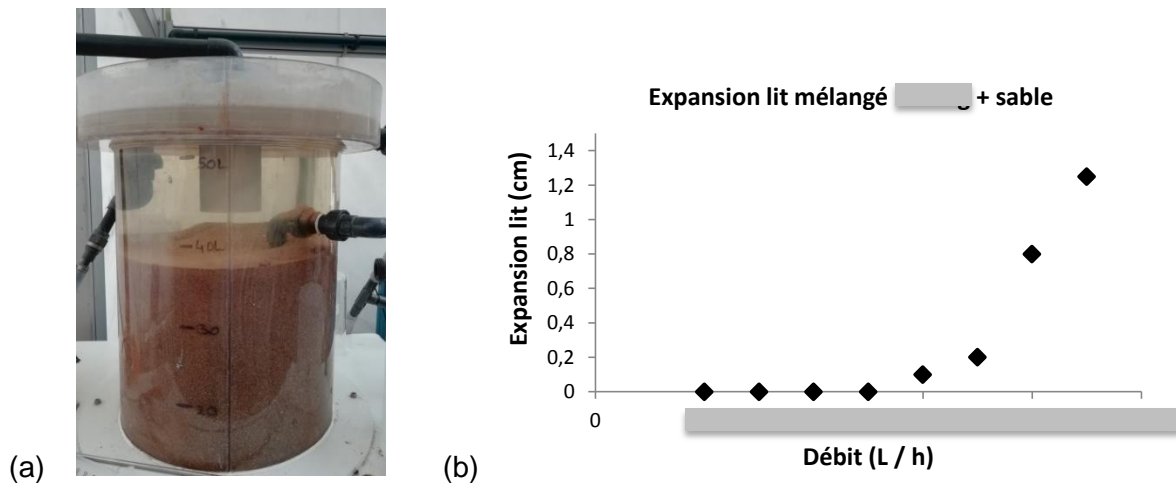


Figure 23. Résultats essai pilote sur le Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable, (a) photo du pilote et (b) mesure de l'expansion du lit en fonction du débit.

Suite à ces résultats sur l'expansion du média, et comme expliqué dans le matériel et méthode, le débit d'alimentation a été fixé dans un premier temps à X L/h, soit un temps de contact x min et une vitesse de filtration de x m/h. Ce débit n'autorise pas la fluidisation du lit afin d'assurer un abattement optimal en P-PO4. Les résultats de cet essai sont présentés dans la Figure 24 ci-après. Par manque de temps, l'essai sans eau dopée n'a pas pu être réalisé ici. L'essai a donc débuté directement avec de l'eau dopée à ~5 mg/L P-PO4.

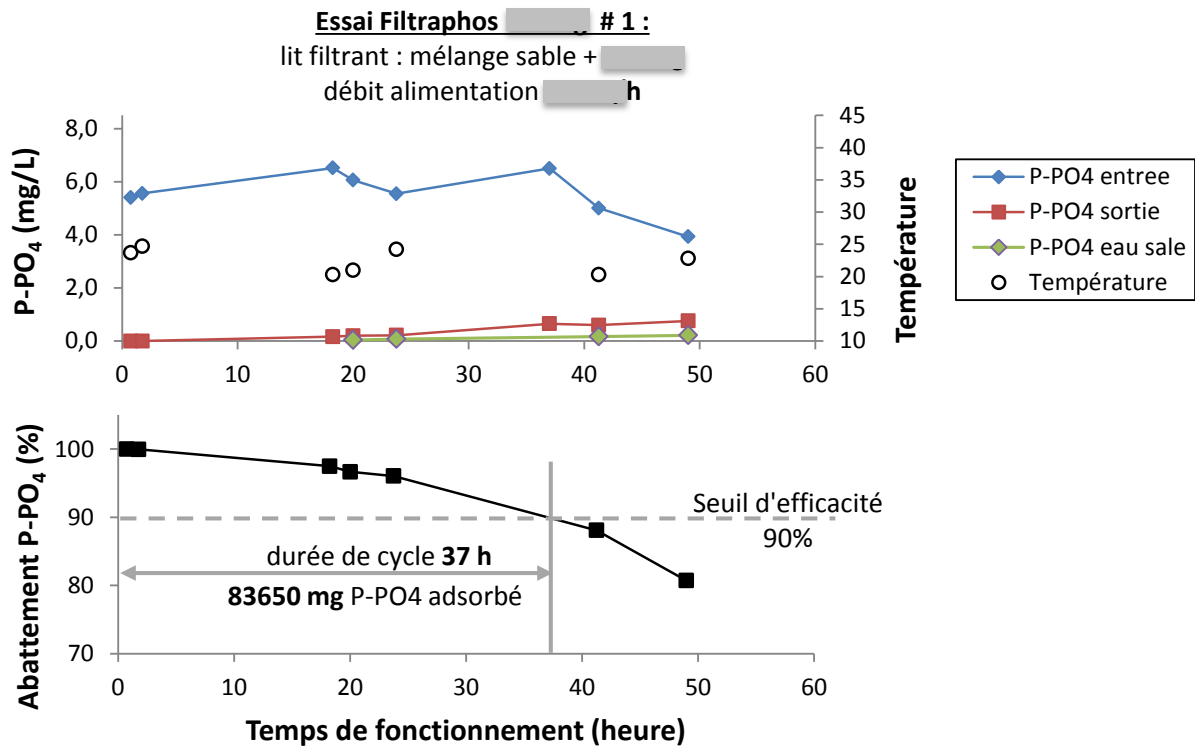


Figure 24. Performance sur l'adsorption du P-PO4 du Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable, essai #1 réalisé avec un temps de contact de x min et une vitesse de filtration de xm/h.

L'abattement de 90 % en P-PO4 a été maintenu pendant 37h. Les eaux sales (évacuation des eaux de la cheminée de recirculation de l'air lift) ont une très faible concentration en P-PO4. Le devenir de ces eaux sales est à discuter en fonction de leur turbidité et de leur pH, voir ci-après.

Le volume de média recirculé pendant la durée de l'essai via l'airlift a été estimé à environ x L (Figure 25). On peut donc considérer que toute la masse de PC B stockée dans la cuve (22 kg) a permis l'adsorption de 83 g de P-PO4 pendant l'essai. En prenant en compte la masse totale de PC B présente dans la cuve, la capacité d'adsorption calculée est de **3,8 mg/g**, valeur proche de celle mesurée dans les jar-tests (5 mg/g).

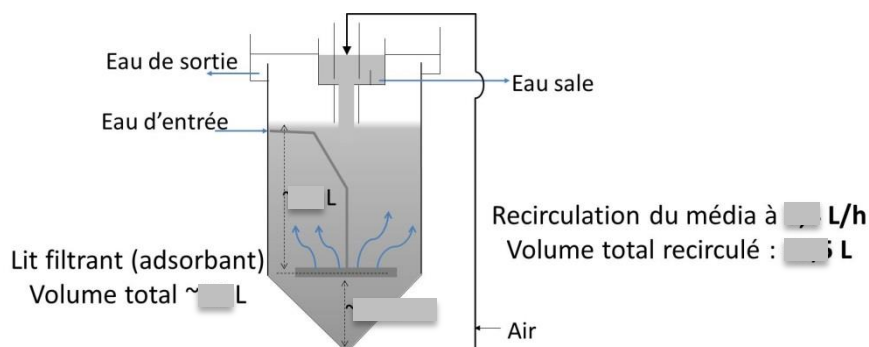


Figure 25. Débit et volume recirculé via l'airlift sur le Filtraphos® utilisé avec du PC B.

⇒ **Interprétation essais #0 et # 1 : temps de contact x min, vitesse de filtration x m/h**

-Le PC B utilisée dans le Filtraphos® entraîne la formation d'agglomérats, probablement liée à la cimentation des particules fines entre elles.

-Le définage du PC B et le mélange à du sable permet d'obtenir un lit homogène sans formation d'agglomérats. La capacité d'adsorption du PC B utilisé sous cette configuration est de **4 mg P-PO₄/g adsorbant**, soit une valeur similaire à celle obtenue via les jar-tests.

-La viabilité du PC B utilisable sous forme de mélange avec du sable doit être vérifié avant d'aller plus loin dans l'optimisation de la vitesse de filtration.

↳ **Effet du procédé sur la turbidité**

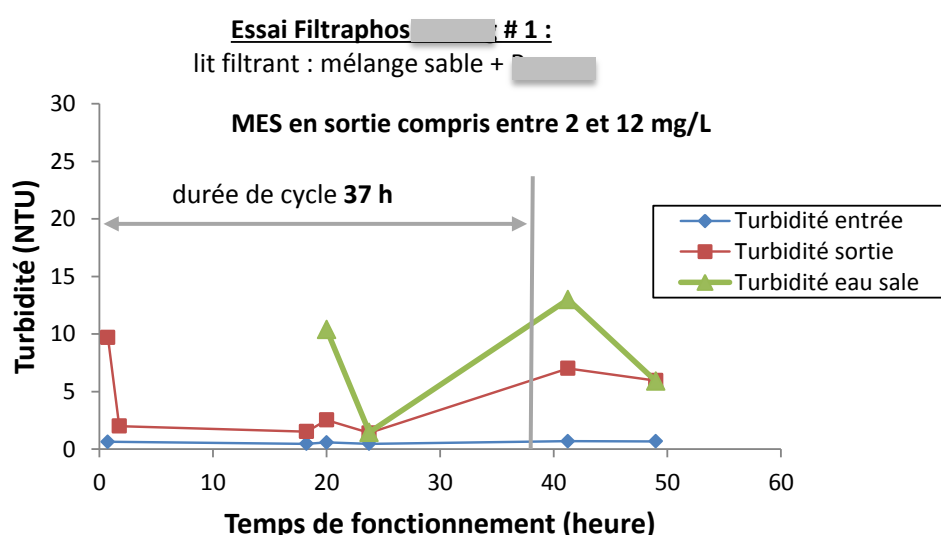


Figure 26. Effet du procédé Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable sur la turbidité et les MES en sortie, essai #1 réalisé avec un temps de contact de x min et une vitesse de filtration de x m/h.

