

Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires rurales

FNDAE n° 29

Document technique



Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées

Comparaisons techniques et économiques des voies
de traitement biologique et physico-chimique

Coordination – Gaëlle Deronzier, Jean-Marc Choubert



Unité de recherche QHAN
Parc de Tourvoie
BP 44
92 163 Antony Cedex

Remerciements



L'ensemble des données exploitées dans ce document ont été obtenues par :

- une enquête réalisée par le Cemagref auprès des exploitants de stations d'épuration (régie directe ou concession) sur la base d'une liste fournie par 64 SATESE (Services d'aide technique aux exploitants de stations d'épuration)
- des échanges techniques avec l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse (AERMC) et France Assainissement (FA).

Qu'ils soient remerciés pour leurs contributions.

Madame Gaëlle Déronzier, auteur principal de ce document, ainsi que Jean-Marc Choubert qui lui succède au Cemagref, remercient pleinement l'ensemble des relecteurs pour leurs précieuses contributions : Arthur Iwema (Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse), Katia Wouters-Wasiak (France Assainissement), Alain Héduit, Philippe Duchène, Sylvie Gillot, Marie-Line Daumer (Cemagref), ainsi que le comité de lecture des documents techniques FNDAE.

Photo de couverture :

Station d'épuration de Montauban, décanteur (Éric Cotteux, oct ; 2002, Cemagref)

© Ministère de l'Agriculture et de la pêche – ISBN 2-11-092856-5 ; © Cemagref 2004 – Cemagref Éditions – ISBN 2-85362-630-X. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration en boues activées. Gaëlle Déronzier, Jean-Marc Choubert (Cemagref) – Document technique FNDAE n° 29, 2004. 1^{re} édition coordonnée par le Cemagref : conception et création graphique : Julienne Baudel ; infographie : Françoise Peyriguer. Dépôt légal : 2^e trimestre 2004 – Mise en pages : Desk, 25 boulevard de la Vannerie, 53940 Saint-Berthevin-les-Laval. Impression : Jouve, 18 rue Saint-Denis, BP 2734, 75027 Paris Cedex 01. Document disponible sous forme numérique sur le site <http://www.eau.fndae.fr>. Pour les tirages papier, les demandes sont à adresser au Cemagref, DSIC/IST, Parc de Tourvoie, BP 44, 92163 Antony Cedex. Tél. 01 40 96 62 85, fax. 01 40 96 61 64.

Introduction



L'eutrophisation des rivières, lacs et réservoirs demeure un problème majeur en Europe et en France. L'eutrophisation est, rappelons-le, un enrichissement en nutriments (composés azotés et phosphorés utilisés par les végétaux pour leur croissance) conduisant à un développement excessif d'algues et par là même à un déséquilibre de l'écosystème. Le phosphore est le facteur limitant sur lequel il est possible de jouer efficacement pour réduire l'eutrophisation continentale. En 1999, les masses de phosphates générées par l'activité humaine en Europe et en France ont représenté respectivement 548 et 106 kilotonnes par an (source rapport IEEP-1999¹). La figure 1 montre que l'activité industrielle (rejets industriels, engrais, effluents d'élevage) compte pour moitié, et que l'activité humaine (métabolisme, détergents) pour un tiers.

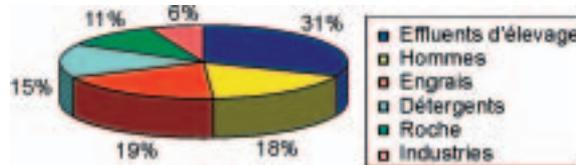


Figure 1 – Origine du phosphore en France. Source : rapport IEEP-1999.

Les conséquences de l'eutrophisation des eaux de surface sont multiples. Le développement excessif d'algues augmente la turbidité des eaux de surface, modifie leur couleur et peut être source d'odeurs nauséabondes. Il s'opère également un appauvrissement du nombre d'espèces de poissons. L'eutrophisation nuit alors à la qualité des eaux de surface ce qui limite leurs usages : production d'eau potable, loisirs (pêche, baignade, sport nautique, lâcher d'eau), activités industrielles (transport, production d'énergie électrique).

La réduction à la source des flux de phosphore véhiculés par les eaux usées ne peut conduire à une diminution suffisante des quantités rejetées au milieu naturel. En effet, le métabolisme humain ne peut être réduit ; un traitement approprié des eaux usées par une filière correctement dimensionnée et exploitée est nécessaire pour réduire les flux rejetés au milieu naturel.

* Implementation of the 1991 EU urban waste water treatment directive and its role in reducing phosphate discharges (July 1999) by Institute for European Environmental Policy, London.

Ce document technique présente, en premier lieu, les aspects réglementaires et fait le point sur l'origine et les formes du phosphore présentes dans le milieu naturel et dans les eaux usées pour lesquelles une diminution de la concentration moyenne en phosphore a pu être constatée par rapport aux valeurs déterminées il y a 20 ans et utilisées depuis.

Les aspects techniques du traitement du phosphore par boues activées, filière de traitement la plus répandue en France, sont ensuite abordés : rendement d'élimination et concentration moyenne en sortie que l'on peut attendre par voie physico-chimique et par voie biologique sont d'abord précisés ; des consignes de dimensionnement et de gestion technique sont ensuite préconisées. Des éléments techniques sont enfin proposés pour guider le choix de telle ou telle filière de traitement complémentaire aux boues activées.

Une analyse économique des deux modes de traitement du phosphore est enfin présentée. Elle met en évidence une capacité minimale d'installation au-dessus de laquelle la déphosphatation par voie combinée est économiquement la plus rentable.

Le document s'appuie sur les résultats d'une enquête menée par le Cemagref en 2002 à partir d'une liste d'installations mise à sa disposition par 64 SATESE (Service d'aide technique aux exploitants de stations d'épuration). Cette enquête a consisté en un envoi d'un questionnaire détaillé à 150 exploitants de stations d'épuration à boues activées (concession et régie) réparties sur l'ensemble du territoire français. Les 59 réponses obtenues concernent les stations d'épuration :

- de capacité comprise entre 500 et 77 000 EH dont plus de la moitié de capacité inférieure à 20 000 EH ;
- réparties sur la quasi-totalité des régions de France ;
- reliées à un réseau séparatif ou mixte et recevant des eaux usées à dominante domestique ;
- traitant le phosphore, soit par voie physico-chimique (78 %), soit par voie biologique (5 %), ou bien par voie combinant physico-chimie et biologie (17 %).





CHAPITRE 1 – LES ASPECTS RÉGLEMENTAIRES	7
Exigences nationales par application de la réglementation européenne	7
Réglementation locale par arrêté préfectorale	8
CHAPITRE 2 – LE PHOSPHORE : ORIGINE - QUANTITÉ - FORME	9
L'élément phosphore du milieu naturel	9
Le phosphore dans les eaux résiduaires	11
CHAPITRE 3 – LES PRÉCONISATIONS TECHNIQUES POUR LE TRAITEMENT DU PHOSPHORE PAR BOUES ACTIVÉES	13
Le traitement biologique du phosphore	13
Le traitement physico-chimique du phosphore	21
Le traitement par voie combinée du phosphore	29
Filières complémentaires pour accroître l'abattement en phosphore	30
CHAPITRE 4 – LES COÛTS DU TRAITEMENT DU PHOSPHORE PAR BOUES ACTIVÉES	33
Coûts de chaque filière de déphosphatation	33
Comparaison économique des deux filières	37
CONCLUSION	39
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	41

ANNEXES	43
Annexe 1 – Différents types de filières de traitement biologique du phosphore	44
Annexe 2 – Différents types de filières de traitement physico-chimique du phosphore	47
Annexe 3 – Étude économique du traitement du phosphore	48
Résumé/Abstract	49



La loi sur l'eau de 1992 et le décret n° 94-469 du 3 juin 1994 sont les textes réglementaires phares qui régissent la politique de l'assainissement en France. Ils traduisent en droit français la Directive européenne 91/271/EEC relative au traitement des eaux usées. Différents arrêtés pris au titre des articles 19 à 21 du décret n° 94-469 présentent les prescriptions techniques relatives aux ouvrages d'assainissement. Pour les ouvrages de capacité supérieure à 120 kg de DBO_5/j , il s'agit de l'arrêté du 22 décembre 1994. L'arrêté du 21 juin 1996 concerne les ouvrages de capacité inférieure à 120 kg de DBO_5/j et relevant de l'assainissement collectif.

tions, notamment celles qui sont sujettes à l'eutrophisation et dans lesquelles les rejets de phosphore, d'azote, ou de ces deux substances, doivent, s'ils sont cause de ce déséquilibre, être réduits ». Ce décret stipule également que la liste des zones sensibles soit revue au moins tous les quatre ans. En France, deux arrêtés de délimitation des zones sensibles ont été pris : l'arrêté du 23 novembre 1994 et l'arrêté du 31 août 1999. La figure 2 présente les différentes zones sensibles définies en France en 1994 et 1999 (annexe de l'arrêté du 31 août 1999).

Exigences nationales par application de la réglementation européenne

DÉFINITION DES ZONES SENSIBLES À L'EUTROPHISATION

Le décret n° 94-469 du 3 juin 1994 impose la définition de « zones sensibles aux pollu-



CONTRAINTES DE REJET

SUR LE PHOSPHORE EN ZONES SENSIBLES

Selon l'arrêté du 22 décembre 1994, une réduction systématique des charges polluantes d'origine domestique pour toutes les agglomérations dont les rejets sont supérieurs à 120 kg de DBO_5 par jour (soit 2000 EH) devra être mise en place d'ici 2005. Dans les milieux sujets à l'eutrophisation, cas des zones sensibles, des contraintes d'élimination de l'azote et du phosphore ont été énoncées en plus de celles relatives à la pollution carbonée (MES, DCO, DBO_5) pour

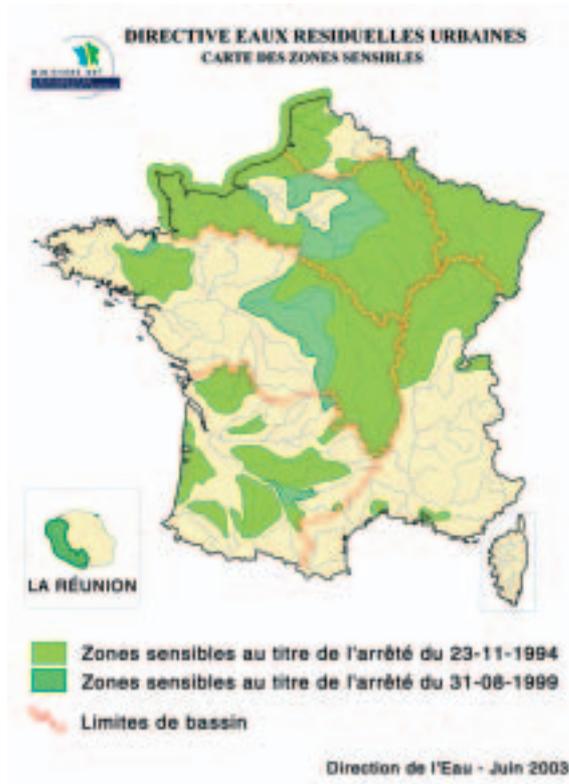


Figure 2 – Zones sensibles en France (Direction de l'Eau. Bureau des données sur l'eau, oct. 2000).

les stations d'épuration rejetant des charges supérieures à 600 kg de DBO_5 par jour. Pour le phosphore les niveaux de rejets sont présentés dans le tableau 1. Les exigences concernent des moyennes annuelles et doivent être respectées pendant un délai de sept ans à partir de la désignation de la zone sensible.

Charge brute reçue par la station d'épuration (kg de DBO_5 par jour)	Concentration maximale en moyenne annuelle	ou rendement minimum en moyenne annuelle
600 à 6000	2 mg de P/L	80 %
> 6000	1 mg de P/L	80 %

Tableau 1 – Concentrations ou rendements à respecter en zones sensibles.

Réglementation locale par arrêté préfectoral

Pour des stations d'épuration de capacité supérieure à 2000 EH, les objectifs de traitement des substances polluantes sont fixés par le préfet (décret du 3 juin 1994). En pratique, des seuils de traitement du phosphore pour les installations de 5000 EH voire même 2000 EH, situées dans des zones à risque d'eutrophisation, sont souvent exigés. L'arrêté du 21 juin 1996 précise par ailleurs que « les eaux usées ne peuvent rejoindre le milieu naturel qu'après avoir subi un traitement approprié de manière à assurer la protection des nappes d'eau ».

La pratique de déphosphatation des eaux résiduaires appliquée au plan national s'appuie, encore aujourd'hui, sur des règles antérieures aux textes des années 90, et qui visaient à la protection des milieux naturels (préservation ou restauration des usages de l'eau). Dans le bassin de la Loire, la lutte contre l'eutrophisation a par exemple été entreprise bien avant la rédaction et diffusion de la Directive européenne de 1991. Ainsi, il est courant que le niveau de rejet d'une station d'épuration de capacité inférieure à 10000 EH comprenne une contrainte sur le rendement minimum d'abattement et/ou sur la concentration maximale en phosphore que l'installation soit située ou non en zone sensible.

À titre d'exemple, l'analyse de la liste des stations d'épuration ayant un traitement spécifique du phosphore mise à notre disposition par 64 SATESE montre que l'élimination du phosphore concerne au moins :

- 52 installations de moins de 1000 EH
- 50 installations de capacité comprise entre 1000 et 2000 EH
- 161 installations de capacité comprise entre 2000 et 5000 EH
- 103 installations de capacité comprise entre 5000 et 10000 EH.



L'élément phosphore du milieu naturel

Le phosphore naturel est extrait des sols (gisements miniers) sous forme de phosphates de calcium dont l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Les gisements sont principalement exploités aux États-Unis (Floride), en Russie, en Afrique du Nord et en Océanie.

Le phosphore est purifié en chauffant le phosphate de calcium avec de la silice et du carbone. Il se présente essentiellement sous trois formes. De la forme la plus stable vers la moins stable, on distingue le phosphore noir, le phosphore rouge, le phosphore blanc.

Le phosphore blanc se transforme lentement, sous l'influence de la lumière et de la chaleur, en phosphore rouge.

Le phosphore blanc brûle à $40\text{ }^\circ\text{C}$, le rouge à $240\text{ }^\circ\text{C}$. Le phosphore blanc est un poison violent, le phosphore rouge n'est pas toxique.

Le phosphore d'origine artificielle se rencontre soit sous forme minérale (oxydes, hydrures (PH_3) , halogénures, sulfures phosphore $(\text{PF}_3, \text{PCl}_3)$, soit sous forme organique.



Seules sont décrites par la suite les formes du phosphore qui interviennent dans la problématique traitement du phosphore, à savoir les formes minérales oxydées et les formes organiques. Les utilisations et le cycle du phosphore sont ensuite présentés.

FORMES MINÉRALES OXYDÉES DU PHOSPHORE

Les phosphates sont les oxydes de phosphore les plus connus. Ce sont les sels de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 . Cet acide peut s'ioniser selon le pH en H_2PO_4^- ($\text{pK}_a = 2,1$), HPO_4^{2-} ($\text{pK}_a = 6,6$), PO_4^{3-} ($\text{pK}_a = 12,4$).

De ce fait, on distingue, par exemple, les phosphates monosodiques (NaH_2PO_4), disodiques (Na_2HPO_4) ou trisodiques (Na_3PO_4).

Les polyphosphates sont des molécules comportant au moins deux unités phosphate. Leur formule chimique est $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) est également intéressant à citer puisque les agronomes et les laboratoires d'analyse des sols expriment souvent le résultat de la mesure de phosphore dans les boues à partir de cet oxyde. Il se

forme lorsque le phosphore brûle à l'air et il réagit très violemment avec l'eau pour donner l'acide phosphorique.