L'effet du procédé sur la turbidité de sortie (des eaux traitées et eaux sales) est très faible (Figure 26 ci-avant). Les valeurs étant inférieures à 10 NTU, on peut supposer que les eaux de sorties du procédé respecte les normes de rejet de 35 mg/L sur les MES.

↳ Effet du procédé sur le pH

Les résultats sur le pH sont présentés dans la Figure 27 ci-après. Le pH mesuré en sortie de procédé compris entre 12,5 et 9,5 est largement supérieur à la norme de rejet de 8,5.

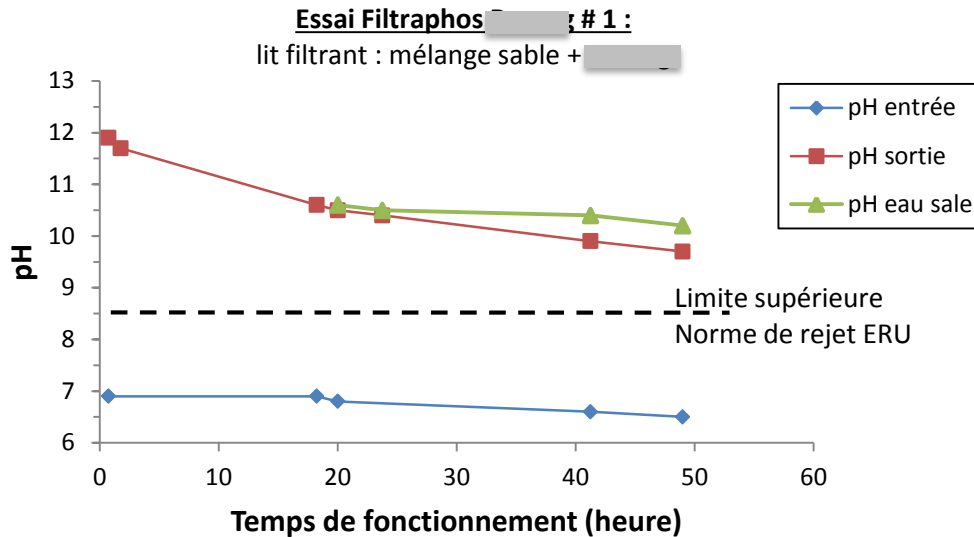


Figure 27. Effet du procédé Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable sur le pH en sortie, essai #1 réalisé avec un temps de contact de x min et une vitesse de filtration de x m/h.

Une correction du pH est donc ici nécessaire. La possibilité d'acidifier en entrée du procédé doit être considérée avec un potentiel effet bénéfique sur l'adsorption (Li et al 2016) et sur le pH de sortie (Louapre 2017, étude sur le PC A, x % MgO). Si les essais sont poursuivis avec la PC B, l'effet d'une acidification en entrée de procédé la capacité d'adsorption et sur le pH de sortie devra être étudiée.

Bilan sur les tests du procédé Filtraphos® avec le PC B

► Paramètres de fonctionnement et performance en adsorption du P-PO₄

-L'utilisation du PC B dans le Filtraphos présente un **risque de formation d'agglomérats**. Le défilage et le mélange avec du sable permet l'obtention d'un lit homogène.

-Le temps de contact de x min et la vitesse de filtration de x m/h permettent de maintenir un abattement de 90 % du P-PO₄, avec une **capacité d'adsorption faible de 4 mg P-PO₄/g adsorbant**.

► Effet du procédé sur la turbidité et le pH de sortie

-La **turbidité** de sortie est bonne et varie entre **6 et 10 NTU**, ces valeurs supposent un **respect de la limite de rejet de 35 mg/L**.

-Le **pH** de sortie varie entre **12 et 10**, valeurs supérieures à la limite de rejet de 8,5. Une correction du pH peut être envisagée en entrée de procédé. L'effet d'une acidification en entrée de procédé sur la capacité d'adsorption et sur le pH de sortie devra être étudiée si les essais sont poursuivis avec cet adsorbant.

➤ Filtraphos® et cendres

Comme pour l'adsorbant précédent, la logique suivie pour les essais a été de (1) optimiser le débit d'alimentation ou la vitesse de filtration pour avoir un rendement d'adsorption optimale en P-PO₄, puis (2) d'évaluer l'effet du traitement sur la turbidité et le pH.

Etant donné la granulométrie très hétérogène des cendres 1, un premier test avec lit en configuration bi-couche a été testé : couche de sable en fond de cuve qui stabilise l'hydraulique, couche de cendres au-dessus. Cette configuration est utilisée sur le procédé filtraflo®Carb pour l'utilisation de charbons fins et peu denses (Vonk 2015). Elle permet de travailler à des vitesses de filtration élevées sur des matériaux peu denses.

Suite aux résultats obtenus sur Struvia® avec les cendres 1 concernant la potentielle compétition pour les sites d'adsorption entre le PO₄ et d'autres composés à déterminer (voir encadré page 38), les essais ont été réalisés ici uniquement avec de l'eau dopée en P-PO₄ à ~5 mg/L.

↳ Optimisation de l'adsorption des phosphates

Essai # 1 : L'utilisation de la configuration en lit bi-couche n'a pas eu l'effet escompté. En alimentant le pilote à un débit de x L/h, soit une vitesse de filtration de x m/h, la présence de chemins préférentiels était bien visible (Figure 28). Les cendres brutes forment un matériau trop hétérogène qui ne permet une répartition du flux sur toute la surface du lit filtrant.



Figure 28. Essai pilote sur le Filtraphos® utilisé avec les cendres 1 en bi-couche avec du sable en fond de cuve. Photos de la surface du lit montrant l'existence de chemins préférentiels, et donc la mauvaise répartition du flux.

Suite à ce premier essai, il a été décidé de tester le procédé avec un lit de cendres plus homogène. Les cendres ont été tamisées manuellement pour récupérer les grains de diamètres supérieurs à 300 microns. (Plus de 10 heures de tamisage ont été nécessaires).

Essai # 2 : Le tamisage des cendres a permis l'obtention d'un lit plus homogène pour lequel le flux était bien réparti (voir les photos ci-dessous Figure 29). L'expansion de ce lit filtrant a été mesurée en fonction du débit d'alimentation (Figure 29).

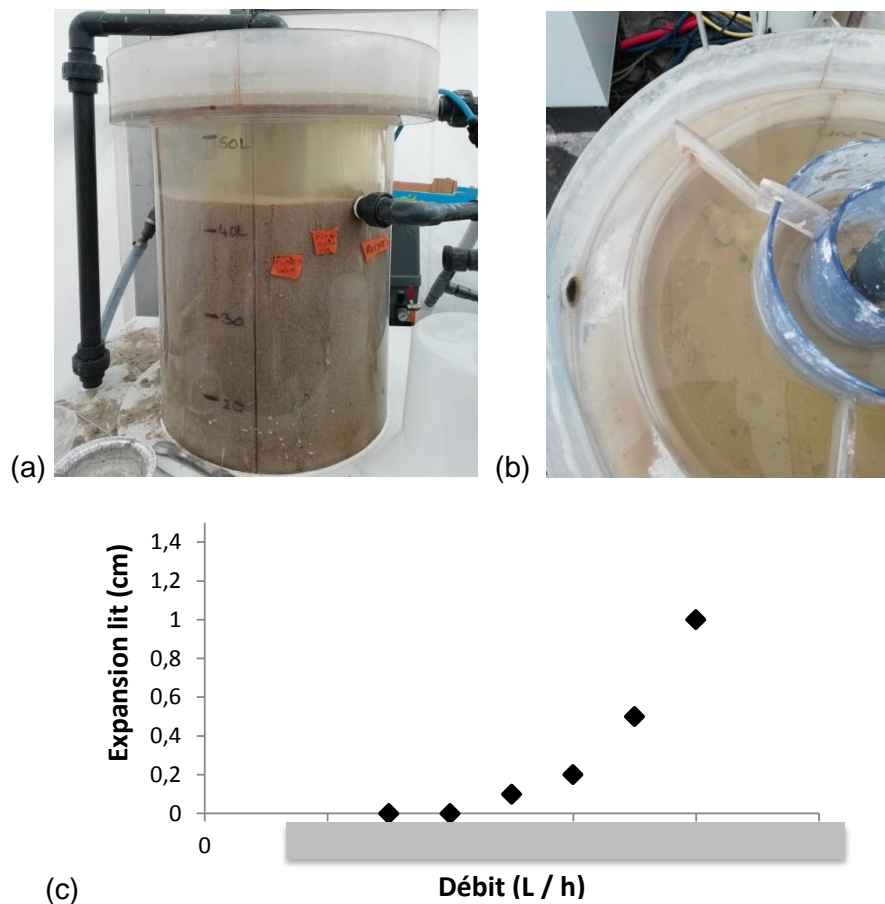


Figure 29. Essai pilote sur le Filtraphos® utilisé avec les cendres 1 tamisées : (a) et (b) photos du pilote montrant le lit homogène de cendres, (c) expansion du lit en fonction du débit.

Suite à ces résultats sur l'expansion du média, et comme expliqué dans le matériel et méthode, le débit d'alimentation a été fixé dans un premier temps à x L/h, soit temps de contact de x min et une vitesse de filtration x m/h. Ce débit n'autorise pas la fluidisation du lit afin d'assurer un abattement optimal en P-PO₄. Les résultats de cet essai sont présentés dans la Figure 30 ci-après.

Un abattement de 100 % en P-PO₄ a été mesuré pour le débit de x L/h. Des débits d'alimentation plus élevés ont été testés (x et x L/h) mais ont entraîné une baisse de l'abattement. Le **temps de contact minimal** pour les cendres permettant de respecter le critère d'abattement de 90 % est donc de **x min**.

L'essai a dû être interrompu au bout de 40h suite à un dysfonctionnement de l'airlift. Celui-ci s'est en fait progressivement bouché par la formation d'agglomérats de cendres (Figure 31). Ces agglomérats avaient été formés au fond de la cuve du Struvia® lorsque les cendres étaient mal agitées. Des dépôts ont aussi été progressivement formés au niveau de l'évacuation l'eau sale.

Ce matériel n'est clairement pas adapté au procédé Filtraphos®. Les résultats de pH et de turbidité obtenus sur l'eau prélevée en sortie de procédé ne sont pas analysés ici (voir résultats en Annexe 5).

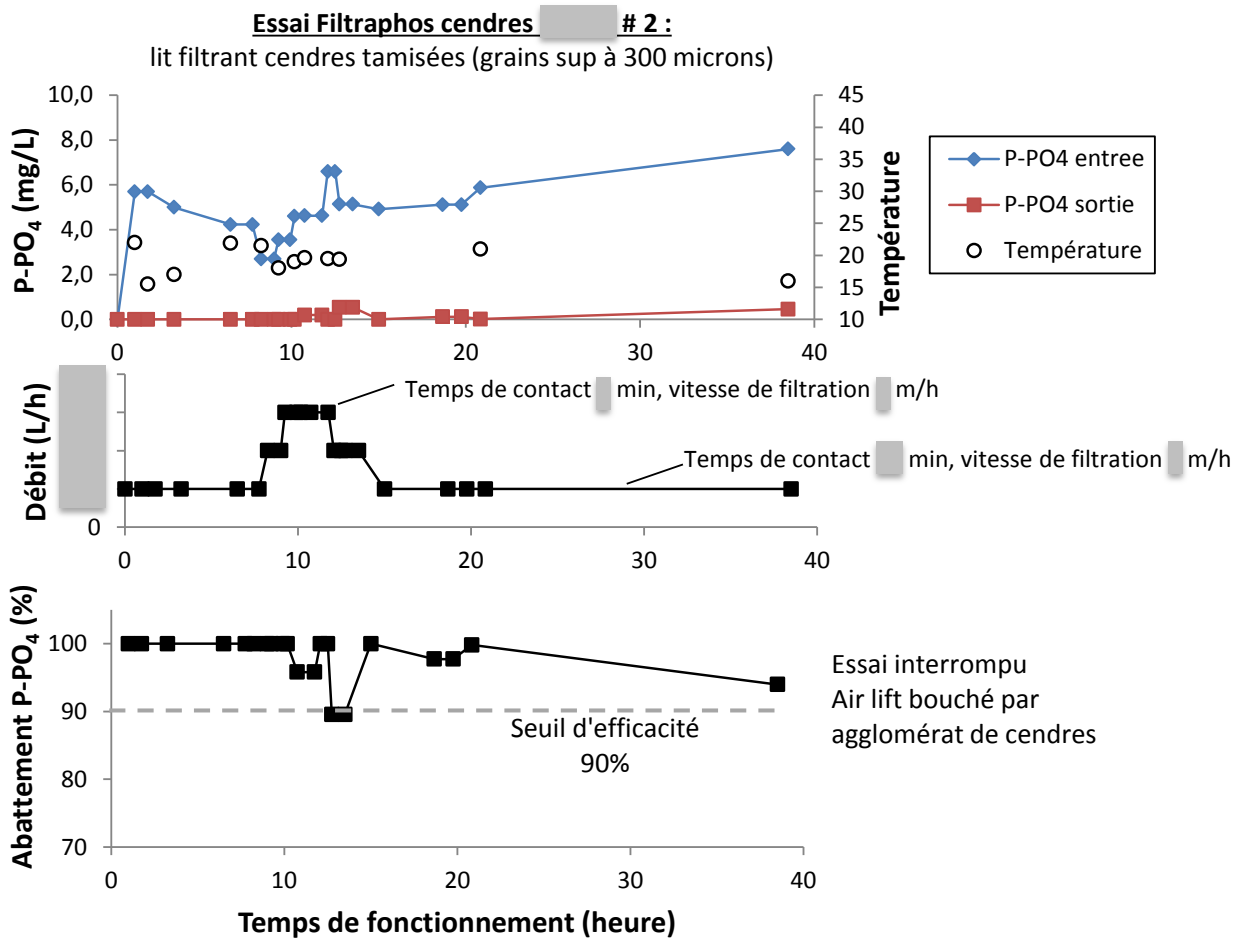


Figure 30. Performance sur l'adsorption du P-PO₄ du Filtraphos® utilisé avec les cendres 1 tamisées, essai #2 réalisé avec différents temps de contact (x à x min, soit une vitesse de filtration de x à x m/h).

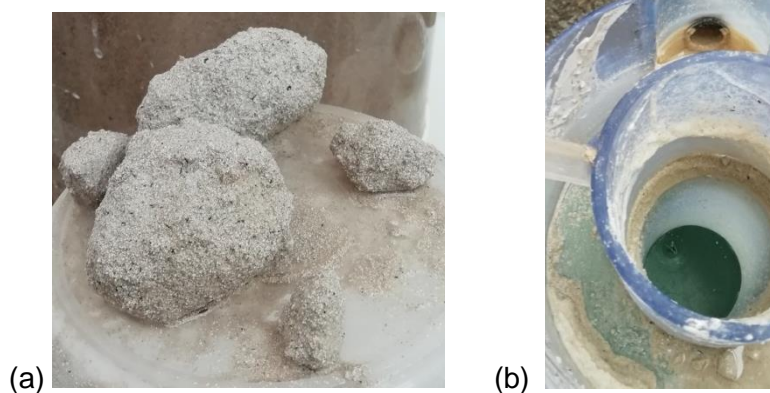


Figure 31. (a) Photo des agglomérats de cendres retrouvés dans la cuve du mini-Filtraphos® et (b) photo de l'évacuation d'eau sale bouchée par des dépôts de cendres (évacuation au niveau de la cheminée de l'airlift).

Bilan sur les tests du procédé Struvia® avec les cendres 1

► Paramètres de fonctionnement et performance en adsorption du P-PO₄

-Le temps de contact permettant de maintenir un abattement de 90 % du P-PO₄ est limité à x min. Ceci correspond à une vitesse de filtration de x m/h.

-A cette vitesse l'hydrodynamique au sein de la cuve est faible, la formation d'agglomérats de cendres a bouché l'entrée de l'airlift. Contrairement à ce qui a été fait pour le PC B, il n'est pas raisonnable d'envisager un mélange de sable et de cendres. L'objectif est ici d'utiliser un matériau de type déchet.

-Des dépôts de cendres se forment aussi au niveau de l'évacuation d'eau sale.

Ce type de cendres ne paraît donc pas adapté à une utilisation sur le procédé Filtraphos®.

4. 3. Viabilité des procédés sur des petites STEP

Deux procédés d'adsorption du P-PO4 en traitement tertiaire ont été testés pendant ce stage. Les essais réalisés ont permis des avancées significatives avec des résultats plus ou moins prometteurs selon les procédés :

-le Struvia® utilisé avec les cendres 1 apparaît comme un procédé prometteur potentiellement viable à échelle industrielle.

-l'utilisation du Filtraphos® avec les adsorbants testés ici (cendres et PC B) est plus compliqué à envisager, en particulier à cause du risque de la prise en masse de ces matériaux (formation d'agglomérats dans le lit filtrant).

⇒ Dans cette section, seule la viabilité à échelle industrielle du procédé Struvia® utilisé avec des cendres est étudiée.

On envisage ici une implantation du Struvia® sur une petite STEP de 3000 EH située en Bretagne (pour l'estimation des coûts de transport des réactifs). Sur cette station, le phosphore ne serait pas traité par déphosphatation biologique ou physico-chimique mais récupéré en traitement tertiaire par adsorption pour valorisation sous forme d'engrais.