FORMES ORGANIQUES DU PHOSPHORE

Le phosphore est un élément important de la vie. Il intervient dans le processus de synthèse des protéines, par sa présence dans les acides nucléiques tels l'ARN et l'ADN, et également dans le cycle de production d'énergie au sein de la cellule, par sa présence dans les molécules d'ADP et d'ATP.

Chez les animaux, et en particulier dans le corps humain, on peut noter en plus la présence du phosphore dans les os, les dents, les nerfs, etc.

UTILISATIONS DU PHOSPHORE

Les emplois du phosphore sont nombreux. Une grande quantité de phosphore naturel est brûlée puis transformée en acide orthophosphorique (cf. page 9). Les sels de cet acide ont des utilisations diverses :

- NaH_2PO_4 , est un composant des lessives avec phosphate (en mélange avec le bicarbonate de sodium) et intervient dans le traitement des eaux de chaudière pour éviter l'entartrage,
- Na_3PO_4 est un composant des produits de nettoyage des boiseries.

Le phosphore entre également dans la composition d'engrais sous forme de phosphates. Les phosphates naturels ne sont pas une source de phosphore pour les végétaux car trop peu solubles. Ils sont transformés en phosphate monocalcique, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, plus solubles.

Citons enfin la présence du phosphore (phosphore rouge) sur les frottoirs qui enflamment les allumettes.

RÔLE DU PHOSPHORE DANS L'EUTROPHISATION DES MILIEUX AQUATIQUES CONTINENTAUX

Contrairement à l'azote, le cycle du phosphore n'a pas de composante significative

atmosphérique. Il comprend une phase terrestre et marine. Le phosphore terrestre provient de l'altération du phosphore contenu dans les roches et de l'utilisation animale et végétale de celui-ci. Il est assimilé partiellement par les plantes, puis par les animaux *via* la chaîne alimentaire. Une partie est retournée au sol *via* les excréments et la matière morte organique, une autre entre dans le système des eaux continentales puis dans la mer et les océans. Là, une fraction du phosphore est utilisée par les animaux marins dans le métabolisme de leur squelette. Une autre fraction rejoint les sédiments sous la forme d'animaux morts et de particules. Beaucoup plus tard seulement, les roches sédimentaires sont ramenées en surface. À échelle humaine de temps, il est donc préférable de parler de « perte » de phosphore et non de « cycle », ce qui implique que la source de phosphore diminue et que sa récupération deviendra un jour nécessaire.

Le rôle du phosphore dans l'eutrophisation des rivières se comprend aisément si on a en mémoire le mécanisme de la photosynthèse. Il s'agit d'un processus au cours duquel le dioxyde de carbone et l'eau sont transformés en matière organique grâce à l'énergie de la lumière et en présence d'azote et de phosphore et de quelques autres éléments traces. Les plantes vertes et les algues sont capables d'effectuer la photosynthèse.

Pour ce processus, sont définis les éléments limitants, ceux dont une concentration trop faible dans le milieu empêche le phénomène de se produire.

Dans le cas de l'eutrophisation des eaux continentales, qui conduit au développement excessif d'algues, le phosphore est le seul facteur limitant (Berner *et al.*, 1996). En effet, lorsque la concentration en azote est trop faible dans les eaux, l'atmosphère se révèle une source d'azote pour certaines algues capables de fixer l'azote gazeux.

En appliquant un raisonnement identique, aux estuaires et aux zones côtières, le phosphore devrait être également le facteur limitant dans l'eutrophisation de ces milieux. Or, la situation est plus complexe. En effet, plusieurs éléments

montrent que la concentration en phosphore dans le milieu serait en excès par rapport à celle de l'azote. Premièrement, le ratio azote sur phosphore est moins élevé dans certaines rivières que celui du plancton de certains estuaires. Deuxièmement, dans les sédiments déposés, l'azote se régénère plus lentement que le phosphore. Enfin, une dénitrification (passage de l'azote sous forme de nitrate en azote gazeux grâce à des bactéries) peut diminuer la concentration en azote.

Ainsi, selon les apports d'azote et de phosphore dans les estuaires ou dans la bande côtière, le phosphore ou l'azote est le facteur limitant.

Le phosphore dans les eaux résiduaires

ORIGINE DU PHOSPHORE

L'origine du phosphore dans les eaux usées est déduite de la connaissance des sources de phosphore naturel et de son utilisation. Elle est multiple (Villebrun, 1989). Le phosphore provient :

- du métabolisme humain : un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour. Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau (Dernat *et al.*, 1994) ;
- des produits lessiviels et de nettoyage : 1 à 2 grammes de P par jour et par habitation (en diminution) ;
- des rejets industriels : les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées ;
- les rejets agricoles ou d'origine naturelle sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux usées. Les eaux de surface

peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau.

FORMES CHIMIQUES DU PHOSPHORE

Le phosphore des eaux usées, particulaire ou soluble, est essentiellement constitué :

- de phosphore inorganique (essentiellement des polyphosphates) et des orthophosphates dont une part provient de l'hydrolyse des premiers ;
- de phosphore organique : phospholipides, esters, polynucléotides, ATP, ADP, ...

Les phosphates de sodium et de potassium sont solubles dans l'eau, les phosphates monocalciques et les phosphates de magnésium le sont également, mais dans une moindre mesure. Les autres phosphates sont insolubles.

Le phosphore total est la somme du phosphore inorganique et organique.

MÉTHODES D'ANALYSES DU PHOSPHORE

La norme NF-EN 1189 « *Qualité de l'eau – Dosage du phosphore – Dosage spectrométrique à l'aide du molybdate d'ammonium* » spécifie des méthodes de dosage des orthophosphates, des polyphosphates hydrolysables, et du phosphore total.

Les polyphosphates hydrolysables sont dosés après transformation par hydrolyse par l'acide sulfurique en orthophosphates.

Le phosphore total est dosé après transformation en orthophosphates. La Norme NF EN 1189 propose deux méthodes d'extraction-minéralisation du phosphore : l'une à l'aide de persulfate, l'autre, plus énergique, à l'aide de l'acide sulfurique et nitrique. Le Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater propose une méthode d'extraction plus efficace à l'aide des acides perchlorique et nitrique. Le choix de la méthode de minéralisation se pose essentiellement pour la mesure du phosphore total des boues de stations d'épuration. Si l'extraction à l'aide du persulfate est incomplète dans les boues, celle

à l'aide des acides perchlorique et nitrique donnerait satisfaction.

Notons que d'autres méthodes de mesure du phosphore dans les boues, non normalisées, sont mises en œuvre. Elles sont généralement dérivées de mesures de phosphore dans le sol. L'extraction du phosphore consiste à calciner l'échantillon (à 550 °C) et à le soumettre à l'action d'un acide.

Les charges ou concentrations en phosphore étant parfois exprimées en PO_4^{3-} pour les eaux usées et le rejet et souvent en P_2O_5 pour les boues, précisons que 3,06 mg PO_4^{3-} et que 2,29 mg P_2O_5 sont équivalents à 1 mg de phosphore P.

CONCENTRATION MOYENNE ET QUANTITÉ REJETÉE PAR ÉQUIVALENT HABITANT (EH)

En prenant pour hypothèse de calcul qu'un équivalent habitant rejette 60 g de DBO_5 , la quantité moyenne de phosphore rejetée par un équivalent habitant (résultats enquête) est de :

➤ 3,1 g de P/EH dans le cas d'une station alimentée par un réseau séparatif ;

➤ 2,6 g de P/EH dans le cas d'une station alimentée par un réseau unitaire.

Notons que ces valeurs sont significativement inférieures au ratio de 4 gP/EH encore fréquemment utilisé actuellement. Ce ratio était justifié lorsque le phosphore était largement présent dans la composition des détergents, alors qu'aujourd'hui il a été remplacé par des adjuvants (citrate, silicate ou zéolites).