↳ Dimensionnement du réacteur et coût en réactifs estimés à échelle industrielle

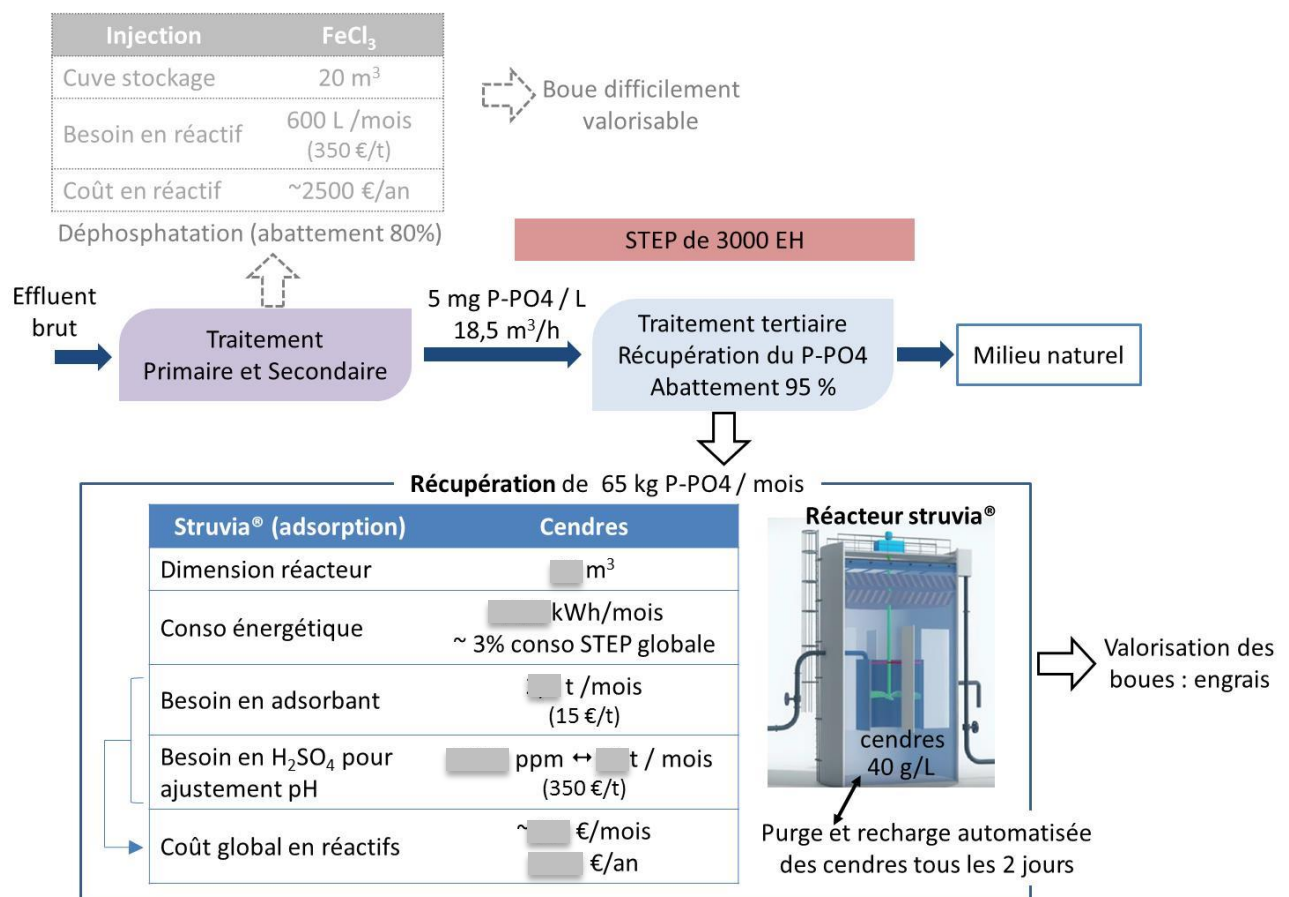


Figure 32. Conditions de mise en œuvre et coût en réactif du procédé Struvia® utilisé avec les cendres à échelle industrielle : implantation sur une STEP de 3000 EH, comparaison avec le coût d'un déphosphatation physico-chimique par ajout de chlorure ferrique (FeCl₃ produit commercial).

Les paramètres de fonctionnement estimés pour un Struvia® implanté sur une STEP de 3000 EH sont présentés sur la Figure 32 ci-avant. Le calcul des estimations présentées ici est détaillé en Annexe 6. Les principaux points à noter sont les suivants :

-Le réacteur a été dimensionné pour respecter le temps de contact de x min, déterminé pendant les essais pilotes. En utilisant une concentration du lit de boue déterminé à 40 g/L et en considérant la capacité d'adsorption estimée à 17mg/g, la masse de cendres dans le réacteur de x kg serait purgée et renouvelée tous les 2 jours. Cette purge pourra être automatisée. Le devenir des boues de cendres purgées sera à déterminer.

-Le besoin en acide a été calculé en considérant une dose d'acide moyenne de x ppm pour l'ajustement du pH à la norme de 8,5. La dose maximale de H₂SO₄ (96%) a été estimée en début de cycle de x à x ppm, sur des cendres fraîchement ajoutées dans le réacteur.

-L'essentiel du coût du procédé en réactif est en fait lié à la correction du pH par ajout d'acide (le coût des cendres étant en fait lié essentiellement au coût de transport).

-En comparaison à l'installation liée à la déphosphatation par ajout de chlorure ferrique FeCl₃, le procédé d'adsorption via le Struvia® entraîne un coût global en réactif deux fois plus élevé. Ce surcoût pourrait être en partie compensé par la valorisation des boues sous forme d'engrais. L'implantation de ce type de procédé permet la valorisation de déchets industriels et sera potentiellement soutenue par des fonds publics ou une réglementation. Le surcoût concernant la consommation énergétique du procédé est raisonnable (estimé à 3% de la consommation globale de la STEP).

⇒L'implantation du Struvia® sur une STEP de 3000 EH paraît viable techniquement. Cependant, les motivations initiales de l'utilisation des cendres étaient de valoriser des matériaux type déchets industriels. La nécessité d'utiliser de fortes quantités d'acide en sortie de réactif vient entacher la philosophie 'économie circulaire' du projet et donc sa viabilité économique.

Devant ce constat, nous avons cherché à comparer le coût global en réactif lié à l'utilisation des cendres à celui lié à l'utilisation de la chaux, composé commercial dont le mécanisme de précipitation avec le phosphore est bien connu (voir état de l'art, page 21).

↳ Viabilité des cendres en tant qu'adsorbant sur le Struvia® – comparaison à la chaux

Le procédé Struvia® utilisé avec la chaux n'est pas industrialisé. Ce procédé serait très similaire au procédé Saphira® de décarbonatation à la chaux, utilisant un réacteur du même type que le Struvia® (voir état de l'art page 19). Les paramètres de fonctionnement pour la précipitation du phosphore par la chaux ont été estimés à partir des données issues des cinétiques de décarbonatation/décantation du Saphira® (Philippe Sauvignet, expert industrialisation Veolia) :

-temps de contact de x min pour une concentration de chaux (Ca(OH)₂) de x mg/L,

-ajout d'agents flocculant : x mg/L de polymère d'amidon, x mg/L de FeCl₃ (produit commercial).

Dans ces conditions, la capacité d'adsorption de la chaux pour le P-PO4 a été évaluée à x mg/g (résultats du jar-test présentés en annexe). Le pH de sortie du procédé serait de l'ordre de 9,6 nécessitant une dose d'acide de l'ordre de x ppm. La turbidité de l'eau est très bonne, inférieure à 5 NTU. Les coûts globaux en réactifs calculés pour les deux types d'adsorbants sont comparés dans le Tableau 6 ci-après.

Tableau 6. Dimensionnement et coût en réactifs estimés pour le procédé Struvia® utilisé avec deux adsorbants : des cendres et de la chaux.

STEP 3000 EH : Adsorption de 65 kg P-PO4/mois

	Struvia®	Cendres	Chaux
Dimension réacteur		■ m ³	■ m ³
Besoin en adsorbant		■ t/mois	■ t/mois
Besoin en H ₂ SO ₄ pour ajustement pH		■ ppm ↔ ■, mois	■ ppm ↔ ■/mois
Coût global en réactifs		~ ■ € / an	~ ■ € / an

Les coûts en réactifs estimés sont donc similaires pour les deux adsorbants. Cependant la chaux est un matériau dont les mécanismes de précipitation et de décantation sont bien connus. Les conditions d'application du procédé avec la chaux à échelle industrielle seront peut-être mieux prévisibles.

⇒ Le **procédé Struvia® utilisé avec les cendres paraît viable techniquement**. Les premières estimations des coûts en réactifs lié à l'utilisation de ce déchet industriel paraît raisonnable en comparaison au procédé classique utilisant la chaux.

Afin de conclure quant à la viabilité de l'utilisation des cendres sur le procédé Struvia®, il paraît donc nécessaire de poursuivre les essais pilote pour :

- affiner l'estimation de la dose d'acide nécessaire pour l'utilisation des cendres ;
- optimiser le procédé utilisé avec les cendres vis-à-vis de la turbidité en sortie;
- préciser le devenir des cendres en sortie de procédé.

5. Conclusion

Rappel du contexte : La DTP de Veolia est un des partenaires du projet européen Phos4You dont l'objectif est de récupérer et valoriser le phosphore contenu dans les eaux usées des STEP. Veolia s'est engagé sur ce projet dans l'optimisation et l'industrialisation de deux technologies d'adsorption du phosphore sur des petites STEP en traitement tertiaire. Ce travail de stage a été réalisé dans un pôle R&D de la DTP de Veolia situé à Sens de Bretagne (Ile et Vilaine).

Rappel des objectifs : Il s'agissait de tester et d'optimiser deux procédés en développement pour la récupération du phosphore en traitement tertiaire :

Struvia® : réacteur compact d'adsorption et séparation

Filtraphos® dérivé du Filtraflo Carb® : adsorption par filtration ascendante

Résultats :

1) Les **tests en laboratoire** ont permis de tester deux types d'adsorbants potentiels :

- des cendres d'incinération de biomasse : un type de cendres a été sélectionné comme adsorbant très prometteurs avec une bonne capacité d'adsorption estimée à 17 mg P-PO₄/g adsorbant ;
- le PC B, composé commercial d'oxydes de magnésium est un potentiel adsorbant pour le procédé filtraphos de par sa granulométrie grossière, mais présente une faible capacité d'adsorption (5mg/g).

2) Les **essais pilotes** ont permis des avancées significatives sur chacun des procédés :

►Le Struvia® :

-Les paramètres de fonctionnement pour le procédé utilisé avec les cendres ont été optimisés : temps de contact de x min, concentration optimale du lit de boue dans le réacteur de 40 g/L ;

-L'effet du procédé sur la turbidité est prometteur, l'effet sur le pH est important et nécessite une correction du pH (acidification).

►Le Filtraphos® :

-L'utilisation des cendres n'est pas envisageable sur ce procédé, ce matériau a tendance à prendre en masse (formation d'agglomérats) et ne peut donc pas être utilisé comme un lit filtrant ou adsorbant homogène.

-L'utilisation du PC B paraît aussi délicate, la capacité d'adsorption est faible pour un composé commercial et ce matériau présente aussi un risque de prise en masse.

3) **Etude de la viabilité des procédés :**

-A ce stade du projet, il a été possible d'envisager les conditions de mise en œuvre du procédé Struvia® utilisé avec des cendres sur une STEP de 3000 EH.

-Le procédé paraît viable techniquement et économiquement. Son coût en réactif a été comparé à celui de la déphosphatation physico-chimique et à celui de la récupération du phosphore via la précipitation chimique avec ajout de chaux.

Prochaines étapes du projet :

Les points qui restent à approfondir en priorité sur le procédé Struvia® utilisé avec les cendres sont : affiner le coût de la correction du pH en sortie de procédé, optimiser le procédé pour améliorer la turbidité en sortie de procédé, préciser le devenir des cendres en sortie de procédé.

Liste des figures et tableaux :

Figures

Figure 1. Projet Phos4You : objectifs et pays partenaires. (Image STEP extraite d'ademe.fr, flux d'imports de phosphore tirés de www.phosphorusplatform.eu et www.nweurope.eu).	11
Figure 2. Présentation des 4 différents types procédés de récupération du phosphore des eaux usées considérés dans le projet Phos4You (www.phosphorusplatform.eu).....	12
Figure 3. Organigramme DTP ligne métier Eau.....	14
Figure 4. Concentrations et masses de phosphore potentiellement récupérable sur une STEP de 3000 EH où le phosphore n'est pas traité par déphosphatation (biologique ou physico-chimique).	16
Figure 5. Mécanismes mis en jeu dans l'adsorption du phosphore (a) la diatomite enrichi en oxydes de magnésium (figure extraite de Xia et al 2016) et (b) par le biochar enrichi en oxydes métalliques (figure extraite de Vibrant et al 2018).	19
Figure 6. Schéma de principe du procédé Struvia® et image de synthèse du réacteur industrialisé.....	21
Figure 7. Schéma de principe du Filtraflo®Carb et photo d'un réacteur à échelle industrielle, implanté dans une usine de production d'eau potable.....	22
Figure 8. Photos des jar-tests, à gauche pendant la phase en agitation, à droite après décantation.	25
Figure 9. Débits d'entrée et de sortie de la STEP de Sens-de-Bretagne sur un cycle de 24h....	26
Figure 10. Schéma de principe du Struvia® et photo du pilote utilisé pour cette étude.....	27
Figure 11. Schéma de principe du FiltraPhos® et photo du pilote utilisé pour cette étude.....	28
Figure 12. (a) granulométrie et (b) composition des cendres étudiées comme potentiels adsorbants du P-PO ₄ (analyses réalisées par un laboratoire spécialisé).....	32
Figure 13. Performance sur l'adsorption du P-PO ₄ du Struvia® utilisé avec des cendres, essai #0 réalisé avec un temps de contact d' x h, une concentration du lit de boue ~40 g/L.....	37
Figure 14. Photos du pilote mini-Struvia® en fonctionnement avec les cendres ; (a) et (b) changement de phase bien visible permettant le maintien du lit de boue dans le réacteur ; (c) dépôts de cendres observés au fond du réacteur.....	38
Figure 15. Performance sur l'adsorption du P-PO ₄ du Struvia® utilisé avec des cendres, essai #1 A et B (réplica) réalisés avec un temps de contact d'x h, une concentration du lit de boue ~40 g/L et alimentation en eau dopée à 5 mg/L de P-PO ₄ dès le début de l'essai.	39
Figure 16 : Performance sur l'adsorption du P-PO ₄ du Struvia® utilisé avec les cendres 1, essai #2 réalisé avec un temps de contact de x min, une concentration du lit de boue ~40 g/L.....	40
Figure 17 : Performance sur l'adsorption du P-PO ₄ du Struvia® utilisé avec les cendres 1, essai #3 réalisé avec un temps de contact de x min, une concentration du lit de boue ~90 g/L (boue injectée).	41

Figure 18 : Photos du réacteur du mini-Struvia avec un lit de boue de cendres 1 à 90 g/L.....	42
Figure 19 : relation MES et turbidité sur échantillons prélevés en sortie de Struvia.....	42
Figure 20. Effet du procédé Struvia® utilisé avec les cendres 1 sur la turbidité, essais #0 -#1A- #1B - #2 réalisés avec un temps de contact de x h ou x min, une concentration du lit de boue de ~40 g/L.....	43
Figure 21. Effet du procédé Struvia® utilisé avec les cendres 1 sur le pH, essais #0 -#1A-#1B-#2 réalisés avec un temps de contact de x h ou x min, une concentration du lit de boue de ~40 g/L.	44
Figure 22. Photos des agglomérats (diamètre de 3 à 10 cm) de PC B retrouvés dans la cuve du mini-Filtraphos® pendant l'essai #0.	46
Figure 23. Résultats essai pilote sur le Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable, (a) photo du pilote et (b) mesure de l'expansion du lit en fonction du débit.	46
Figure 24. Performance sur l'adsorption du P-PO4 du Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable, essai #1 réalisé avec un temps de contact de x min et une vitesse de filtration de xm/h.....	47
Figure 25. Débit et volume recirculé via l'airlift sur le Filtraphos® utilisé avec du PC B.	47
Figure 26. Effet du procédé Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable sur la turbidité et les MES en sortie, essai #1 réalisé avec un temps de contact de x min et une vitesse de filtration de x m/h.....	48
Figure 27. Effet du procédé Filtraphos® utilisé avec un mélange de PC B et de sable sur le pH en sortie, essai #1 réalisé avec un temps de contact de x min et une vitesse de filtration de x m/h.....	49
Figure 28. Essai pilote sur le Filtraphos® utilisé avec les cendres 1 en bi-couche avec du sable en fond de cuve. Photos de la surface du lit montrant l'existence de chemins préférentiels, et donc la mauvaise répartition du flux.	50
Figure 29. Essai pilote sur le Filtraphos® utilisé avec les cendres 1 tamisées : (a) et (b) photos du pilote montrant le lit homogène de cendres, (c) expansion du lit en fonction du débit.....	51
Figure 30. Performance sur l'adsorption du P-PO4 du Filtraphos® utilisé avec les cendres 1 tamisées, essai #2 réalisé avec différents temps de contact (x à x min, soit une vitesse de filtration de x à x m/h).....	52
Figure 31. (a) Photo des agglomérats de cendres retrouvés dans la cuve du mini-Filtraphos® et (b) photo de l'évacuation d'eau sale bouchée par des dépôts de cendres (évacuation au niveau de la cheminée de l'airlift).....	52
Figure 32. Conditions de mise en œuvre et coût en réactif du procédé Struvia® utilisé avec les cendres à échelle industrielle : implantation sur une STEP de 3000 EH, comparaison avec le coût d'un déphosphatation physico-chimique par ajout de chlorure ferrique (FeCl ₃ produit commercial).	55

Tableaux

Tableau 1. Performance sur le traitement du phosphore et des MES pour les filières de traitement des petites collectivités (Rapport observatoire de l'eau Seine et Marne 2011 et FNDAE n°29 2004)	16
Tableau 2. Résultats des jar-tests sur des adsorbants type déchets, un composé commercial MgO (le PC A) et un autre produit commercial (PC C).	23
Tableau 3. Résultats des jar-tests réalisés sur les trois types de cendres : dose adsorbant minimale pour atteindre 90 % d'abattement et capacité d'adsorption calculée.	32
Tableau 4. Résultats des jar-tests réalisés sur les deux types de composés commerciales MgO : dose adsorbant minimale pour atteindre 90 % d'abattement et capacité d'adsorption calculée.	34
Tableau 5. Résultats de l'analyse du pouvoir tampon de l'eau entrée et sortie, dose d'acide à ajouter pour ajuster le pH à 8,5 (logiciel de simulation de simulation de procédé, J.C. Bodin expert Veolia DTP).....	44
Tableau 6. Dimensionnement et coût en réactifs estimés pour le procédé Struvia® utilisé avec deux adsorbants : des cendres et de la chaux.	57

Liste des abréviations :

DERU : Directive Eau RésiduaireS UrbaineS

DTP : Direction Technique Performance

EH : Equivalent habitant

EPNAC : Evaluation des Procédés Nouveaux d'Assainissement des petites et moyennes Collectivités (groupe de travail national)

FNDAE : Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau

MEDDE : Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie

MES : Matière en Suspension

NTU : Nephelometric Turbidity Unit

P-PO4 : phosphore présent sous forme d'orthophosphate (PO_4^{3-})

PC : Produit commercial

Pt : Phosphore total

SDAGE : Schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux

STEP : Station d'épuration

TH : Titre hydrotimétrique

TAC : Titre Alcalimétrique Complet

Bibliographie

Cabanes F., "Dephosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

Chen J., Kong H., Wu D., Chen X., Zhang D, Sun Z. Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *Journal of Hazardous Materials*, B139, 2007, 293–300.