Les concentrations moyennes en phosphore total obtenues lors de l'enquête menée par le Cemagref sont de :

➤ 12,3 mg de P/l dans le cas d'une station alimentée par un réseau séparatif ;

➤ 9,6 mg de P/l dans le cas d'une station alimentée par un réseau unitaire.

Ces valeurs se situent dans la gamme des valeurs rapportées par la littérature : 10 à 20 mgP/l correspondant à l'absence d'importantes quantités d'eaux parasites. Les orthophosphates représentent 60 à 85 % du phosphore total avec une concentration d'autant plus élevée que le temps de séjour dans le réseau de collecte est important.

LES PRÉCONISATIONS TECHNIQUES POUR LE TRAITEMENT DU PHOSPHORE PAR BOUES ACTIVÉES

Les micro-organismes assurant la dégradation du carbone et de l'azote intègrent du phosphore à leur matériel cellulaire (structure membranaire, ATP et ARN). La part de phosphore éliminée simplement par cette voie représente environ 25 % de la quantité journalière à dégrader. Pour augmenter les performances d'élimination du phosphore, les installations à boues activées réalisent un transfert sous forme particulaire soit par précipitation¹ (voie physico-chimique), soit par suraccumulation² au sein de la biomasse épuratrice (voie biologique), soit par combinaison des deux processus (filrière combinée).

Dans les deux cas, le phosphore est ensuite éliminé des systèmes de traitement via le soutirage des boues. Les principes et préconisations techniques relatifs au traitement biologique, physico-chimique et combiné du phosphore sont précisés dans les paragraphes ci-après.



Le traitement biologique du phosphore

Le traitement biologique, au sens large, englobe d'une part l'assimilation du phosphore par la biomasse pour ses besoins métaboliques minimaux, et d'autre part la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques.

Par convention, on parle de traitement biologique du phosphore (au sens strict) lorsqu'il s'opère une suraccumulation du phosphore.

RÉACTIONS BIOLOGIQUES IMPLIQUANT LE PHOSPHORE

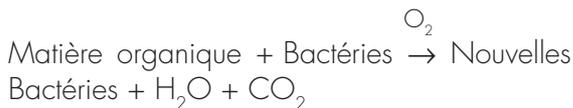
L'ASSIMILATION DU PHOSPHORE

Le phosphore, de même que l'azote, l'oxy-

1. Précipitation : intégration au floc bactérien sous forme liée ou complexée aux ions contenus dans les eaux usées (calcium, magnésium...) ou à des ions métalliques (fer, aluminium) ajoutés.

2. Suraccumulation : incorporation dans de longues chaînes de polyphosphates au sein de bactéries déphosphatantes réalisée grâce à l'alternance de phases aérobie et anaérobie.

gène et l'hydrogène est un composant essentiel de la biomasse épuratoire, bactéries et protozoaires ce qui représente de l'ordre de 1 à 2 % de la matière sèche des boues activées non déphosphatantes, exprimées en matière volatile en suspension (Comeau, 1986). La réaction d'assimilation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes en présence d'oxygène dissous peut être représentée par la réaction simplifiée suivante :



Les besoins en phosphore pour la synthèse des nouvelles bactéries sont de l'ordre de 1 % de la DBO_5 éliminée par la biomasse épuratoire. L'assimilation ne permet en aucun cas une élimination poussée du phosphore puisque le rapport P/DBO_5 est nettement plus élevé que 0,01 et se situe à 0,04 environ.

LA SURACCUMULATION DU PHOSPHORE

De nombreux travaux de recherche ont permis de comprendre le mécanisme d'élimination biologique du phosphore des eaux usées par suraccumulation des phosphates

(Comeau, 1986). Dans une boue activée classique, la teneur en phosphore organique est de l'ordre de 2 % par gramme de biomasse (exprimée en matière volatile en suspension) ; dans une boue activée déphosphatante la teneur en phosphore organique peut atteindre 8 à 10 % par gramme de biomasse.

Mécanismes du processus de suraccumulation

Dans le procédé d'élimination biologique du phosphore par boue activée la biomasse est exposée à une alternance de conditions anaérobies et aérobies (cf. figure 3).

Rappelons les définitions d'anoxie et d'anaérobie propre au domaine du traitement des eaux usées :

- l'anoxie se caractérise par l'absence d'oxygène et la présence de nitrates ;
- l'anaérobie se caractérise par l'absence d'oxygène et de nitrate.

Le processus d'élimination biologique du phosphore peut être décrit, de manière simplifiée, comme suit (cf. figure 4).

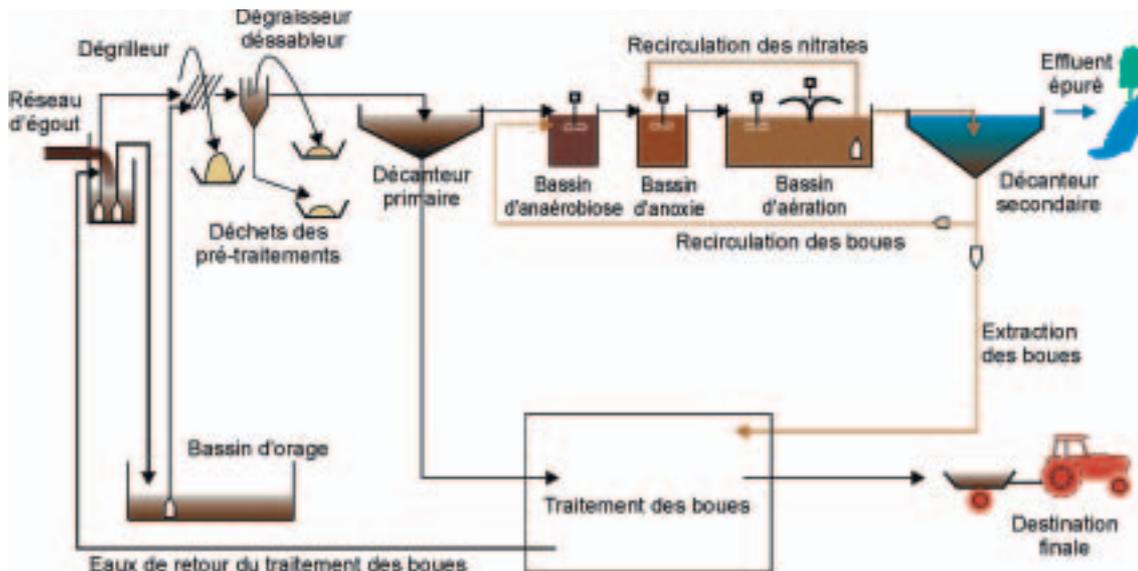


Figure 3 – Schéma général d'une station d'épuration traitant biologiquement le phosphore.

- Dans le bassin d'anaérobiose, les bactéries déphosphatantes, synthétisent un produit de réserve, les poly- β -alcanoates (PHA), à partir du substrat facilement biodégradable des eaux usées et de l'énergie libérée par l'hydrolyse intracellulaire de polyphosphates. Il en résulte un relargage de phosphate dans le milieu externe.
- Dans le bassin d'aération, les PHA et la matière organique contenus dans les eaux usées sont oxydés par les bactéries. La respiration (de l'oxygène) produit l'énergie nécessaire aux bactéries qui régénèrent leurs stocks de polyphosphates et croissent.

L'élimination biologique du phosphore est liée à une réabsorption de P plus importante que le relargage (cf. figure 5).

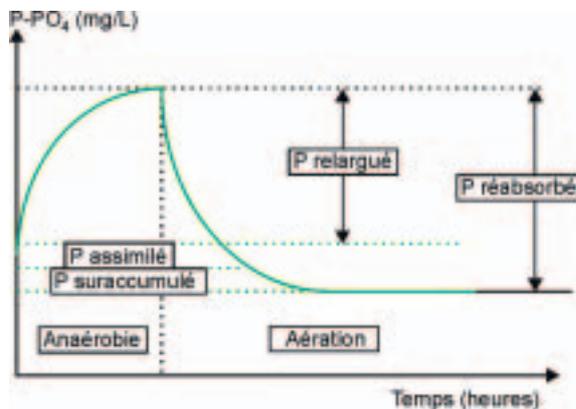


Figure 4 – Courbe de relargage et de réabsorption du phosphore.