Cordell D. The Story of Phosphorus: Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security. Thèse de doctorat, Linköping Studies in Arts & Sciences, N° 509, Linköping , 2010.

Cordell, D., White, S.. Tracking phosphorus security: indicators of phosphorus vulnerability in the global food system. *Food Secur.* 2015, Vol 7, 337- 350.

De-Bashan L.E., Y. Bashan, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Water Res.* , 2004, vol 38, 4222–4246.

DERU, Directive 91/271/CEE du Conseil, du 21 mai 1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, journal officiel, annexe III de l'arrêté de prescriptions générales du 21/07/2015.

Drenkova-Tuhtan A., Schneider M., Franzreb M., Meyer C., Gellermann C., SEXTL G., Mandel K., Steinmetz H. Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe₃O₄/SiO₂ particles with magnetic harvesting. *Water Research*, 2017, vol 109, 77-87.

Fang C., Zhang T., Jiang R., Ohtake R., "Phosphate enhance recovery from wastewater by mechanism analysis and optimization of struvite settle ability in fluidized bed reactor", *Scientific Reports*, 2016, vol 6, 32215.

FNDAE n°29. Coordination Gaëlle Deronzier, Jean-Marc Choubert, CEMAGREF, 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. 2004, 49 p.

Hermassi M., Valderrama C., Moreno N., Font O., Querol X., Harrouch B., Cortina JL. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, vol 5, 160–169.

Kasprzyk M., Gajewska M. . Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy and closed circuit of P. *Science of the Total Env.*, 2019, vol 650, 249 -256

Kose, T.E., Kivanç, B.. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chem. Eng. J.*, 2011, vol 178, 34-39.

Leduc JF. Étude sur le comportement de l'adsorption du phosphate sur de l'hydrogel de chitosane microsphérique. Mémoire de maîtrise spécialité génie de l'environnement. Université de Sherbrooke, 2015. 68 p.

Li R., Wang JJ., Zhou B., Awasthi M., Ali A., Zhang Z., Lahori AH., Mahar A. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its

potential as phosphate-based fertilizer substitute. *Bioresource Technology*, 2016, vol 215, 209–214

Mercoiret L. pour le CEMAGREF. Qualité des eaux usées domestiques produites par les petites collectivités Application aux agglomérations d'assainissement inférieures à 2 000 Equivalent Habitants. 2010, 55 p.

Mor S., Chhoden K., Ravindra K.. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 2016, vol 129, 673-680.

Louapre M. Valorisation du phosphore dans les eaux usées de traitement tertiaire. Rapport de stage d'ingénieur de fin d'étude. ESC Rennes 2017, 18p.

Rapport observatoire de l'eau, Conseil Général de Seine et Marne. Performance des filières de traitement adaptées aux petites collectivités en Seine-et-Marne. 2011, 72 p.

Rapport groupe de travail EPNAC - MEDDE. Eléments de méthode pour la définition des niveaux de rejets du petit collectif. 2015. 53 p.

Stricker A.E., Héduit A., Garnaud S., "Phosphore des eaux usées : nouvelles données, conséquences pour l'épuration", Rapport d'application ONEMA, 2010.

Vibrant K., Kim KH., Sik Ok Y., Tsang D., Fai Tsang Y., Giri B., Singh R. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Science of the Total Environment* 2018, vol 616-617, 1242-1260.

Vonk G. Mise en route, exploitation et optimisation d'un filtre à charbon actif à lavage continu : le Filtraflo®Carb. Rapport de stage d'ingénieur de fin d'étude. ENSIC 2015, 65 p.

Xia, P., Wang, X.J., Wang, X., Song, J.K., Wang, H., Zhang, J., Zhao, J.F. Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2016, vol. 506, 220–227

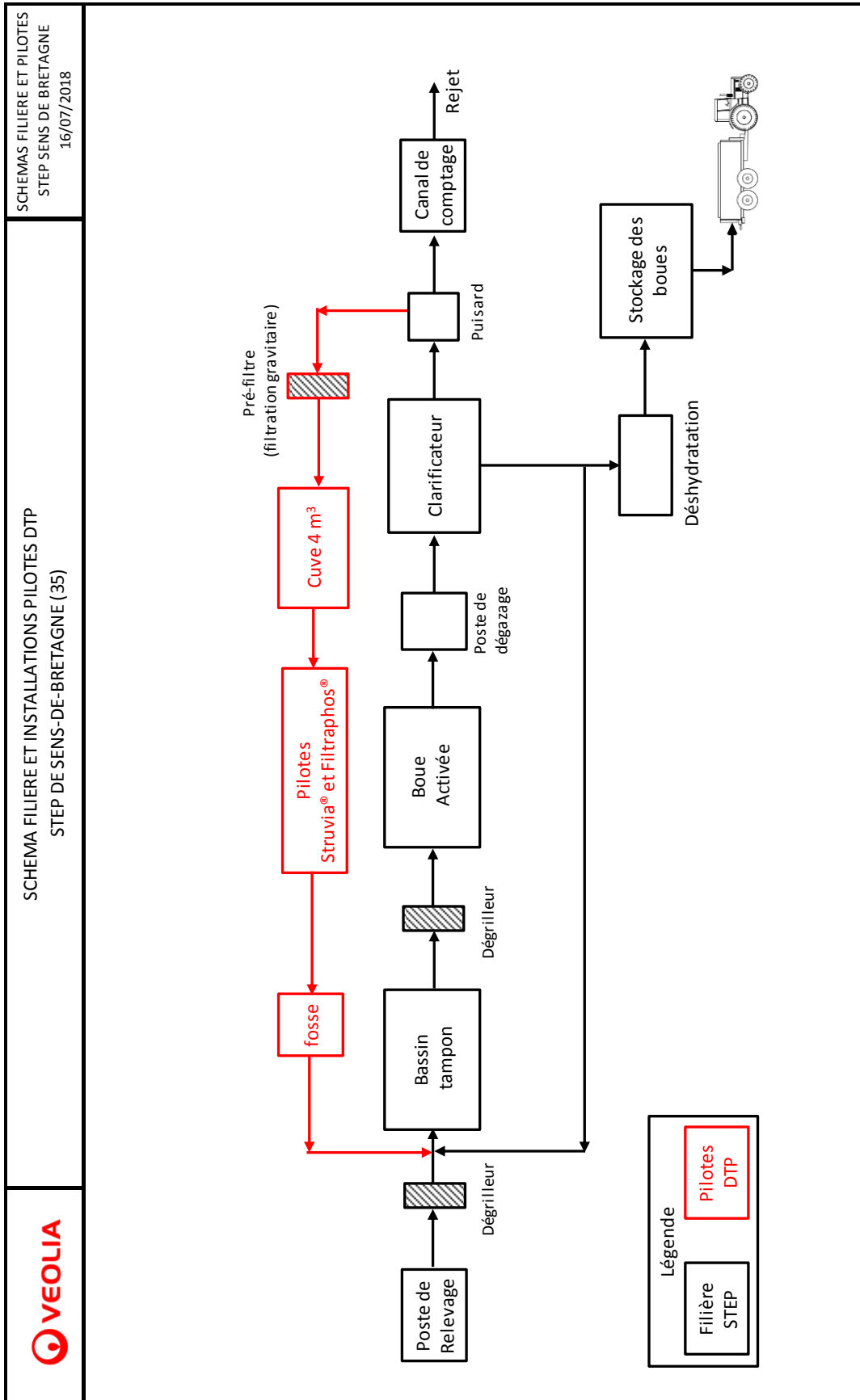
Xu, X., Gao, B., Wang, W., Yue, Q., Wang, Y., Ni, S. Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: characteristics, kinetic and column studies. *Colloids Surf., B: Biointerfaces*, 2009, vol 70 (1), 46-52.

Yeom, S.H., Jung, K.-Y. Recycling wasted scallop shell as an adsorbent for the removal of phosphate. *J. Ind. Eng. Chem.* 2009, vol 15 (1), 40-44.