Au cours de la phase anaérobiose, le relargage du phosphore n'est pas linéaire en fonction du temps. Trois phases peuvent être distinguées (cf. figure 4).

- Tout d'abord, un relargage rapide du phosphore est observé. La vitesse de ce processus est indépendante de la concentration en carbone facilement assimilable essentiellement les acides gras volatils.
- Ensuite, un ralentissement du relargage s'opère en raison de l'utilisation de substrats carbonés nécessitant une hydrolyse préalable.
- Enfin, un relargage lent, dû à la maintenance de la cellule. Il s'agit du relargage secondaire ou endogène. Cette troisième forme de relargage n'est pas efficace en ce sens qu'elle n'entraîne pas dans le bassin d'aération une réabsorption intensifiée du phosphore.

De manière plus précise, les paragraphes suivants présentent successivement les composés importants intervenant dans le mécanisme de traitement du phosphore par voie biologique (Comeau, 1990 ; Comeau, 1997), puis, les effets des conditions de fonctionnement imposées au sein des systèmes de traitement.

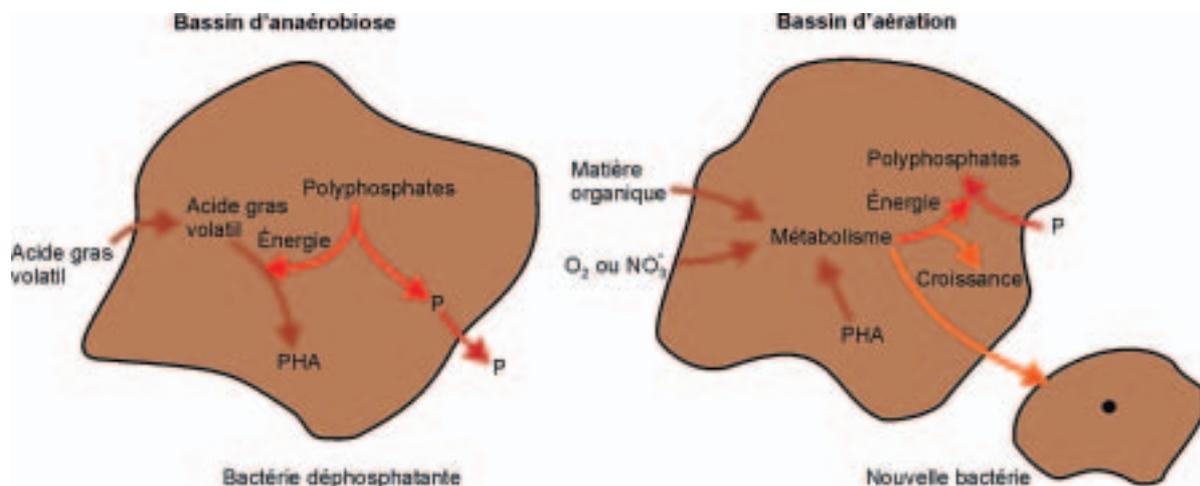


Figure 5 – Réactions biochimiques au sein d'une bactérie déphosphatante en conditions anaérobies et aérobies.

Facteurs dont dépend le processus de suraccumulation

Les bactéries déphosphatantes

Au sein de la biomasse épuratoire cohabitent quatre types de bactéries :

- les bactéries hétérotrophes aérobies strictes, assurant la dégradation du carbone ;
- les bactéries hétérotrophes aérobies facultatives, responsables en condition d'anoxie et en présence de carbone, de la dénitrification (transformation des nitrates en azote gazeux) ;
- les bactéries hétérotrophes aérobies facultatives réalisant la fermentation, réaction de transformation de la matière organique en acides gras volatils en anaérobiose ;
- les bactéries autotrophes vis-à-vis du carbone, aérobies, responsables de la nitrification (transformation de l'ammoniaque en nitrates).

Les bactéries déphosphatantes sont des bactéries aérobies strictes, obtenant l'énergie seulement à partir de l'oxygène, ou bien des bactéries aérobies facultatives, tirant l'énergie en priorité de l'oxygène, puis des nitrates en absence d'oxygène (Comeau, 1997). Dans les deux cas, les bactéries stockent les phosphates sous forme de polyphosphates, et le carbone sous forme de PHA et de glycogène. Les bactéries déphosphatantes ont été classées parmi le genre *Acinetobacter*, au cours des années 90. Des récents progrès de la microbiologie montreraient que ce genre compterait en fait moins de 10 % des bactéries déphosphatantes (Wagner *et al.*, 1994).

Les poly- β -alcanoates (PHA)

Les poly- β -alcanoates (PHA), synthétisés à partir d'acides gras volatils, sont des composés carbonés qui jouent principalement un rôle de réserve énergétique. Il s'agit de polymères comprenant des monomères à 4, 5, 6 et 7 atomes de carbone. Ils comprennent les :

- PHB : poly- β -hydroxybutyrate de formule chimique : $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COO})_n-$
- PHV : poly- β -hydroxyvalérate de formule chimique : $-(\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COO})_n-$

La DCO facilement biodégradable

La source de carbone utilisable par les bactéries déphosphatantes est la DCO facilement biodégradable. Elle est composée essentiellement d'acides gras volatils (molécule comprenant six atomes de carbone maximum) comme l'acide acétique (ou acétate de...), l'acide propionique (ou propionate de...), l'acide butyrique (ou butyrate de...). Les acides volatils présents dans les eaux usées sont généralement issus du processus de fermentation de molécules de plus grande taille.

Le glycogène

Le glycogène, dont le rôle a été mis à jour très récemment dans les mécanismes de déphosphatation biologique, intervient à trois niveaux :

- source de carbone (de même que les AGV) pour la synthèse de PHA ;
- source d'énergie dans le processus, en complément de l'énergie libérée par l'hydrolyse des polyphosphates ;
- source de pouvoir réducteur c'est-à-dire qu'il intervient dans la formation de la molécule spécialisée NADH (nicotinamide adénine dinucléotide) dont la présence est indispensable à la synthèse de PHA.

Les ions calcium, magnésium et potassium

Des cations, Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , sont relargués en phase d'anaérobiose simultanément au relargage du phosphore. Leur présence autorise une précipitation du phosphore : on parle ainsi de précipitation naturelle ou biologiquement induite. En phase d'aération, ces ions sont réabsorbés dans les cellules bactériennes en même temps que les phosphates après dissolution des précipités.

EFFICACITÉ DE LA DÉPHOSPHATATION BIOLOGIQUE : CONDITIONS OPTIMALES ET RENDEMENTS

L'efficacité de la déphosphatation biologique est principalement liée :

- à la concentration de substrats simples facilement biodégradables contenus dans les eaux usées ou pouvant être éventuellement générés en anaérobiose ;
- au rapport DBO/P (ou DCO/P) des eaux usées qui intervient au niveau du rendement d'assimilation ;
- à l'existence de conditions anaérobies et aérobies réelles dans les réacteurs concernés ;
- au respect de temps de séjour suffisants dans les réacteurs anaérobies et aérobies pour que les réactions de relargage puis de réabsorption soient complètes ;
- à l'âge des boues.

CONDITIONS INFLUENÇANT LE RENDEMENT DE DÉPHOSPHATATION PAR VOIE BIOLOGIQUE

La concentration des eaux usées en DCO facilement biodégradable

La composition de l'eau usée influence de manière prépondérante l'efficacité du processus de déphosphatation biologique. Cette influence est pratiquement aussi importante que la présence ou l'absence d'oxygène dans le milieu. L'acétate et le propionate sont les substrats de choix pour une élimination maximale de phosphore.

Afin d'assurer une déphosphatation efficace, les eaux usées doivent contenir une quantité minimale d'AGV comprise entre 25 et 100 mg/l pour chaque mg de P à éliminer.

Dans le cas d'une station d'épuration reliée à un réseau unitaire, la qualité de l'eau est variable dans le temps. En temps de pluie, la concentration d'AGV dans l'eau usée diminue et le rendement de déphosphatation également. Actuellement, il n'existe pas de critère qui permette de connaître en temps réel et de manière indirecte la quantité d'AGV contenue dans l'eau usée disponible pour la déphosphatation biologique (la mesure directe en continu des AGV n'est pas envisageable). Des ébauches de solutions sont en cours de déve-

loppement : modélisation, tests d'acidogénèse (mesure de la quantité totale d'AGV produite par une eau usée après fermentation pendant une certaine durée), critère multi-paramètres indirect permettant de relier la potentialité de l'eau à être déphosphatée à des paramètres d'entrée mesurables aisément en continu (turbidité, débit, conductivité, concentration en ammoniacale).

Dans le cas de stations d'épuration de capacité importante (hors du contexte de ce présent document), la production d'AGV peut être favorisée en installant des fermenteurs anaérobies ou des bassins de sédimentation/épaississement primaire en tête de station.

Le pH

Le pH est un facteur important régissant la déphosphatation biologique et intervient précisément au cours de la phase d'anaérobiose. Un pH bas entraîne une diminution du ratio phosphore relargué sur acétate absorbé. En effet, l'augmentation du gradient de pH, de part et d'autre de la membrane cellulaire des bactéries, nécessite une énergie supplémentaire pour le transport de l'acétate. Une partie de l'énergie induite par l'hydrolyse des polyphosphates est donc dédiée à cette tâche alors que, dans des conditions de pH optimal, elle sert au stockage de PHA. Un pH de $6,8 \pm 0,7$ constitue une gamme acceptable (Liu *et al.*, 1996).

La température

Une augmentation de la température favorise l'élimination biologique du phosphore. Trois raisons expliquent ce phénomène.

- Raison directe : augmentation des vitesses de relargage/réabsorption de phosphore, de consommation de substrat et de croissance bactérienne. Les mécanismes d'absorption et de relargage de phosphore pouvant être ralentis à faible température (8-10 °C).
- De manière indirecte :
 - augmentation substantielle de la quantité de substrats rapidement biodégradables (AGV) avec la température ;

➤ amélioration de l'efficacité des processus de nitrification/dénitrification, ayant une répercussion positive sur la déphosphatation.

L'âge des boues

Pour un âge de boues supérieur à 35 jours, la déphosphatation biologique n'est plus efficace (Ekama *et al.*, 1983). La capacité d'accumulation de phosphore de la biomasse est alors saturée et le relargage dû à l'activité endogène augmente (Wentzel, 1986). Lorsque les boues sont plus jeunes, la vitesse de réaction est plus rapide. Un âge de boues d'environ 20 jours est compatible avec un bon rendement de déphosphatation biologique.

Les métaux

Les bactéries déphosphatantes, rappelons-le, sont des bactéries aérobies strictes et aérobies facultatives dénitrifiantes. Elles sont sensibles à tout métal lourd toxique (mercure...).

Pour les processus biologiques spécifiques de la déphosphatation, il est à noter qu'une concentration supérieure à 1 mg/l de cuivre induit une inhibition certaine de l'absorption du phosphore en aération. D'autres limites connues de toxicité envers la biomasse déphosphatante sont 10 mg/L pour le cadmium et 5 mg/l pour le nickel et le zinc (Villebrun, 1989).

L'ajout des principaux réactifs de précipitation tels que le chlorure ferrique ne semble pas inhiber l'élimination biologique du phosphore (Arvin, 1985).

Présence d'oxygène et de nitrate dans la zone anaérobie

En phase d'anaérobiose, l'oxygène qui peut être apporté par les eaux usées ou par les retours de boue, réduit, voire inhibe le phénomène de relargage. Il en est de même pour les nitrates, car le sous-groupe des bactéries déphosphatantes aérobies facultatives (intervenant dans le processus de dénitrification) oxyde les acides gras à l'aide des nitrates, au lieu de les transformer en PHA (*cf.* page 16).

RENDEMENT DE DÉPHOSPHATATION BIOLOGIQUE

Si l'efficacité de la déphosphatation biologique est fortement influencée par la qualité de l'eau usée, par la présence de nitrates dans le bassin d'anaérobiose, par la température et le pH, ainsi que par la présence de certains métaux, un rendement moyen de 60 à 70 % peut raisonnablement être attendu en station d'épuration urbaine. Lorsque les eaux brutes sont diluées, soit par des eaux parasites, soit par temps de pluie sur les réseaux unitaires, le rendement de déphosphatation se situe dans la fourchette 30-50 %.

À titre d'exemple, le tableau 2 présente les rendements d'élimination de phosphore obtenus sur six stations d'épuration françaises déphosphatant biologiquement.

Stations	Capacité en EH	DCO/P	DBO/P	Rendement en %	$\frac{[P_{\text{total}}]_{\text{sortie}}}{[P-PO_4^{3-}]_{\text{entrée}}} = 10 \text{ mgP/l}$ en mgP/l
A	20000	61	24	61	≈ 4,5
B	30000	57	25	79	≈ 2,5
C	60000	65	28	62	≈ 4,5
D	–	38	22	89	≈ 1,5
E	–	55	32	72	≈ 3,5
F	–	54	20	56	≈ 5

Tableau 2 – Rendement d'élimination du phosphore sur six stations d'épuration.

À partir des résultats du tableau 2, notons que le traitement biologique du phosphore aboutit à lui seul à des concentrations en phosphore total en sortie comprises entre 1,5 et 5 mgP/l (rendements compris entre 60 et 90 %). Il ne permet généralement pas de respecter les normes de rejet telles qu'elles sont définies dans l'arrêté du 22 décembre 1994 (cf. chapitre 1). Pour les respecter, un traitement physico-chimique complémentaire est nécessaire ; les éléments de dimensionnement et de gestion sont présentés au chapitre 3.

DIMENSIONNEMENT ET GESTION DE LA FILIÈRE DE TRAITEMENT BIOLOGIQUE DU PHOSPHORE

Seule la filière de traitement biologique du phosphore communément rencontrée en France est présentée dans ce chapitre. Les autres filières sont brièvement décrites en annexe I.

La filière classique comporte un bassin d'anaérobiose en tête, un bassin d'anoxie facultatif et un bassin d'aération (cf. figure 3). L'eau usée et les boues de recirculation doivent pouvoir être dirigées soit vers le bassin d'anaérobiose, soit vers le bassin d'anoxie s'il existe, soit vers le bassin d'aération.

Rappelons que dans le cas général le traitement de l'azote (et en particulier la dénitrification) ne nécessite pas la présence du bassin d'anoxie (cf. FNDAE n° 25). En revanche, une station d'épuration en sous-charge pourvue d'un bassin d'anoxie peut réaliser une déphosphatation biologique partielle par mise à l'arrêt de la boucle de circulation des nitrates : le bassin d'anoxie (photo 1) fait alors fonction de bassin d'anaérobiose.

RECOMMANDATIONS POUR LE DIMENSIONNEMENT

La conception et le dimensionnement de la station d'épuration sont régis par deux principes :

➤ optimiser le relargage des phosphates en anaérobiose ;



Photo 1 – Station d'épuration de Montauban (E. Cotteux, oct. 2000).

➤ éviter le relargage du phosphore des boues hors du bassin d'anaérobiose (décanteur, traitement des boues).

Bassin d'anaérobiose

L'optimisation du temps de relargage ou autrement dit, l'optimisation du temps de passage dans le bassin d'anaérobiose conditionne le dimensionnement de ce dernier.

Le volume du bassin d'anaérobiose, $V_{\text{anaérobiose}}$ s'écrit :

$$V_{\text{anaérobiose}} = T * (Q_{\text{inf}} + Q_{\text{recir}}) \text{ exprimé en m}^3$$

avec Q_{inf} : débit moyen de temps sec de l'eau d'entrée en m^3/h

Q_{recir} : débit de recirculation en m^3/h

T : temps de passage en heure

Pour un taux de recirculation de 100 %, on obtient :

$$V_{\text{anaérobiose}} = 2T * Q_{\text{inf}}$$

Dans le cas où la station d'épuration est alimentée par un réseau séparatif et que les eaux usées sont normalement concentrées, un temps de contact dans le bassin d'anaérobiose de l'eau usée avec les boues de l'ordre de deux heures est suffisant.