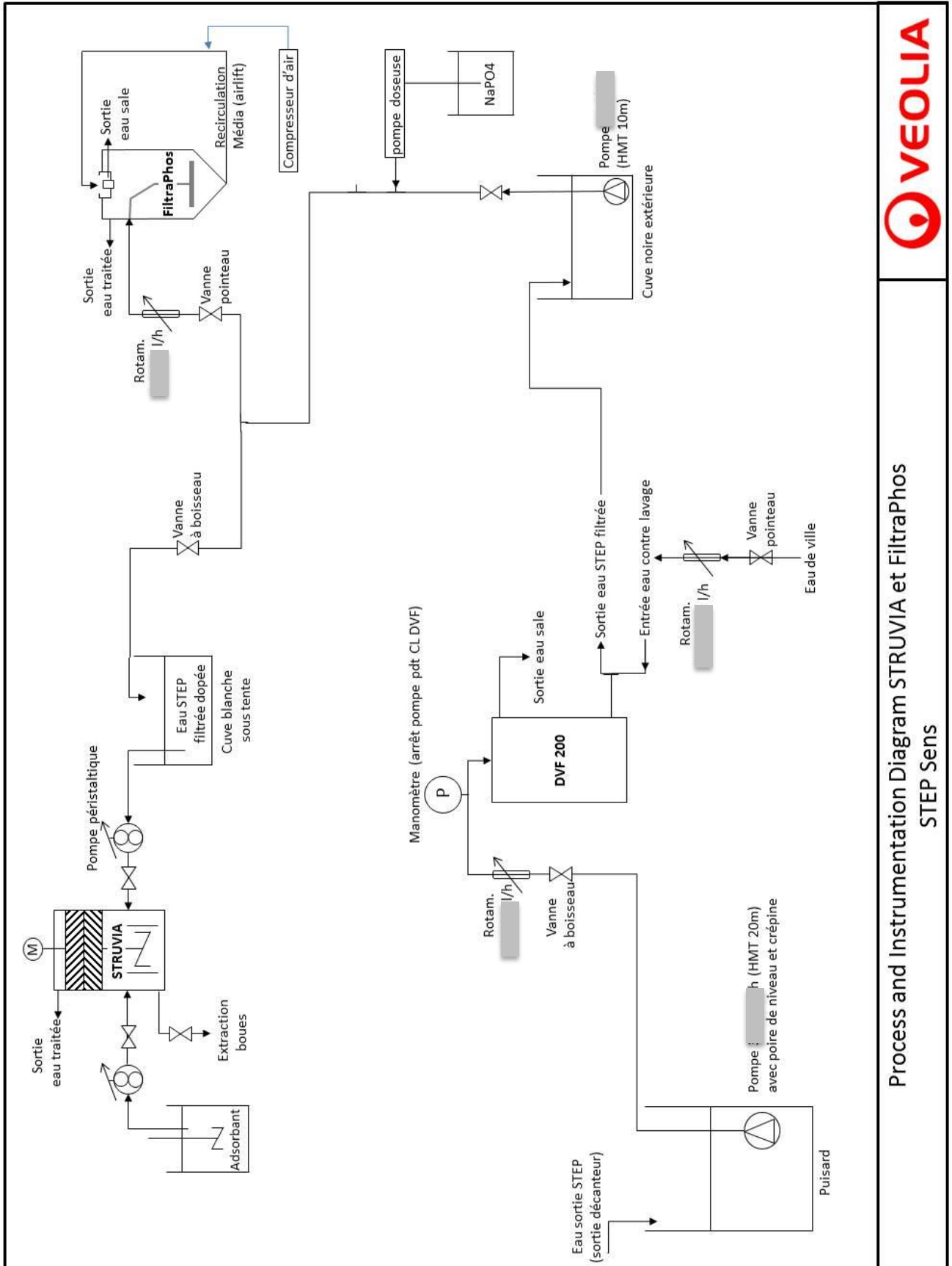
Annexes

Annexe 1 : Filière de traitement de la STEP sens de Bretagne	68
Annexe 2 : Système d'alimentation des pilotes de la STEP de Sens-de-Bretagne.	69
Annexe 3 : Détails méthodologiques – mesure de la turbidité, pH, P-PO ₄	71
Annexe 4 : Chronogramme des essais réalisés pendant ce stage.	72
Annexe 5 : Résultats des essais pilote sur le Filtraphos® avec les cendres 1, effet sur la turbidité et le pH de sortie.....	73
Annexe 6 : Détails des calculs réalisés pour évaluer la viabilité du procédé Struvia® utilisé avec les cendres pour l'adsorption du P-PO ₄ sur une STEP de 3000 EH.	74

Annexe 1 : Filière de traitement de la STEP sens de Bretagne



Annexe 2 : Système d'alimentation des pilotes de la STEP de Sens-de-Bretagne.



Process and Instrumentation Diagram STRUVIA et FiltraPhos
STEP Sens



De gauche à droite : photo du puisard duquel est pompée l'eau de sortie de décanteur de la STEP, photo du préfiltre (DVF 200®, filtre gravitaire de billes de verres), cuve de stockage extérieure

Ajustements réalisés :

- Changement de la vanne situé à l'amont du pré-filtre qui se bouchait fréquemment
- Ajustement des pompes doseuses pour doper l'eau d'alimentation à 5 mg/L de P-PO₄ pour chaque débit étudié
- Ajouts de piquage pour les prélèvements en sortie du Filtraphos® et en amont des pilotes après l'injection de la solution de dopage en NaPO₄
- Ajustement de la régulation de l'alimentation en air par le compresseur : modification vanne pour réguler plus précisément le débit et du manomètre pour réguler la pression

Annexe 3 : Détails méthodologiques – mesure de la turbidité, pH, P-PO₄

Paramètres mesurés	Matériel utilisé
Turbidité (NTU)	Turbidimètre Hach
pH et température (°C)	pH-mètre VWR
P-PO₄ (mg P/L)	Kits Hach Langer® LCK348 : P-PO ₄ de 0,5 à 5 mg P/L LCK350 : P-PO ₄ de 2 à 20 mg P /L
Spectrophotomètre	Hach Lange LT200®

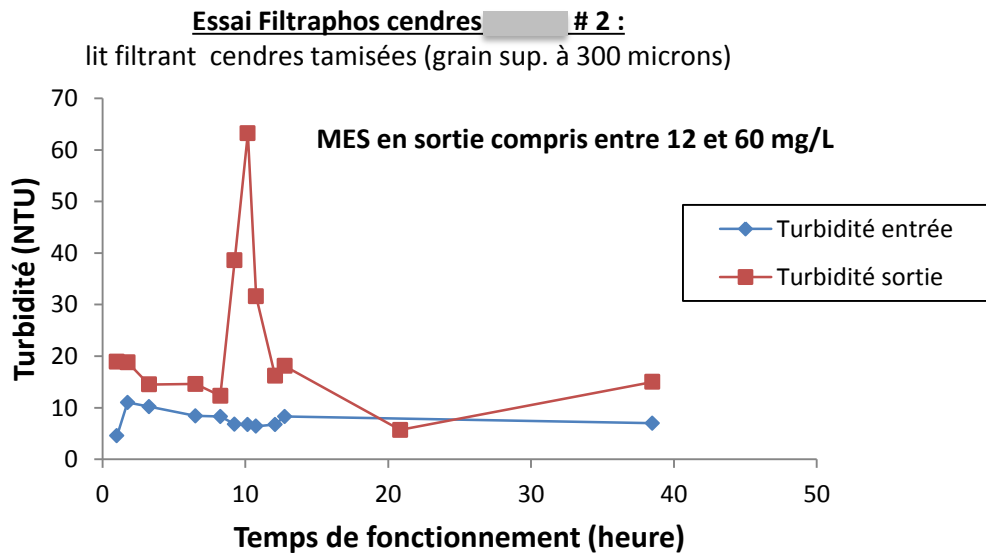
Annexe 4 : Chronogramme des essais réalisés pendant ce stage.

	Mai				Juin				Juillet				Aout				Septembre				Octobre				
	Sem. 1	Sem. 2	Sem. 3	Sem. 4	Sem. 1	Sem. 2	Sem. 3	Sem. 4	Sem. 1	Sem. 2	Sem. 3	Sem. 4	Sem. 1	Sem. 2	Sem. 3	Sem. 4	Sem. 1	Sem. 2	Sem. 3	Sem. 4	Sem. 1	Sem. 2	Sem. 3	Sem. 4	
Bibliographie																									
Jar-tests	Cendres																								
	Cendres																								
	Cendres																								
	PC B																								
Installation / mise en route pilotes																									
	PC B																								
Test sur pilote FiltraPhos	Mélange PC B et sable																								
	Cendres bi-couche (sable)																								
	Cendres tamisés																								
Test sur pilote Struvia	Cendres essai#0																								
	Cendres essai#1A																								
	Cendres essai#1B																								
	Cendres essai#2																								
Cendres essai#3																									
Analyse résultats / Rédaction																									
	Poster trophy (VERI)																								

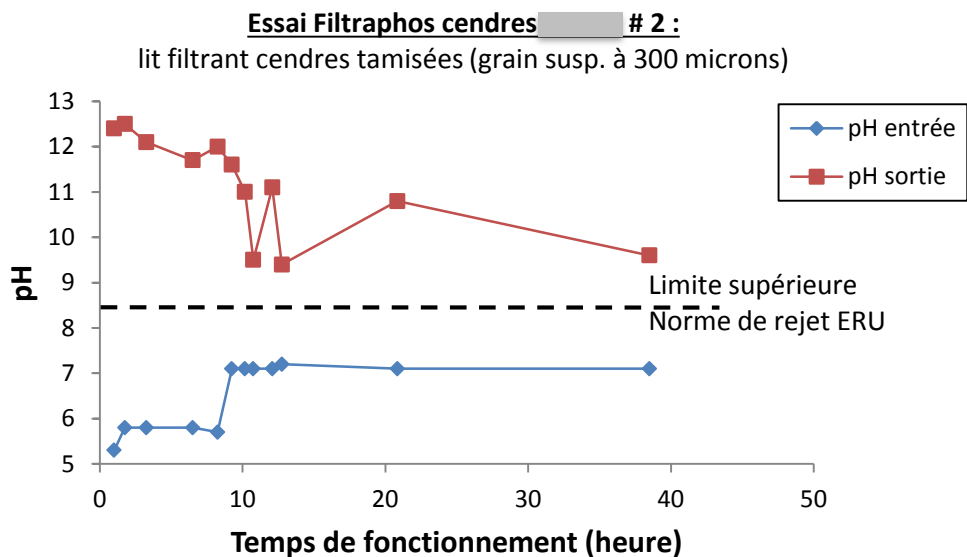
(PC B : composé d'oxydes de magnésium (MgO) utilisé pour précipiter les orthophosphates.)