Le volume du bassin s'écrit donc :

$$V_{\text{anaérobiose}} = 4 * \text{Volume moyen horaire de temps sec}$$

Dans des conditions défavorables (eau brute très diluée, rapport DCO/P faible, réseau unitaire drainant des eaux claires parasites par exemple), il paraît prudent d'adopter un dimensionnement plus large. On optera pour un temps de passage de trois heures.

Ainsi, au débit moyen de temps sec et pour un taux de recirculation de 100 %, le volume du bassin d'anaérobiose s'écrit :

$$V_{\text{anaérobiose}} = \delta * \text{Volume moyen horaire de temps sec}$$

Système de traitement des boues

Le dimensionnement du système de traitement des boues demeure presque identique à celui d'une station dépourvue de déphosphatation biologique car la sur-accumulation du phosphore dans les boues n'induit pas de production de boues supplémentaires significative.

Lors de l'exploitation, quelques précautions supplémentaires doivent néanmoins être prises pour éviter le relargage du phosphore au cours des phases d'épaississement et de déshydratation des boues.

- Épaississement

Les boues ne doivent pas se trouver en l'absence d'oxygène durant plus de deux heures consécutives. Cette durée peut être un peu plus longue en l'absence de carbone disponible. Ceci implique d'exclure l'épaississement par voie gravitaire (épaississeur) et de privilégier la voie mécanique : par table d'égouttage, pour les tailles de stations concernées par ce document, ou par flottation, pour les stations de capacité plus importante.

- Déshydratation

Dans le cas de stations de petite capacité, une déshydratation systématique ne s'impose pas. Les boues épaissies peuvent être stockées directement dans un silo avant d'être épanchées, sans que soit envoyé en tête de station aucun retour de surnageant.

RECOMMANDATIONS POUR L'EXPLOITATION

Une bonne exploitation doit permettre d'optimiser le relargage du phosphore dans le

bassin d'anaérobiose et sa réabsorption dans le bassin d'aération.

Dans le bassin d'anaérobiose

La maximalisation du relargage des phosphates en anaérobiose implique certaines précautions.

- La mesure du pH en anaérobiose, pour un relargage efficace compatible avec une déphosphatation (cf. page 17).

- La bonne mise en contact bactéries déphosphatantes/substrat par brassage lent durant la phase anaérobie.

- Le renvoi dans le bassin d'anaérobiose d'une quantité de boues recirculées au moins égale à la quantité d'eau usée apportée ($r = 100\%$). Cela permet de limiter l'impact de l'oxygène contenu dans l'eau usée et, par là même, de stabiliser le potentiel rédox à des valeurs basses.

- La mesure du potentiel rédox, indicateur de l'état d'oxydation du milieu, dans le bassin d'anaérobiose. Il est généralement mesuré par une électrode inerte en platine immergée dans la solution et une électrode de référence (cf. FNDAE n° 25). La mesure du potentiel rédox permet de vérifier que, dans le bassin d'anaérobiose, les réactifs oxydants, oxygène et nitrates, sont totalement exclus. La mesure du potentiel rédox est spécialement indiquée lorsque la qualité et la quantité des eaux usées varient beaucoup et de façon imprévisible dans le temps.

Dans le bassin d'aération

La maximalisation de la réabsorption des phosphates dans le bassin d'aération nécessite le respect de quelques contraintes d'exploitation.

- Les aérateurs doivent fournir une concentration en oxygène dissous de l'ordre de 1 à 2 mg/l durant les périodes d'aération.

- Maintenir un âge de boue d'environ 20 jours.

- Éviter tout relargage parasite des phosphates par une reprise homogène des boues

décantées, une recirculation suffisante, et l'interdiction de tout retour d'eau en tête de station en provenance du silo à boues.

Ces conditions de fonctionnement sont compatibles avec la réalisation d'une nitrification/dénitrification poussée. Les éléments de dimensionnement sont recommandés dans le document technique FNDAE n° 25 (2002).

Le traitement physico-chimique du phosphore

PRINCIPE

Le traitement du phosphore par voie physico-chimique consiste à « piéger » le phosphore dissous sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu au contact de cations (ions calcium, magnésium ou ferriques) apportés soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs à base de fer, d'aluminium ou de chaux (précipitation forcée).

Les principaux mécanismes intervenant sont au nombre de trois (Maurer et Boller, 1998) :

- précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques ;
- adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités ;
- floculation et co-précipitation de matière colloïdale finement dispersée.

Ces trois mécanismes ont normalement lieu simultanément, et leur action combinée est responsable des hautes performances de déphosphatation généralement atteintes dans les stations de traitement chimiques.

La séparation du phosphore particulaire de l'eau a ensuite lieu lors de la décantation (solution la plus courante), soit avec des équipements spécifiques comme la flottation ou la filtration.

RÉACTIFS UTILISÉS : COMPOSITION ET COÛT

Les réactifs utilisés pour améliorer la précipitation physico-chimique du phosphore sont constitués de fer, d'aluminium ou de calcium.

COMPOSITION DES RÉACTIFS

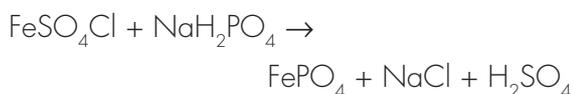
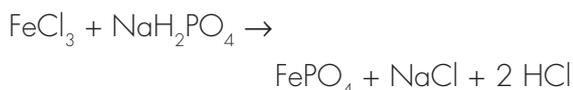
Réactifs à base de fer

Parmi les sels métalliques à base de fer, on distingue ceux associés au fer ferrique (fer III ou Fe^{3+}), et ceux associés au fer ferreux (fer II ou Fe^{2+}).

Fer ferrique (Fe^{3+})

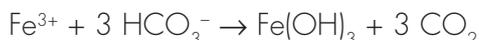
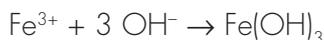
Le chlorure ferrique (FeCl_3) et le chlorosulfate ferrique (FeClSO_4 ou Clairtan) se présentent sous forme liquide. Le fer qui y est contenu représente 14 % en poids pour le chlorure ferrique, et 12,5 % pour le chlorosulfate ferrique.

Les réactions chimiques dominantes entre les ions ferriques et les phosphates sont :



La solubilité du précipité obtenu FePO_4 (strenigte) est fonction du pH. Le pH optimal se situe dans la gamme 5-6.

Les ions ferriques ajoutés précipitent en parallèle avec les ions hydroxydes et les ions carbonates de l'eau pour former des précipités d'hydroxyde de fer.



Ainsi, si en théorie, une mole de Fe est nécessaire pour précipiter une mole de P, en pratique, le rapport molaire à appliquer Fe/P est supérieur pour tenir compte de ces réactions « parasites ». Le rapport molaire dépend de la concentration en phosphore initial et du rendement d'élimination du phosphore souhaité (cf. page 24).

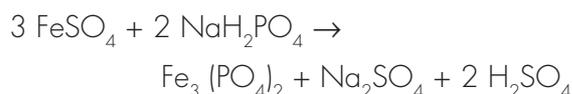
Les quantités de réactif utilisé et les quantités de précipités formés se déduisent des équations chimiques :

1 mole de Fer (= 56 g de Fer) produit : <ul style="list-style-type: none"> soit 1 mole de FePO_4 (= 151 g de FePO_4) soit 1 mole de Fe(OH)_3 (= 107 g de Fe(OH)_3). 	Ce qui peut s'écrire également : 1 g de Fer produit : <ul style="list-style-type: none"> soit $151/56 = 2,7$ g de FePO_4 soit $107/56 = 1,9$ g de Fe(OH)_3. 	Ce qui peut s'écrire aussi : 1 g de P éliminé produit $151/31 = 4,87$ g de FePO_4 .
--	--	---

Le sulfate ferreux

Le sulfate ferreux (FeSO_4) est un réactif très peu utilisé. Il est proposé, selon les distributeurs, soit sous forme liquide (le Fer représente en poids 12,5 %), soit sous forme de poudre.

Lorsque l'ajout du sulfate ferreux a lieu dans le bassin d'aération, cas de loin le plus fréquent, les ions ferreux sont oxydés en ions ferriques très rapidement. Le phosphore précipite donc avec les ions ferriques suivant la réaction présentée précédemment. Les ions ferreux restants donnent lieu à la formation du précipité $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (ou vivianite) selon la réaction suivante :



On observe également des précipitations parallèles qui induisent la formation d'hydroxydes de fer II ou III.

Le tableau 3 résume l'ensemble des caractéristiques des réactifs à base de fer.

Réactifs à base d'aluminium

L'ion aluminium utilisé pour la précipitation du phosphore est combiné avec les ions sulfates, sodium, chlorure ou hydroxyde au sein des réactifs comme le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), l'aluminate de sodium ($\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$), les polychlorures d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$), les polymères d'aluminium et les polyhydrochlorures mixtes d'aluminium et de fer.

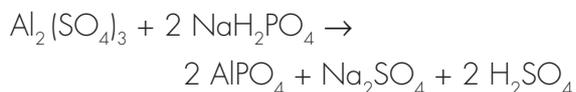
Produit	Chlorure ferrique (FeCl_3)	Chlorosulfate ferrique (FeClSO_4)	Sulfate ferreux (FeSO_4)	
Forme	Liquide	Liquide	Liquide / poudre	
% en poids de Fe dans le produit	14	12,5	12,5 (liquide)	
Masse volumique kg/L	1,4 – 1,5	1,2 – 2,0		
Précipités formés	FePO_4 Fe(OH)_3		FePO_4 Fe(OH)_3	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ Fe(OH)_3
Rapport molaire stœchiométrique Fe/P	1		1	1,5
Rapport massique stœchiométrique Fe/P	1,81		1,81	2,71
1 g de Fer utilisé produit :	2,7 g de FePO_4 ou 1,9 g de Fe(OH)_3		2,7 g de FePO_4 ou 1,9 g de Fe(OH)_3 ou 4,26 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	
1 g de P éliminé produit :	4,87 g de FePO_4			

Tableau 3 – Caractéristiques des réactifs à base de fer.

Le sulfate d'aluminium

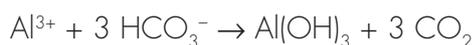
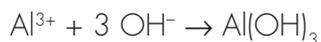
Le sulfate d'aluminium se présente sous forme liquide. L'aluminium contenu dans la solution représente, en poids, de l'ordre de 4-5 %.

La réaction chimique dominante entre les ions aluminium et les phosphates est :



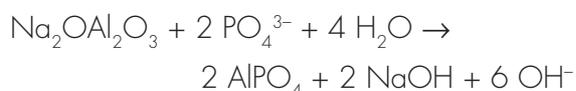
La solubilité du précipité obtenu, AlPO_4 (variscite) est fonction du pH. L'efficacité optimale du traitement chimique se situe pour des pH compris entre 5.5 et 6.5.

Les ions aluminium ajoutés précipitent en parallèle avec les ions hydroxydes et les ions carbonates de l'eau pour former des précipités d'hydroxyde d'aluminium.



L'aluminat de sodium

La réaction de précipitation des phosphates s'écrit comme suit :



Elle montre que l'utilisation de l'aluminat de sodium augmente le pH par la présence de NaOH.

On observe également des précipitations parallèles qui induisent la formation d'hydroxydes d'aluminium.

Le tableau 4 résume l'ensemble des caractéristiques des réactifs à base d'aluminium.

Réactif à base de calcium

On citera l'utilisation dans de très rares cas de la chaux seule (CaO) comme réactif de précipitation du phosphore.

L'addition de chaux dans une eau résiduaire précipite les orthophosphates principalement sous forme d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ de rapport molaire théorique Ca/P est 1,67.



La solubilité de l'hydroxyapatite diminue avec l'augmentation du pH et par conséquent l'élimination du phosphore croît avec le pH. À pH supérieur à 9,5, l'essentiel de l'hydroxyapatite est insoluble.

Produit	Sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Aluminat de sodium $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$
Forme	Liquide	Liquide
% en poids de Al dans le produit	4 – 5	7 – 9
Masse volumique en kg/L	1,2 – 1,3	1,4
Précipités formés non comptés les $\text{Al}(\text{OH})_3$	AlPO_4	AlPO_4
Rapport molaire stœchiométrique Al/P	1	1
Rapport massique stœchiométrique Al/P	0,87	0,87
1 g d'Al utilisé produit	4,52 g de AlPO_4 ou 2,89 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$	
1 g de P éliminé produit	3,94 g de AlPO_4	

Tableau 4 – Caractéristiques des réactifs à base d'aluminium.

Lors de la précipitation « naturelle » (précipitation des phosphates hors ajout de réactifs), les principaux composés phosphatés précipités se trouvent également sous forme d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, de struvite, MgNH_4PO_4 et de vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Dans le cas d'une déphosphatation par voie biologique, ces précipités se forment dans le bassin d'anaérobiose car c'est le lieu où les concentrations en ions calcium, magnésium sont les plus importantes (cf. page 16).

COÛTS DES RÉACTIFS

Les valeurs de coûts des réactifs incluant le transport présentées dans le tableau 5 résultent de l'analyse des données issues de l'enquête réalisée par le Cemagref en 2002.

Les valeurs obtenues confirment l'idée générale, que les réactifs à base de fer ont un coût, transport inclus, moindre que celui des réactifs à base d'aluminium (et cela en dépit d'une valeur unique pour ce dernier).

Le tableau 6 traduit les quantités et le coût du réactif commercial à injecter pour éliminer une tonne de phosphore en prenant un rapport molaire Fe/P de 1.

RENDEMENTS DE DÉPHOSPHATATION PHYSICO-CHIMIQUE

Le rendement d'élimination du phosphore dépend de différents facteurs. On peut citer la nature du réactif employé, le rapport molaire, le pH des boues, et la concentration initiale en phosphore.

À titre d'exemple, le tableau 7 montre l'influence du rapport molaire sur l'efficacité de l'élimination du phosphore sur une station d'épuration employant un réactif à base d'aluminium.

Le rendement d'élimination du phosphore est fortement dépendant de la concentration en phosphore des eaux usées comme en témoigne la figure 6, exprimant le rendement d'élimination du phosphore en fonction du rapport molaire $\text{Fe}/\text{P}_{\text{initial}}$ pour différentes concentra-

Type	Coût moyen du réactif	Quantité de Fe ou d'Al dans le produit	Coût moyen du Fe ou de Al	Nombre de valeurs	Écart type
FeCl_3	122 €/tonne	14 %	871 €/tonne	27	39
FeClSO_4	114 €/tonne	12,5 %	912 €/tonne	15	29
Al	183 €/tonne	9 %	2033 €/tonne	1	-

Tableau 5 – Coût des réactifs, transport compris.

	Quantité En tonnes/tonne de $\text{P}_{\text{à éliminer}}$	Coût /tonne de $\text{P}_{\text{à éliminer}}$
Réactif de Fe à 12,5 % en poids	14,4	1757
Réactif de Fe à 14 % en poids	12,9	1569

Tableau 6 – Quantité de réactifs pour éliminer une tonne de phosphore.

Rendement sur P	Ratio molaire $\text{Al}/\text{P}_{\text{à précipiter}}$	Ratio massique $\text{Al}/\text{P}_{\text{à précipiter}}$
75 %	1,4	1,2
85 %	1,7	1,5
95 %	2,3	2

Tableau 7 – Influence du rapport molaire sur le rendement d'élimination de P (d'après ASCE, 1992).