Poster trophy : présentation des travaux de stage à un congrès organisé pour tous les stagiaires de VERI (Veolia Recherche et Innovation) et de la DTP de Veolia

Annexe 5 : Résultats des essais pilote sur le Filtraphos® avec les cendres 1, effet sur la turbidité et le pH de sortie



Effet du procédé Filtraphos® utilisé avec des cendres tamisés sur la turbidité de sortie, essai #2 réalisé avec différents temps de contact (x à x min, soit une vitesse de filtration de x à x m/h).



Effet du procédé Filtraphos® utilisé avec des cendres tamisés sur le pH de sortie, essai #2 réalisé avec différents temps de contact (x à x min, soit une vitesse de filtration de x à x m/h).

Annexe 6 : Détails des calculs réalisés pour évaluer la viabilité du procédé Struvia® utilisé avec les cendres pour l'adsorption du P-PO₄ sur une STEP de 3000 EH.

►Déphosphatation physico-chimique par injection de chlorure ferrique (FeCl₃)

-Cuve stockage et Besoin en réactif : Les dimensions de de la cuve de stockage et la consommation mensuelle en FeCl₃ ont été communiquées par l'exploitation de la STEP de Sens-de-Bretagne (3000 EH).

-Coût en FeCl₃ : le prix de ce réactif 350 €/t a été communiqué par le même exploitant.

►Procédé Struvia® utilisé avec les cendres 1

-Débit et quantité de phosphore (P-PO₄) à récupérer :

Paramètre	Valeur	Unité
Nombre équivalent habitant pour la STEP	3000	EH
Volume effluent /EH	150	L/j
débit sortie STEP moyen horaire	18,75	m ³ (eau) / h
Concentration en P-PO ₄ dans effluent sortie traitement secondaire	5	mg P / L
Masse P-PO ₄ à adsorber par heure (abattement 95 %)	93,75	g P/h
Masse P-PO ₄ à adsorber par mois	65	kg P/ mois
En fond bleu, les valeurs calculées		

-Dimensionnement réacteur et consommation énergétique :

Temps de contact (<i>résultat essai pilote</i>)	x	heure
Volume réacteur	x	m ³
Consommation énergétique Struvia® (pompage et agitation)	x	Wh/m ³ eau traitée
	x	Kwh/mois
Consommation énergétique STEP (filière boue activée)	x	Kwh/EH/an
	x	kWH/mois

Volume réacteur = débit sortie STEP x temps de contact

Consommation énergétique du Struvia® communiquées par P. Sauvignet, expert Veolia

Consommation énergétique moyenne annuelle STEP communiquées par un expert Veolia

-Besoin en adsorbant et conditions de mise en œuvre de la boue de cendres :

Concentration boue	40	g/L ou kg/m ³
Masse boue dans réacteur	x	Kg cendres
Capacité d'adsorption cendres en P-PO ₄ (en maintenant un abattement supérieur à 90%) (résultat essai pilote)	17	g P-PO ₄ /kg cendres
Masse P-PO ₄ adsorbable avec boue du réacteur	x	kg
Durée de cycle, entre deux purges des cendres	x	heure
Masse en adsorbant (cendres) par mois	x	t/mois

Masse boue dans le réacteur = concentration boue x volume réacteur

Masse P adsorbable avec boue du réacteur = Masse de boue dans réacteur x capacité adsorption

Durée de cycle = $\frac{\text{Masse P-PO}_4 \text{ adsorbable avec boue du réacteur}}{\text{Masse P à adsorber par heure}}$

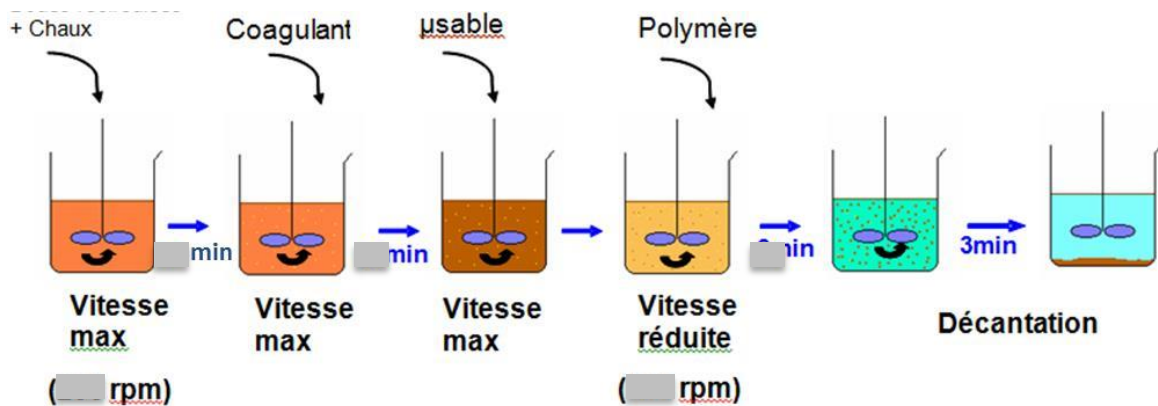
Besoin (masse) en cendres par mois = Masse P-PO₄ à adsorber par mois x capacité adsorption

-Coût en réactifs :

Réactif	prix	Sources, références
Cendres	15 €/t	Coût du transport estimé
H ₂ SO ₄ (96%)	350 €/t	Communication expert Veolia

► Procédé Struvia® utilisé avec la chaux en tant qu'adsorbant du P-PO₄

-Jar-test :



Protocole Jar test utilisé pour tester la capacité d'adsorption en P-PO₄ de la chaux :

- temps de contact de x min pour une concentration de chaux (Ca(OH)₂) de x mg/L,
- ajout coagulant : x mg/L de polymère d'amidon,
- ajout polymère d'amidon : x mg/L de FeCl₃ (produit commercial).

Résultats jar-test : adsorption du P-PO4 avec la chaux (Ca(OH)₂)

		chaux
Dosage adsorbant (mg/L)		
avant traitement	P-PO ₄ (mg/L P-PO ₄)	
	pH	7
	Turbidité (NTU)	2
après traitement	P-PO ₄ (mg/L P-PO ₄)	
	pH	9,6
	Turbidité	inf à 5 NTU
Température pdt essai (°C)		20
Abattement P-PO₄ (%)		97
Capacité d'adsorption (mg P-PO₄ /g adsorbant)		

-Dimension réacteur Struvia® utilisé avec la chaux

Temps de contact (<i>résultat essai pilote</i>)	x	min
Volume réacteur	x	m ³

Volume réacteur = débit sortie STEP x temps de contact

-Besoin en adsorbant et conditions de mise en œuvre de la boue de cendres :

Capacité d'adsorption chaux en P-PO4 (en maintenant un abattement supérieur à 90%) (<i>résultat jar test</i>)	x	g P-PO4/kg cendres
Masse en adsorbant (chaux) par mois	x	t/mois

Besoin (masse) en chaux par mois = Masse P-PO₄ à adsorber par mois x capacité adsorption

-Coût en réactifs : communication P. Sauvignet, expert Veolia

Réactif	prix
Chaux	150 €/t
Polymère amidon	2000 €/t
FeCl ₃ (produit commercial)	150 €/t
H ₂ SO ₄ (96%)	350 €/t

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Diplôme(s) Mastère Spécialisé

Spécialité Eau Potable et Assainissement

Auteur : Marie Lise DELGARD

Année 2017-2018

Titre

Récupération du phosphore des eaux usées en traitement tertiaire pour valorisation

Nombre de pages : 49 p. texte et 9 p. annexes

Nombre de références bibliographiques : 25

Structure d'accueil :

Veolia Environnement, pôle R&D de la DTP eau de Gahard (Ille-et-Vilaine, 35)
Usine d'eau potable de la Haute Chellerais et station d'épuration de Sens-de-Bretagne

Maîtres de stage :

Jean Christophe BODIN, Cédric MEBARKI et Philippe Sauvignet (Veolia DTP)

Résumé

La DTP de Veolia est un des partenaires du projet européen Phos4You dont l'objectif est de récupérer et valoriser le phosphore (P) contenu dans les eaux usées municipales. Ce travail de stage a été réalisé dans un pôle R&D de la DTP de Veolia. L'objectif était de tester et d'optimiser deux procédés en développement pour la récupération du phosphore en traitement tertiaire sur des petites stations d'épuration : le procédé Struvia® (réacteur d'adsorption-séparation) et le procédé Filtraphos® (adsorption par filtration ascendante). Les tests en laboratoire et les essais pilotes ont permis des avancées significatives sur les deux procédés.

Mots-clés

Optimisation, essais pilote, phosphore, adsorption, traitement tertiaire, eaux usées